



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**RENATA RODRIGUES DA HORA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DAS PEROVSKITAS**  
**HÍBRIDAS DE AZIDA**

**FORTALEZA**

**2026**

RENATA RODRIGUES DA HORA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DAS PEROVSKITAS  
HÍBRIDAS DE AZIDA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutorado em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

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

FORTALEZA

2026

RENATA RODRIGUES DA HORA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DAS PEROVSKITAS  
HÍBRIDAS DE AZIDA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutorado em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 30/01/2026.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal  
(Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Rosivaldo Xavier da Silva (Co-orientador)  
Universidade Federal do Recôncavo Baiano (UFRB)

---

Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Bruno Souza Araujo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Daniel Linhares Militão Vasconcelos  
Universidade Estadual do Ceará

---

Prof. Dr. Ariel Nonato Almeida de Abreu  
Centro Ibérico de Investigación em Almacenamiento  
Energético (CIIAE)

Aos meus pais; aos meus afilhados Miguel, Layla e  
Giovanna; ao meu sobrinho de consideração José  
Levi e a Chicó.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais Carlos e Nilza pelo amor incondicional e apoio em prol dos meus objetivos acadêmicos. E todos os familiares mais próximos afetivamente a mim, em especial minhas tias Maria e Nilvinha e minhas primas Dinalina, Yana e Layanne, e o meu primo Rafael.

Ao meu orientador Prof. Carlos William de Araújo Paschoal pela competência, paciência que me orientou e como também pela franqueza nos pontos que precisava melhorar na minha formação.

Ao prof. Dr Rosivaldo Xavier da Silva por ter sido coorientador no meu doutorado, explanado sobre tópicos importante contidos nesta tese, e tirando algumas dúvidas que tive ao longo desse processo.

Ao Dr José Avelar Sousa da Silva pela colaboração nos trabalhos e amizade.

À Dra. Mayra Padrón pela colaboração nos trabalhos.

Ao Prof. Alejandro Pedro Ayala pela utilização dos equipamentos no seu laboratório, bem como as medidas realizadas nele.

A todos os integrantes do OpenLab, principalmente Nailson, Pedro e Cássio por serem solícitos nos momentos que precisei de ajuda.

Ao professor João e a Dr. Meirille pela realização das medidas magnética na UERN.

Ao Dr. Rodolfo pela realização das medidas magnética na UFRN.

À Rejane e Anderson pelo excelente trabalho realizado na secretária da pós-graduação.

À Gleide e Gleice pela amizade construída na época do IFSERTÃO e pelo apoio tanto na seleção como ao longo de todo o percurso do doutorado. A Juliene e Roberto, professores do colégio da polícia militar, pela confiança depositada em mim na seleção para vaga de professor de física. E também aos amigos da física da UFERSA pelo convívio nessa reta final, especialmente a Adiel, Nilton e Gislene.

À Maria Lúcia, Isis do Vale e Raphaela Lima pela amizade construída nesse período e pelo incentivo nos meus sonhos e projetos futuros.

À Laise Dias pela amizade e apoio na reta final do doutorado.

Aos meus amigos, Tawan e Maelyson, pela torcida mesmo de longe para a conclusão desta etapa.

Às minhas amigas de longa data Ângela Maria, Carol, Alexssandra e Marcela pelo apoio em diversos momentos ao longo desta caminhada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

“Persistir não é teimar – é saber a hora de parar e de respirar.” (autor anônimo)

## RESUMO

Recentemente, os compostos híbridos orgânico-inorgânicos do tipo perovskita têm despertado grande interesse devido à sua versatilidade estrutural, que permite a manifestação de diversas propriedades físicas interessantes para a aplicação em dispositivos. Esses materiais exibem uma ampla gama de funcionalidades, incluindo propriedades fotovoltaicas, ferroelétricas e multiferróicas. Nesta tese, utilizamos o método de evaporação lenta para a obtenção de três compostos híbridos do tipo perovskita,  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  (TrMAMnN<sub>3</sub>),  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  (DMAMnN<sub>3</sub>),  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$  cujas propriedades estruturais, térmicas e vibracionais foram investigadas em função da temperatura. No caso do composto  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ , analisamos detalhadamente o número de onda e a largura à meia altura (FWHM) de modos de rede e modos internos do esqueleto NC<sub>3</sub>, grupos moleculares N<sub>3</sub><sup>-</sup> e CH<sub>3</sub>. Em geral, os modos exibiram comportamento incomum durante as transições de fase, incluindo descontinuidade no número de onda dos fônons, largura de banda e mudanças não convencionais devido a variação de temperatura. Além disso, usamos calorimetria diferencial de varredura (DSC) para confirmar uma sutil transição de fase monoclinica para monoclinica ( $P2_1/c \rightarrow C2/c$ ) em torno de 330 K; e a transição de fase para estrutura trigonal ( $R\bar{3}m$ ) acima de 359 K, cuja variação de entropia associada passa a ser  $|\Delta S| \sim 22.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$  e exibe um coeficiente barocalórico (BC)  $|\delta T_t/\delta P| \sim 3,17 \text{ K kbar}^{-1}$ . Já para o DMAMnN<sub>3</sub>, foi identificada uma transição estrutural de primeira ordem da fase ortorrômbica (Cmca) para a monoclinica (P2<sub>1</sub>), com variação de entropia de  $\sim 37,2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  e coeficiente barocalórico de  $\sim 2,94 \text{ K}\cdot\text{kbar}^{-1}$ , em concordância com o método de Clausius-Clapeyron. Os espectros de refletividade de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) à temperatura ambiente identificaram fônons polares e seus coeficientes de amortecimento. Contribuições mínimas do modo DMA<sup>+</sup> foram observadas na constante dielétrica intrínseca ( $\sim 4,3$ ). Foi observada uma anomalia em  $\sim 85 \text{ K}$  indicando uma transição do estado paramagnético para o antiferromagnético (PM-AFM). Finalmente, apresentamos um novo composto através da síntese de evaporação lenta  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$ , onde através de medidas de DRX de monocristal a estrutura do material foi resolvida, mostrando que até 100 K a estrutura não apresenta transição de fase estrutural. Também foi obtido o espectro Raman à temperatura ambiente onde foi feita a atribuição dos modos.

**Palavras-chave:** perovskitas híbridas; espectroscopia Raman; coeficiente barocalórico.

## ABSTRACT

Recently, perovskite-type organic-inorganic hybrid compounds have attracted considerable interest due to their structural versatility, which allows for the manifestation of various interesting physical properties for application in devices. These materials exhibit a wide range of functionalities, including photovoltaic, ferroelectric, and multiferroic properties. In this thesis, we used the slow evaporation method to obtain three perovskite-type hybrid compounds,  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  (TrMAMnN<sub>3</sub>),  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  (DMAMnN<sub>3</sub>),  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$ , whose structural, thermal, and vibrational properties were investigated as a function of temperature. In the case of the compound  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ , we analyzed in detail the wavenumber and full-width half-height (FWHM) of lattice modes and internal modes of the NC<sub>3</sub> skeleton, N<sub>3</sub><sup>-</sup> and CH<sub>3</sub> molecular groups. In general, the modes exhibited unusual behavior during phase transitions, including discontinuity in phonon wavenumber, bandwidth, and unconventional changes due to temperature variation. Furthermore, we used differential scanning calorimetry (DSC) to confirm a subtle monoclinic-to-monoclinic phase transition ( $P2_1/c \rightarrow C2/c$ ) around 330 K; and the phase transition to trigonal structure ( $R\bar{3}m$ ) above 359 K, whose associated entropy variation becomes  $|\Delta S| \sim 22.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and exhibits a barocaloric coefficient (BC)  $|\delta T_t/\delta P| \sim 3.17 \text{ K kbar}^{-1}$ . For DMAMnN<sub>3</sub>, a first-order structural transition from the orthorhombic phase (Cmca) to the monoclinic phase (P2<sub>1</sub>) was identified, with an entropy variation of  $\sim 37.2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  and a barocaloric coefficient of  $\sim 2.94 \text{ K}\cdot\text{kbar}^{-1}$ , in agreement with the Clausius-Clapeyron method. Room-temperature Fourier transform infrared (FTIR) reflectivity spectra identified polar phonons and their damping coefficients. Minimal contributions from the DMA<sup>+</sup> mode were observed in the intrinsic dielectric constant ( $\sim 4.3$ ). An anomaly was observed at  $\sim 85 \text{ K}$ , indicating a transition from the paramagnetic to the antiferromagnetic state (PM-AFM). Finally, we present a new compound obtained through the slow evaporation synthesis  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$ , where single-crystal XRD measurements resolved the material's structure, showing that up to 100 K the structure does not exhibit a structural phase transition. A room-temperature Raman spectrum was also obtained, and mode assignment was performed.

**Keywords:** hybrid perovskites; Raman spectroscopy; barocaloric coefficient.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Desenvolvimento histórico dos sistemas de refrigeração. ....	21
Figura 2-Esquema dos diferentes tipos de efeito calórico; da esquerda para a direita: magnetocalórico, eletrocalórico, elastocalórico e barocalórico.....	22
Figura 3-Ciclo de resfriamento para refrigeração em estado sólido utilizando o efeito calórico. ....	23
Figura 4-Fluxo de calor em função da temperatura (T) em um experimento típico de DSC; a área moldada representa a variação de entalpia ( $\Delta H$ ); a histerese térmica também é indicada. (b) Mudanças na entropia ( $\Delta S_{ib}$ ) em função de temperatura (T) obtida de (a). ....	27
Figura 5-(a) Mudanças isobáricas termicamente impulsionadas na entropia no aquecimento e resfriamento para $P_1$ e $P_6$ . (b) Diferença entre a mudança de entropia em $P_1$ e $P_6$ . ....	28
Figura 6-Fluxo de calor versus pressão (p) ao aplicar ( $0 \rightarrow p$ ) e remover ( $p \rightarrow 0$ ) pressão em condição isotérmica da fase de alta temperatura (HT) para a fase de baixa temperatura (LT).....	29
Figura 7-Fluxo de calor versus pressão (p) ao aplicar ( $0 \rightarrow p$ ) e remover ( $p \rightarrow 0$ ) pressão sob diferentes condições isotérmicas para temperaturas em ordem crescente de $T_1$ a $T_5$ . ....	30
Figura 8- Refinamento Le Bail do padrão experimental de difração de raios X em pó da amostra $TrMAMnN_3$ à temperatura ambiente. ....	37
Figura 9-Estrutura da perovskita de $TrMAMnN_3$ .....	38
Figura 10- Os ligantes azida cis-EE e trans-EE na coordenação dos cátions do sítio B. 38	
Figura 11-Perspectiva vista ao longo do eixo a da estrutura cristalina da amostra de $TrMAMnN_3$ para a fase ( $P2_1/c$ ), mostrando as rotações inconventionais dos octaedros $[MnN_6]$ .....	39
Figura 12-Curva de aquecimento e resfriamento no DSC para a amostra $TrMAMnN_3$ . 41	
Figura 13-Espectros Raman de $TrMAMnN_3$ medidos à temperatura ambiente em diferentes regiões espectrais. Os círculos abertos são os dados experimentais, enquanto a linha azul é o melhor ajuste empregando lorentzianas. A inserção na figura (a) mostra um zoom da região.....	43
Figura 14-Espectros Raman de dependência de temperatura de $TrMAMnN_3$ em temperaturas de até 390 K na região de (a) $100-350\text{ cm}^{-1}$ , (b) $750-1150\text{ cm}^{-1}$ , (c)	

1280–1450 $\text{cm}^{-1}$ e (d) 2850 – 3100 $\text{cm}^{-1}$ . As linhas azuis claras indicam as temperaturas críticas das transições. ....	49
Figura 15-Dependência do número de onda (painéis superiores) e FWHM (painéis inferiores) da temperatura dos modos de rede mais representativos. As linhas verticais sólidas em vermelho indicam a barra de erro de cálculo.....	50
Figura 16-Dependência da temperatura do número de onda (painéis superiores) e FWHM (painéis inferiores) da região dos modos do esqueleto $\text{NC}_3$ .....	51
Figura 17-Dependência da temperatura do número de onda (painel direito) e FWHM (painel esquerdo) dos modos de estiramento simétrico $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ dos ligantes de ponte de azida e do modo de deformação $\delta\text{NH}$ . ....	53
Figura 18-Dependência da temperatura do número de onda (painéis superiores) e FWHM (painéis inferiores) dos modos de estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) e antissimétrico ( $\nu_{as}$ ) do grupo $\text{CH}_3$ . ....	54
Figura 19-Cristal da amostra $\text{DMAMnN}_3$ .....	57
Figura 20-Representação das estruturas cristalinas de $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ : à esquerda, fase LT ( $P2_1$ ); à direita, fase HT ( $Cmca$ ). As setas indicam anomalias nos fônons em $\sim 296$ K e $\sim 85$ K; linhas tracejadas mostram ligações $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ . ....	60
Figura 21-Fluxo de calor $dQ/ dT $ em função da temperatura obtida em experimentos realizados de aquecimento e resfriamento do composto $\text{DMAMnN}_3$ . ....	61
Figura 22-Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ . Dados FC (100 Oe, esferas vermelhas) e ZFC (esferas azuis). O insert mostra o loop de histerese a 2 e 300 K. ....	63
Figura 23 - Espectro no infravermelho da amostra $\text{DMAMnN}_3$ . Os círculos abertos representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua representa a refletividade calculada. ....	64
Figura 24— Espectros Raman de $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ medidos à temperatura ambiente em diferentes regiões espectrais. Círculos abertos representam os dados experimentais e a linha azul o melhor ajuste lorentziano. ....	69
Figura 25-Espectros Raman de $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ em função da temperatura (até 300 K), nas regiões de (a) 100–400 $\text{cm}^{-1}$ , (b) 600–1150 $\text{cm}^{-1}$ , (c) 1350–1380 $\text{cm}^{-1}$ e (d) 2800–3200 $\text{cm}^{-1}$ . A linha vermelha clara indica a temperatura crítica das transições de fase estruturais. ....	71

Figura 26-Dependência em temperatura das frequências e larguras de linha dos modos $\nu_s(\text{CNC})$ (a,b) e $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ (c,d) de $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ . As curvas sólidas seguem o modelo de Balkanski, e a fase AFM abaixo de $T_n$ está sombreada em amarelo. ....	73
Figura 27-Desvio do deslocamento Raman ( $\Delta\omega$ ) em relação ao ajuste anarmônico em função de (a,b) magnetização reduzida $(M(T)/M_0)^2$ e (c,d) temperatura para os modos $\nu_s(\text{CNC})$ e $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ , respectivamente. ....	75
Figura 28-Cristal da amostra $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$ .....	77
Figura 29-Estrutura Cristalina $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$ .....	79
Figura 30- (a) Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para $[\text{DMA}]_2\text{CoNaN}(\text{N}_3)_6$ . Dados FC (5 kOe, esferas vermelhas) e ZFC (esferas azuis); (b) Curva magnética para 10K e 300 K.....	80
Figura 31-Espectros Raman de $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$ medidos à temperatura ambiente em diferentes regiões espectrais. Os círculos abertos são os dados experimentais, enquanto a linha azul é o melhor ajuste empregando lorentzianas. ....	80
Figura 32-Espectros Raman de $[\text{DMA}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$ em função da temperatura (até 300 K), nas regiões de (a) $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ , (b) $320\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , (c) $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ , (d) $1200\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ , (e) $2000\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ e (f) $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ . ....	80
Figura 33-Dependência da temperatura do número de onda (a e b) e FWHM (c e d) dos modos $\delta(\text{CNC})$ e $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ , respectivamente. ....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros BC de alguns materiais barocalóricos presentes na quando esta tese de doutorado estava em andamento. BC, barocalórico; $T_t$ , temperatura de transição; $\Delta S$ , variação de entropia; $\Delta T$ , histerese térmica; $p$ , pressão aplicada para reversibilidade....	31
Tabela 2-A análise do grupo de fator para a fase $\alpha$ ( $P2_1/c$ ) do $\text{TrMAMnN}_3$ . Em vermelho os modos ativos no Raman e em preto os modos ativos no IR. a O número de librações é reduzido devido à linearidade do íon azida. * – falta um L (A, Ag). .....	44
Tabela 3-A análise do grupo de fatores para a fase $\beta$ ( $C2/c$ ) do $\text{TrMAMnN}_3$ . Em vermelho os modos ativos no Raman e em preto os modos ativos no IR. a O número de librações é reduzido devido à linearidade do íon azida. * – falta um L (A, Ag). .....	44
Tabela 4-A análise do grupo de fatores para a fase $\gamma$ ( $R3m$ ) do $\text{TrMAMnN}_3$ . Em vermelho os modos ativos no Raman e em preto os modos ativos no IR .....	45
Tabela 5- Os modos ativos Raman observados (em $\text{cm}^{-1}$ ) do $\text{TrMAMnN}_3$ e sua respectiva atribuição. ....	47
Tabela 6-Resumo de dados de cristal e refinamentos estruturais para $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ diferentes temperaturas. ....	58
Tabela 7-Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra $\text{DMAMnN}_3$ .....	67
Tabela 8-Atribuição dos modos para a amostra $\text{DMAMnN}_3$ , onde em preto são os modos observados por (TRZEBIATOWSKA; PTAK, 2019) e em azul os modos observados em nossas medidas.....	68
Tabela 9-Resumo de dados de cristal e refinamentos estruturais para $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$ nas temperaturas de 300K e 10K.....	78
Tabela 10-Os modos Raman (em $\text{cm}^{-1}$ ) de $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$ e a atribuição proposta de seus modos.....	84

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BC- Barocalórico

DRX- Difração de raios-X

DSC- *Differential Scanning Calorimetry*

FT-IR- *Fourier-transform infrared spectroscopy*

HP-DSC- *High-Pressure Differential Scanning Calorimetry*

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	FUNDAMENTOS.....	20
2.1	O PROBLEMA DOS SISTEMAS REFRIGERANTES.....	20
2.2	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE PARÂMETROS BAROCALÓRICOS.....	24
2.2.1	<i>Método indireto</i> .....	26
2.2.2	<i>Método quase direto</i> .....	27
2.2.3	<i>Método direto</i> .....	29
2.3	MATERIAIS BAROCALÓRICOS: ESTADO DA ARTE.....	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	33
3.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	33
3.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN DEPENDENTE DA TEMPERATURA.....	33
3.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	34
3.5	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (MAV).....	34
3.6	SISTEMAS DE MEDIDAS DE PROPRIEDADES FÍSICA (PPMS).....	34
4	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TÉRMICAS DA PEROVSKITA HÍBRIDA DE AZIDA $\text{TrMAMnN}_3$ .....	35
4.1	SÍNTESE.....	35
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA.....	35
4.3	ESTRUTURA CRISTALINA	
4.4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E PARÂMETROS BAROCALÓRICOS.....	39
4.4.1	<i>Estimação do Efeito Barocalórico</i> .....	41
4.5	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA PEROVSKITA HÍBRIDA DE AZIDA $\text{TRMAMNN}_3$ .....	41
4.5.1	<i>Espectro Raman da amostra <math>\text{TrMAMnN}_3 [(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]</math> na Temperatura Ambiente</i> .....	41
4.5.2	<i>Espectro Raman em função da temperatura</i> .....	48
4.6	CONCLUSÃO.....	54
5	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TÉRMICAS DA PEROVSKITA HÍBRIDA DE AZIDA $\text{DMAMnN}_3$ .....	56
5.1	SÍNTESE.....	56

5.2	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA.....	56
5.3	ESTRUTURA CRISTALINA.....	57
5.4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E PARÂMETROS BAROCALÓRICOS.....	59
5.4.1	<i>Estimação do Efeito Barocalórico via Equação de Clausius-Clapeyron.....</i>	60
5.5	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	
5.6	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DA PEROVSKITA DE AZIDA HÍBRIDA DMAMNN3.....	62
5.6.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho.....</i>	62
5.6.2	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	65
5.6.3	<i>Espectros Raman dependentes da temperatura.....</i>	69
5.7	CONCLUSÃO.....	75
6	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA HÍBRIDA DE AZIDA DMA <sub>2</sub> CoNaN <sub>6</sub> .....	77
6.1	SÍNTESE.....	77
6.2	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA.....	77
6.3	ESTRUTURA CRISTALINA.....	78
6.4	MEDIDAS MAGNÉTICAS.....	79
6.5	PROPRIEDADES VIBRACIONAIS.....	80
6.5.1	<i>Raman na temperatura ambiente.....</i>	80
6.5.2	<i>Espectros Raman dependentes da temperatura.....</i>	83
7	CONCLUSÃO GERAL.....	86
	REFERÊNCIAS.....	88

## 1 INTRODUÇÃO

As chamadas perovskitas híbridas (HOIPs) se caracterizam por apresentar componentes orgânicos e inorgânicos na fórmula química geral da estrutura perovskita  $ABX_3$ , o que possibilita que várias famílias de perovskitas híbridas sejam formadas, como por exemplo as de haletos, azidas, cianetos, formiatos, dicianamidas e borohidretos (PTAK *et al.*, 2021). A combinação de íons metálicos e moleculares fornece uma variedade de novas estruturas com flexibilidade e dimensionalmente ajustáveis baseadas em ligações intermoleculares suaves. Portanto, essas perovskitas híbridas são suscetíveis a apresentarem transição de fase estrutural. Por isso esses materiais exibem propriedades físicas interessantes (Ptak *et al.*, 2021; You *et al.*, 2017), tais como fotovoltaica (Gómez-Aguirre *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2022), ferroelétrica (Li *et al.*, 2025; Zhang; Xiong, 2012), multiferroicas (Bermúdez-García *et al.*, 2017) e barocalóricas (Moya; Kar-Narayan; Mathur, 2014; Silva *et al.*, 2020).

Recentemente, as perovskitas híbridas de azida (uma subclasse de HOIPs onde o sítio X é ocupado pelo íon  $N_3^-$ ) provocaram o interesse no estudo de suas propriedades visto que os ligantes de azida possuem modo de coordenação do tipo cis-EE ou trans-EE, e isto possibilita uma maior flexibilidade na rede da estrutura, permitindo que a inclinação do octaedro  $BX_6$  não corresponda a das perovskitas convencionais  $ABO_3$ . Além disso, a azida pode ser usada como blocos de construção para formar interações de ponte de hidrogênio, e atenuar a temperatura crítica da transição de fase estrutural (Bermúdez-García *et al.*, 2017; You *et al.*, 2017).

Uma outra característica nessas perovskitas híbridas que chama a atenção é o fato de que esses materiais apresentam extensas transições de fase de primeira ordem perto da temperatura ambiente com significativas variações de entropia (Silva *et al.*, 2020, 2023) o que é uma característica importantíssima para os materiais conhecidos como barocalóricos, ou seja, materiais com uma grande mudança térmica mediante aplicação de pressão (Bermúdez-García *et al.*, 2017; Salgado-Beceiro *et al.*, 2020b). Esse tipo de material é de grande importância na refrigeração de estado sólido.

Em um trabalho recente com a perovskita  $[(CH_3)_4N][Cd(N_3)_3]$  foi observada uma alta variação de entropia associada às transições de fase,  $|\Delta S| \sim 62,09 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  com uma previsão de coeficiente barcalórico (BC) de  $(\delta T_t / \delta P) \sim 12,39 \text{ K kbar}^{-1}$  (Silva *et al.*, 2020). Outro estudo recente com o composto  $[(CH_3)_4N][Mn(N_3)_3]$  (TMAMnN<sub>3</sub>) (Salgado-

Beceiro *et al.*, 2020b) também foi observado um coeficiente barocalórico (BC) reversível, exibindo um valor de 12 K kbar<sup>-1</sup>.

Por isso, são importantes mais estudos para compreender e prever completamente as transições de fase estruturais do estado sólido induzidas por estímulos externos que produzem efeitos calóricos nestes materiais (Moya; Kar-Narayan; Mathur, 2014). Nessa busca, vários trabalhos recentes empregaram técnicas de espectroscopia de vibração para promover uma melhor compreensão dos mecanismos de transição de fase em perovskitas híbridas (Ptak *et al.*, 2021). No entanto, estudos espectroscópicos de transições de fase em compostos do tipo perovskita com ponte de azida ainda são escassos e principalmente comparados com perovskitas de formiato [AmH<sup>+</sup>]B(HCOO)<sub>3</sub>.

Em um dos primeiros trabalhos sobre a perovskita de azida, Zhao e colaboradores (Zhao *et al.*, 2013b) estudaram uma série de compostos desse tipo perovskita de azida [(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4-n</sub>][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (n=1-4), onde no sítio A o cátion é o grupo de aminas MA, DMA, TrMA, e TMA. Neste trabalho os autores observaram que as temperaturas de transições de fase estruturais dependem do cátion no sítio A, bem como o fato do acoplamento magnético Mn–N<sub>3</sub>–Mn ser de longo alcance, ocasionando o surgimento da biestabilidade magnética induzida por transições de fase estruturais (Silva *et al.*, 2023; Zhao *et al.*, 2013b). Também, os autores relataram um acoplamento spin-fônon em 78 K para a amostra de DMAMnN<sub>3</sub>. Há pouco tempo, um estudo sobre as perovskita de azida DMAMnN<sub>3</sub> e TMAMnN<sub>3</sub> (Trzebiatowska; Ptak, 2019) buscou compreender através das técnicas de espectroscopia Raman e IR os mecanismos de transição de fase relacionada à quebra de simetria para esses compostos. Os autores observaram que o processo ordem-desordem é dominante em ambos os cristais com a mudança da temperatura, no entanto eles não conseguiram confirmar a força dirigida que provoca as mudanças no espectros Raman e IR após o aumento da temperatura.

O presente trabalho, tem como objetivo detalhar os mecanismos de transição de fase utilizando a espectroscopia Raman dependente da temperatura para os compostos de azida [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (DMAMnN<sub>3</sub>) e [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]<sub>2</sub>[CoNa(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]. Além disso, utilizamos a espectroscopia no IR para avaliar com mais clareza a frequência dos modos ativos no IR na região do infravermelho através das medidas por refletividade a temperatura ambiente e, dessa forma, avaliar a contribuição dos fônons para constante dielétrica e a dinâmica do cátion A na transição estrutural para a mostra [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (DMAMnN<sub>3</sub>). Como também a partir dos dados DSC calcular a variação de entropia isobárica associada à sua transição de fase de

primeira ordem, e fazendo uso do método de Clausius-Clapeyron, estimou-se seu coeficiente barocalórico  $|\delta T_t/\delta P|$ , comparando os resultados obtidos com aqueles exibidos por perovskitas semelhantes.

## **2 FUNDAMENTOS**

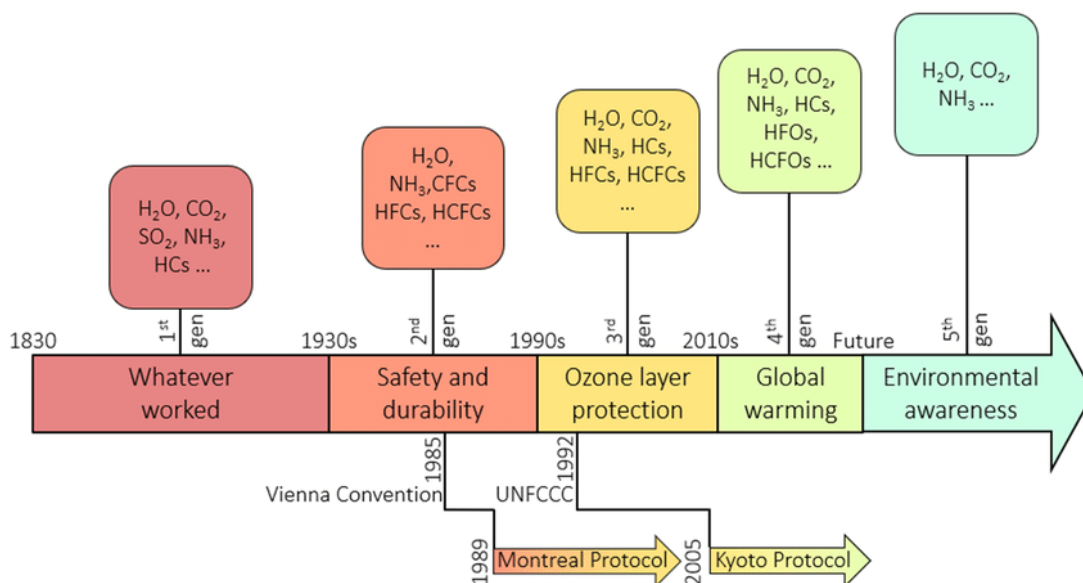
### **2.1 O Problema dos sistemas refrigerantes**

Atualmente, os sistemas de refrigeração representam mais de 20% do consumo mundial de energia, segundo a Agência Europeia de Energia (EU, 2014). Essas tecnologias estão presentes em diversos setores, tanto domésticos quanto industriais, como a refrigeração de bebidas, alimentos, medicamentos, ar-condicionado, veículos, dispositivos eletrônicos, entre outros. Com o aquecimento global, esse consumo tende a crescer e pode até triplicar até 2050 (EU, 2014).

Os primeiros estudos sobre refrigeração ocorreram entre os séculos XVII e XVIII, mas foi em 1805 que o primeiro sistema de refrigeração foi proposto por Oliver Evans c. Essa proposta serviu de base para o desenvolvimento dos sistemas de refrigeração por compressão de vapor, patenteados em 1834, que operam por meio de ciclos de compressão e expansão de gases sob pressões baixas e de fácil alcance. No entanto, os compostos utilizados nessa época eram extremamente perigosos para uso doméstico (Evans, 1805).

A segunda geração de sistemas de refrigeração surgiu entre as décadas de 1930 e 1990, quando os produtos químicos fluorados começaram a ser utilizados devido à sua segurança e durabilidade em comparação com a primeira geração. Desde então, compostos como clorofluorcarbonos (CFCs) e hidroclorofluorcarbonos (HCFCs) passaram a ser amplamente empregados na refrigeração. No entanto, em 1987, mais de cem países assinaram o Protocolo de Montreal, iniciando um processo de restrição ao uso desses compostos e de outros gases prejudiciais à camada de ozônio em tecnologias de resfriamento (Salgado-Beceiro, 2021).

Figura 1- Desenvolvimento histórico dos sistemas de refrigeração.



Fonte: Retirado de Szczęśniak; Stefaniak, 2022.

Desde a implementação do Protocolo de Montreal, a maioria dos sistemas de refrigeração continua utilizando a técnica de compressão de vapor, devido à fácil operação dos gases empregados desde gerações passadas (pressões de 1 a 120 bar) (Ge; Tassou, 2014). Contudo, mesmo os refrigeradores mais modernos, que utilizam HCFCs (hidroclorofluorocarbonetos) e HFCs (hidrofluorocarbonetos), continuam poluindo a atmosfera, causando danos à camada de ozônio e contribuindo para as mudanças climáticas. Por esses motivos, em 2014, a União Europeia decidiu proibir o uso dessas substâncias nos sistemas de refrigeração, com prazos que variam de 2020 a 2025 (EU, 2014).

Diante desse cenário, a necessidade de renovar os materiais e desenvolver tecnologias de resfriamento mais ecológicas, distantes da compressão de vapor de gases, tornou-se urgente. Nos últimos anos, novas tecnologias de sistemas de refrigeração ecologicamente corretos têm sido estudadas. Uma opção promissora é a refrigeração baseada na compressão de sólidos, que utiliza transições de fase sólido-sólido em vez das transições vapor-líquido tradicionais. Esse processo é semelhante ao da compressão de vapor, mas faz uso de materiais barocalóricos, que sofrem transições de fase sólida para sólida induzidas por pressão isostática.

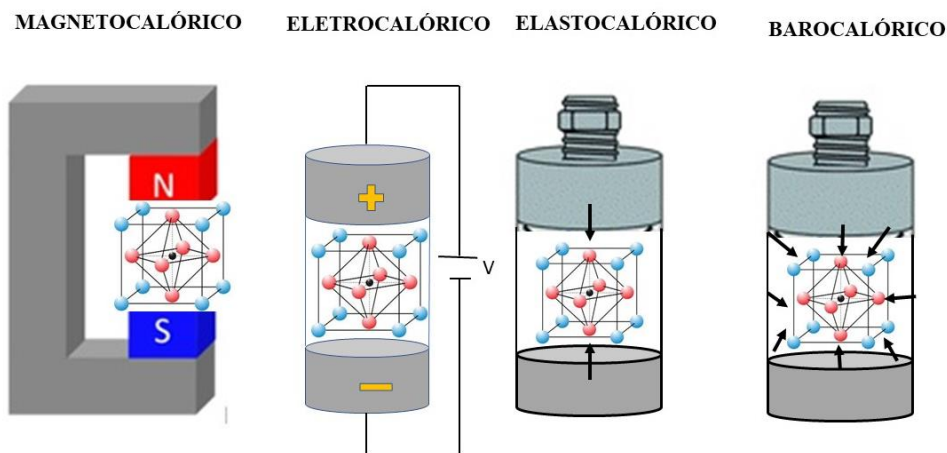
Avançando ainda mais, é possível utilizar materiais calóricos, que apresentam grandes mudanças de temperatura quando submetidos a estímulos externos, como alterações em campos magnéticos, elétricos ou mecânicos. Nesse caso, as transições de fase sólida para sólida estão associadas a mudanças no estado de magnetização, polarização, volume ou deformação do material (Caron; Ba Doan; Ranno, 2016).

Dada a diversidade de estímulos externos possíveis, os materiais calóricos são classificados em diferentes categorias, dependendo do tipo de estímulo aplicado para induzir a transição de fase (ver Figura 2) (Moya; Kar-Narayan; Mathur, 2014):

- **Magnetocalórico:** o estímulo externo para induzir o efeito calórico é um campo magnético (Kitanovski; Kitanovski, 2020; Tishin; Spichkin, 2016).
- **Eletrocalórico:** é aplicado um campo elétrico para provocar o efeito calórico (Ma *et al.*, 2017; Valant, 2012).
- **Mecanocalórico:** o efeito calórico é impulsionado pela pressão aplicada. Esta subfamília pode ser dividida em elastocalórico (se a pressão for uniaxial) e barocalórico (se a pressão for isostática) (Aznar *et al.*, 2017; Mañosa; Planes, 2017).

**Multicalórico:** materiais que apresentam mais de um tipo de efeito calórico; portanto, eles respondem a dois estímulos externos diferentes (HOU *et al.*, 2018).

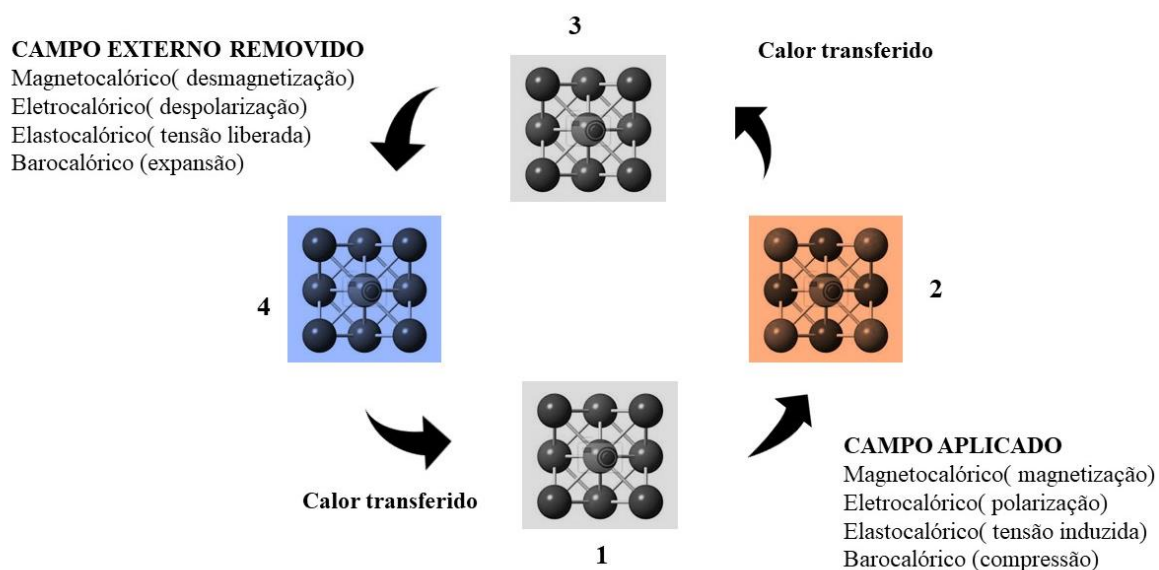
Figura 2 - Esquema dos diferentes tipos de efeito calórico; da esquerda para a direita: magnetocalórico, eletrocalórico, elastocalórico e barocalórico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 3, está representado o ciclo de resfriamento baseado no efeito calórico para sistemas de refrigeração de estado sólido, que é análogo ao ciclo de resfriamento convencional. O ciclo ocorre da seguinte forma: primeiramente, o campo externo é aplicado ao sistema de forma isotérmica, induzindo uma transição de fase que resulta na emissão de calor e no aumento da temperatura. Esse calor liberado é transferido, geralmente, para um fluido externo, até que o sistema retorne à temperatura inicial. Em seguida, o campo externo é removido isotermicamente, causando uma transição de fase reversa, na qual o material retorna ao seu estado inicial. Nesse processo, ocorre a absorção de calor e a redução da temperatura do material. O material absorve energia de um fluido externo (que é resfriado e utilizado para fins de refrigeração) até que o sistema atinja novamente sua temperatura inicial (Greco *et al.*, 2019).

Figura 3 - Ciclo de resfriamento para refrigeração em estado sólido utilizando o efeito calórico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A resposta calórica é geralmente quantificada pela mudança na entropia induzida pelos estímulos (ou seja, pela aplicação isotérmica — ou remoção — desses estímulos), ou pela variação na temperatura resultante de alterações nos estímulos sob condições adiabáticas.

## 2.2 Determinação Experimental de Parâmetros Barocalóricos

Em materiais barocalóricos (BC), a pressão é a variável termodinâmica que induz mudanças de fase. Nos experimentos relacionados à aplicação de pressão, é importante considerar que diferentes fenômenos podem ocorrer durante a transição de fase, dependendo exclusivamente da variação de temperatura. Esse aspecto deve ser levado em conta ao determinar como medir experimentalmente o efeito barocalórico.

Nas transições de fase estruturais, quando uma pressão isobárica é aplicada, a temperatura de transição ( $T_t$ ) aumenta (transição direta) ou diminui (transição inversa) à medida que a pressão aumenta. A relação entre a pressão e a temperatura durante uma transição de fase é descrita pela equação de Clausius-Clapeyron (Bermúdez-García; Sánchez-Andújar; Señarís-Rodríguez, 2017).

$$\frac{dT_t}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S'} \quad (1)$$

onde  $\Delta S$  é a variação de entropia e  $\Delta V$  é a variação de volume. Vale destacar que essa relação pode ser facilmente calculada utilizando a mudança de entropia associada à transição de fase e os volumes dos polimorfos próximos à transição.

Além disso, quando a pressão hidrostática é aplicada isotermicamente a um sólido, ocorre uma variação reversível no volume do material (contribuição elástica). Esse processo está associado a uma mudança de entropia isotérmica (Bermúdez-García; Sánchez-Andújar; Señarís-Rodríguez, 2017). O valor de  $\Delta S(p)$  pode ser estimado por meio da relação de Maxwell (equação 2) (Stern-Taulats *et al.*, 2018):

$$\Delta S(p) = - \left[ m^{-1} \left( \frac{dV}{dT} \right)_{p_{amb}} \right] p, \quad (2)$$

onde  $p$  é a pressão,  $V$  é o volume da célula,  $m$  é a massa por célula unitária,  $T$  é a temperatura e  $(dV/dT)_{p_{amb}}$  é a expansão térmica volumétrica sob pressão ambiente

constante. Esta contribuição depende principalmente da flexibilidade estrutural do sólido (Aznar *et al.*, 2020).

Para estimar o desempenho dos materiais BC, é necessário realizar diferentes medições. Duas técnicas essenciais são Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e, especialmente, Calorimetria de Varredura Diferencial de Alta Pressão (HP-DSC), que fornece informações mais detalhadas sobre o efeito da pressão em uma transição de fase. A técnica DSC baseia-se na detecção da diferença de resposta térmica (fluxo de calor) entre uma amostra e uma referência submetidas simultaneamente a variações de temperatura e pressão (no caso de HP-DSC) (Lázaro *et al.*, 2006).

Para estudar as propriedades do BC, existem dois métodos diferentes de operação: i) modo isobárico com taxa de aquecimento constante (método quase direto) e ii) modo isotérmico com taxa de pressão constante (método direto) (Giro-Paloma *et al.*, 2014).

O método direto é mais representativo do comportamento dos materiais barocalóricos (BC) durante seu desempenho prático. Entretanto, apresenta maior complexidade experimental, pois manter a temperatura constante ao aplicar um *ramp* de pressão (o intervalo de tempo necessário para atingir uma determinada pressão) é muito complicado.

Por essa razão, o método quase direto é mais comumente utilizado para estudar as propriedades dos materiais BC. Contudo, esse método requer uma conversão complexa dos dados obtidos em condições isobáricas para condições isotérmicas. Para realizar uma análise de dados com conversão adequada, é necessário realizar um grande número de experimentos isobáricos em diferentes pressões. As principais características de ambos os métodos estão resumidas a seguir. Em nosso trabalho, utilizamos o método indireto.

### **2.2.1 Método indireto**

Uma vez que o material sofre uma transição de fase de primeira ordem, a mudança de entropia associada ao efeito barocalórico também pode ser calculado usando o método indireto de Clausius-Clapeyron:

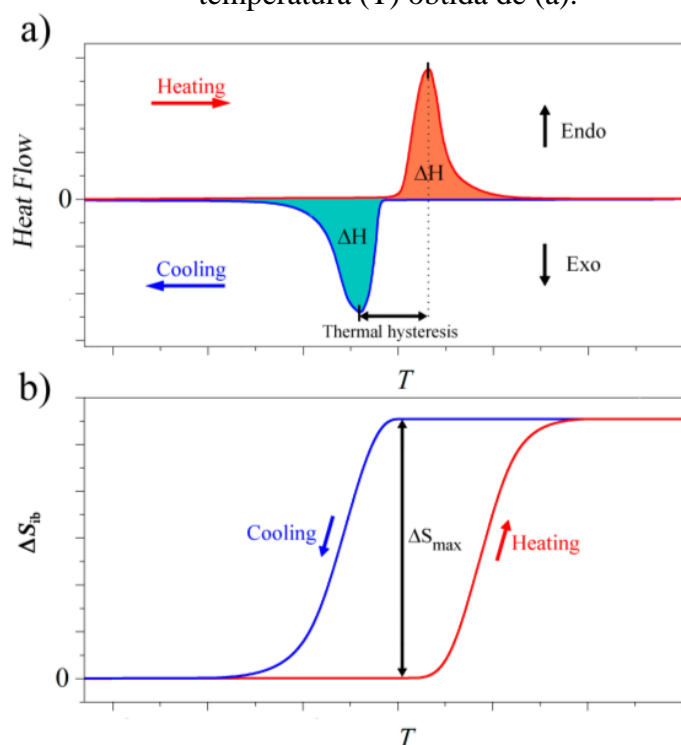
$$\frac{dT_t}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S_{C.C}}, \quad (3)$$

onde  $dT_t/dp$  é a dependência da temperatura de transição com a pressão aplicada, também conhecida como coeficiente barocalórico,  $\Delta V$  é a mudança no volume específico do material, que obtido dos dados por PXR (*Powder X-ray Diffraction*); e  $\Delta S_{C.C.}$  é a mudança de entropia isotérmica calculada por meio da equação de Clausius-Clapeyron. Embora os resultados geralmente concordem com medições quase diretas e diretas, é essencial obter dados precisos do volume da estrutura cristalina próxima à temperatura de transição (Bermúdez-García *et al.*, 2017).

### 2.2.2 Método quase direto

Nesse método, ciclos isobáricos de aquecimento e resfriamento (a taxa constante) são realizados em diferentes pressões, e o fluxo de calor é medido em função da temperatura. Os picos endotérmicos e exotérmicos (ver Figura 4a) representam a transição de fase. A histerese térmica, típica de transições de primeira ordem, pode ser obtido a partir deste gráfico como a diferença de temperatura entre os picos exotérmico e o endotérmico.

Figura 4 – Fluxo de calor em função da temperatura (T) em um experimento típico de DSC; a área moldada representa a variação de entalpia ( $\Delta H$ ); a histerese térmica também é indicada. (b) Mudanças na entropia ( $\Delta S_{ib}$ ) em função de temperatura (T) obtida de (a).



Fonte: Retirada de Salgado-Beceiro, 2021.

A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) devido à transição de fase pode ser obtida integrando a área abaixo da curva de aquecimento ou resfriamento. A mudança de entropia isobárica ( $\Delta S_{ib}$ ) em função da temperatura em cada pressão é calculada usando a seguinte equação:

$$\Delta S_{ib} = \frac{1}{T} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T'} dT, \quad (4)$$

onde  $dQ$  é o fluxo de calor experimental em condições isobáricas,  $T'$  é a taxa de temperatura e  $T$  é a temperatura.

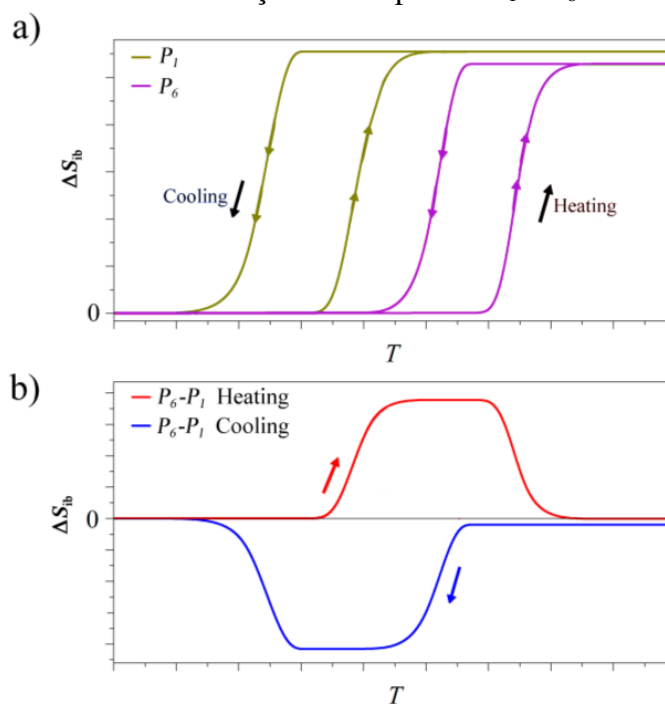
Uma vez calculado a  $\Delta S$ , ela pode ser representada como uma função da temperatura (ver Figura 4b). Neste gráfico, durante uma transição, a  $\Delta S_{ib}$  aumenta até

alcançar um patamar que define o valor máximo desse parâmetro. Além dos experimentos convencionais de DSC, é possível acoplar uma célula de alta pressão à configuração experimental para realizar experimentos isobáricos em diferentes pressões (HP-DSC).

Considerando a variação da temperatura próximo a transição de fase com a pressão aplicada, é possível calcular experimentalmente o coeficiente BC ( $dT_t/dp$ ). Esse coeficiente representa a variação linear da temperatura de transição em função da pressão. O coeficiente BC corresponde à inclinação da curva linear de  $T_t$  em relação a pressão. Para aplicações práticas, é desejável que esse coeficiente seja elevado, de modo a pressão operacional do material BC (Bermúdez-García *et al.*, 2017). O valor experimental do coeficiente BC é consistente com o obtido pela relação Clausius-Clapeyron (Eq.1).

Assim como em um experimento padrão de DSC, a variação de entropia isobárica é determinada utilizando a Eq.4, no entanto, nesse caso, ela pode ser calculada para cada pressão (ver Figura 5a). À medida que a pressão aumenta, a variação de entropia diminui. Isso ocorre devido à contribuição elástica, que cresce com o aumento da pressão.

Figura 5-(a) Mudanças isobáricas termicamente impulsionadas na entropia no aquecimento e resfriamento para  $P_1$  e  $P_6$ . (b) Diferença entre a mudança de entropia em  $P_1$  e  $P_6$ .

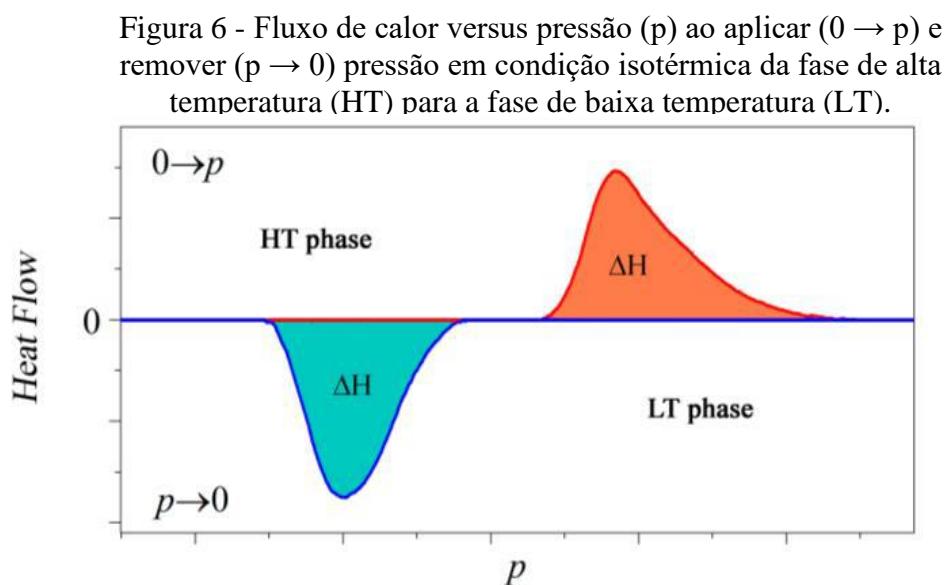


Fonte: Retirada de Salgado-Beceiro, 2021.

### 2.2.3 Método direto

Nesse método, mudanças de temperatura ou de entropia são medidas durante a aplicação de uma pressão controlada. Para realizar as análises dos experimentos, ciclos isotérmicos de compressão-descompressão (a uma taxa constante) são medidos em temperaturas acima da temperatura de transição à pressão ambiente. A Figura 6 mostra uma representação típica do fluxo de calor em função da pressão em um experimento HP-DSC. Essas curvas mostram picos associados a uma transição de fase induzida pela pressão aplicada, e a área sob cada pico está o  $\Delta H$  da transição de fase.

Quando medições isotérmicas são realizadas em diferentes temperaturas em um material BC, as mudanças de pressão de transição (ver Figura 7) como acontece na metodologia quase direta com a temperatura de transição.



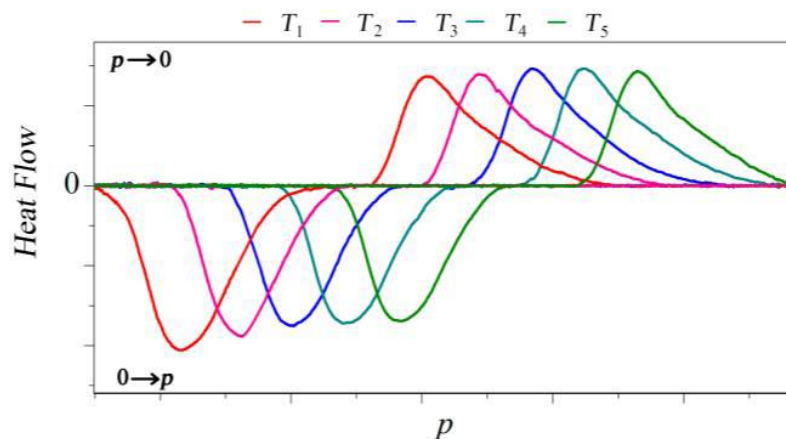
Fonte: Retirada de Salgado-Beceiro, 2021.

Além disso, essas análises permitem o cálculo da mudança de entropia isotérmica integrando a área da curva de fluxo de calor versus pressão e dividindo-a pela pressão, usando a Eq.5:

$$\Delta S = \frac{\int_{p_1}^{p_2} \frac{dQ}{p}}{p} \quad (5)$$

Onde  $p_1$  e  $p_2$  são a pressão inicial e final, respectivamente, e  $dQ$  é o fluxo de calor experimental.

Figura 7 – Fluxo de calor versus pressão ( $p$ ) ao aplicar ( $0 \rightarrow p$ ) e remover ( $p \rightarrow 0$ ) pressão sob diferentes condições isotérmicas para temperaturas em ordem crescente de  $T_1$  a  $T_5$ .



Fonte: Retirada de Salgado-Beceiro, 2021.

### 2.3 Materiais Barocalóricos: Estado da Arte

Na última década, os sistemas magnetocalóricos e eletrocalóricos têm sido foco de atenção como alternativa ao resfriamento por compressão de vapor. No entanto, estes sistemas envolvem algumas características que dificultam sua aplicação na indústria:

- i. A necessidade de aplicar campos magnéticos ou eléctricos que são geralmente grandes (na ordem de  $\sim 5$  T e  $\sim 500$  kV  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) para causar as transições de fase é uma medida tecnológica e também de limitação econômica (Flerov *et al.*, 2011; Mischenko *et al.*, 2006).
- ii. A síntese da maioria destes materiais é geralmente complexa e muitos deles utilizam terras raras, metais, como Gd, La, Rh ou Sm (entre outros), cujo custo é muito alto (Aliev *et al.*, 2016; Gottschall *et al.*, 2019).

Diante deste contexto, os materiais mecanocalóricos parecem ser uma solução mais tecnológica e alternativa economicamente mais acessíveis. A desvantagem desta

família é a dificuldade em conseguir altos valores de calor latente em comparação com materiais magneto e eletrocalóricos, que podem atingir valores altos ( $\Delta S \sim 50 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (Gorev; Bogdanov; Flerov, 2017; Park *et al.*, 2016). No entanto, energias semelhantes e mais altas foram obtidas por materiais mecanocalóricos nos últimos anos.

Os estudos sobre sistemas barocalóricos ainda são em um estado iniciante, mas, por outro lado, pesquisas sobre materiais barocalóricos promissores (BCM) ocupa muito mais espaço, com muitos trabalhos na literatura apresentando materiais candidatos a serem utilizados na refrigeração de estado sólido com refrigeradores barocalórico. Esses dados são testemunhados desde 2014 por Moya *et al.* (Moya; Kar-Narayan; Mathur, 2014), Kitanovski *et al.* (2015), que em seus artigos sobre resfriamento calórico revisaram o número crescente de BCM, e Lloveras e Tamarit (2021) publicaram uma revisão completa dedicada ao BCM, além disso, em 2022, Cirillo *et al.* (Cirillo; Greco; Masselli, 2022) elaboraram um estudo da arte sobre refrigeradores barocalóricos.

Na Tabela 1 é apresentada uma lista tão ampla quanto possível de materiais barocalóricos relatados na literatura.

Tabela 1- Parâmetros BC de alguns materiais barocalóricos presentes na quando esta tese de doutorado estava em andamento. BC, barocalórico;  $T_t$ , temperatura de transição;  $\Delta S$ , variação de entropia;  $\Delta T$ , histerese térmica;  $p$ , pressão aplicada para reversibilidade.

Material Barocalórico	Classificação	$T_t$ (K)	$\Delta S$ (J Kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta T$ (K)	$p$ (GPa)
Ni <sub>49,26</sub> Mn <sub>36,08</sub> In <sub>14,66</sub>	Intermetálico	293	24	4.5	0.26
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> MoO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	Perovskita Híbrida	297	55	15	0.5
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	Intermetálico	270	11	1.1	0.2
Gd <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> Ge	Intermetálico	255	21.0	4	0.1
LaFe <sub>11,33</sub> Co <sub>0,47</sub> Si <sub>1,2</sub>	Intermetálico	237	11.4	1	0.1
Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub>	Intermetálico	308	12.5	8.1	0.11
Mn <sub>3</sub> GaN	Intermetálico	285	22	4.8	0.09
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sal Iônico	219	60	8	0.1
[TPrA]Mn(dca) <sub>3</sub>	Perovskita Híbrida	330	37.0	5.0	0.007
AgI	Sal Iônico	435	64	25	0.25
Natural Rubber	Polímero	303	17	10	0.43
[TPrA]Cd(dca) <sub>3</sub>	Perovskita Híbrida	297	11.5	1.4	0.007
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	Cristal plástico orgânico	325	383	30	0.25
MnCoGeB <sub>0.03</sub>	Intermetálico	305	20	10	0.37
(NH <sub>2</sub> )C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	Cristal plástico orgânico	331	599	75	0.5

$(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	Cristal plástico orgânico	350	479	5	0.04
$(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})$	Cristal plástico orgânico	211	197	20	0.18

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Medidas de difração de Raio-X

A estrutura dos cristais das amostras  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  e  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$  como sendo monofásicas por meio dos dados de difração de raios-X que foram coletados em um difratômetro de geometria Bruker D8 VENTURE Kappa, equipado com um detector PHOTON II KAPPA, usando radiação  $\text{MoK}\alpha$  ( $0,71073 \text{ \AA}$ ) e softwares de controle APEX II. A redução de dados e o refinamento global usou-se o pacote do software Bruker SAINT.

Para a estrutura do cristal da amostra  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ , os padrões de difração de raios X de pó (PXRD) foram obtidos utilizando um difratômetro Siemens D-5000 usando Radiação  $\text{Cu K}\alpha$  à temperatura ambiente.

#### 3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC para a amostra  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  foram realizadas em um instrumento TA I MDSC Q-2000 aquecendo e resfriando a amostra policristalina durante vários ciclos a  $10 \text{ K/min}$  sob uma atmosfera de nitrogênio.

Já as medidas de DSC para a amostra  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  foram realizadas usando um analisador térmico, o Calorímetro Diferencial de Varredura NETZSCH DSC 200F3 Maia® acoplado a um nitrogênio líquido aquecendo e resfriando uma amostra policristalina durante vários ciclos a  $10 \text{ K/min}$ .

#### 3.3 Espectroscopia Raman dependente da temperatura

As medidas para a amostra  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  foram realizadas usando um espectrômetro de grade tripla Horiba Jobin-Yvon T64000 na faixa de  $295\text{-}390 \text{ K}$ . Um estágio de aquecimento Linkam TS1200 foi empregado para medições de alta temperatura. O espectrômetro foi equipado com um laser de estado sólido bombeado por diodo (DPSSL) como fonte de excitação operando a  $532,0 \text{ nm}$  e um microscópio Olympus

BX41 equipado com uma distância de trabalho longa de 20x ( $WD = 20,4$  mm). O sinal Raman foi detectado com um dispositivo Charge-Coupled (CCD) resfriado com  $N_2$  e os espectros foram coletados em geometria de retroespalhamento com resolução espectral definida em  $2\text{ cm}^{-1}$ .

As medidas para as amostras  $[(CH_3)_2NH][Mn(N_3)_3]$  e  $[(CH_3)_2NH]_2[CoNa(N_3)_6]$  foram feitas usando o espectrômetro triplo T64000 da Jobin Yvon-Horiba, com um detector tipo CCD (*Charge –CoupledDevice*) resfriado com nitrogênio líquido, no modo single e com a fenda ajustada para obter uma resolução de aproximadamente  $2\text{ cm}^{-1}$ . Foi utilizado um laser de Argônio *Coherent* modelo 70c emitindo na linha 514 nm com potência de 20 mW e 12mW, respectivamente.

### 3.4 Espectroscopia de Infravermelho

As medidas de refletividade infravermelha (IR) para a amostra  $[(CH_3)_2NH][Mn(N_3)_3]$  foram obtidas com um espectrômetro Bruker Vertex 70V com transformada de Fourier. Os dados nas regiões do infravermelho FAR e MIR foram coletados usando uma lâmpada de carboneto de silício (SiC) (Globar) como fonte de luz, enquanto a detecção do sinal foi realizada usando detectores piroelétricos DLaTGS. O conjunto de dados foi obtido através de 256 varreduras, e uma resolução espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$  foi obtida usando um divisor de feixe de silício de amplo alcance.

### 3.5 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

O LAMOp/UERN dispõe de um magnetômetro de amostra vibrante composto por diversos dispositivos (como gerador de funções, amplificador lock-in, gaussímetro, criostato e eletroímã), que permitem realizar medidas magnéticas em temperatura ambiente e em baixas temperaturas ( $\sim 10$  K). O resfriamento é feito com gás hélio e por um sistema de água em ciclo fechado. O equipamento possibilita análises de histerese, ZFC e FC, com campo máximo de 1,2 T. As medidas são adquiridas e analisadas pelo software LabVIEW 8.5. No caso da amostra de  $DMA_2CoNaN_6$  o campo aplicado para FC foi de 5kOe.

### 3.6 Sistemas de medidas de propriedades física (PPMS)

No Laboratório de Altos Campos e Baixas Temperaturas do programa de Pós-Graduação em Física da UFRN, foi utilizado o sistema de medidas de propriedades físicas (*Physical Properties Measurements System* – PPMS). Os experimentos foram realizados em um equipamento PPMS da Quantum Design. Neste equipamento foram realizadas medidas magnéticas em baixas temperaturas para a amostra DMAMnN<sub>3</sub>, sendo obtidas as curvas ZFC e FC sob um campo magnético externo de 100 Oe.

## 4 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TÉRMICAS DA PEROVSKITA HIBRÍDA DE AZIDA TrMAMnN<sub>3</sub>

Neste capítulo discutiremos os efeitos da temperatura nas propriedades estruturais, vibracionais e térmicas do composto [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (TrMAMnN<sub>3</sub>).

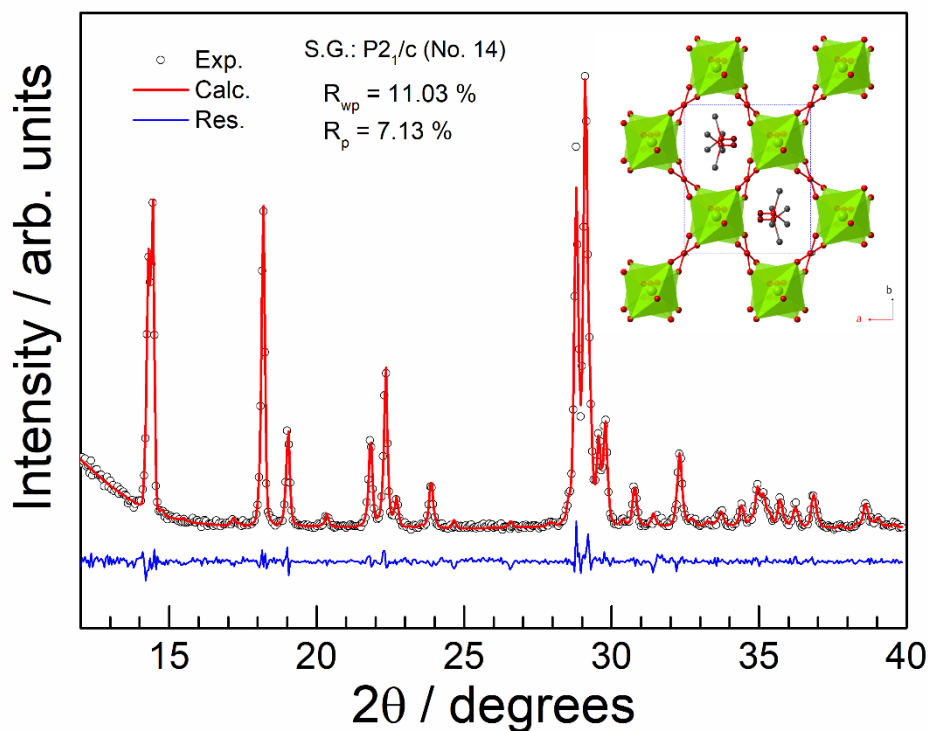
### 4.1 Síntese

Os monocristais de [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] foram obtidos pelo método de difusão em solução (Gómez-Aguirre *et al.*, 2016). A rota desta síntese utilizou-se as soluções de NaN<sub>3</sub> 0,5 M e cloreto de trimetilamônio (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·HCl 0,5 M em CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (2,5 ml, 1:1) e uma solução de MnCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 0,1 M em metanol (4 ml) são empilhados em um tubo de vidro separados por uma camada de 1 ml de metanol entre eles. Após 3 semanas, os cristais transparentes foram coletados no fundo do tubo de vidro, lavados com etanol e secos à temperatura ambiente.

### 4.2 Caracterização da Estrutura

Para verificar a pureza das amostras obtidas, obtivemos o padrão PXRD experimental da amostra preparada à temperatura ambiente. O refinamento de Le Bail do padrão PXRD observado, confirmou que a amostra [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] era um material cristalino monofásico pertencente a um grupo espacial monoclinico P2<sub>1</sub>/c (nº. 14), conforme a Figura 8. O padrão observado foi comparado com o perfil obtido por Zhao *et al* a partir de sua estrutura monocristalina obtendo uma boa concordância (Zhao *et al.*, 2013b).

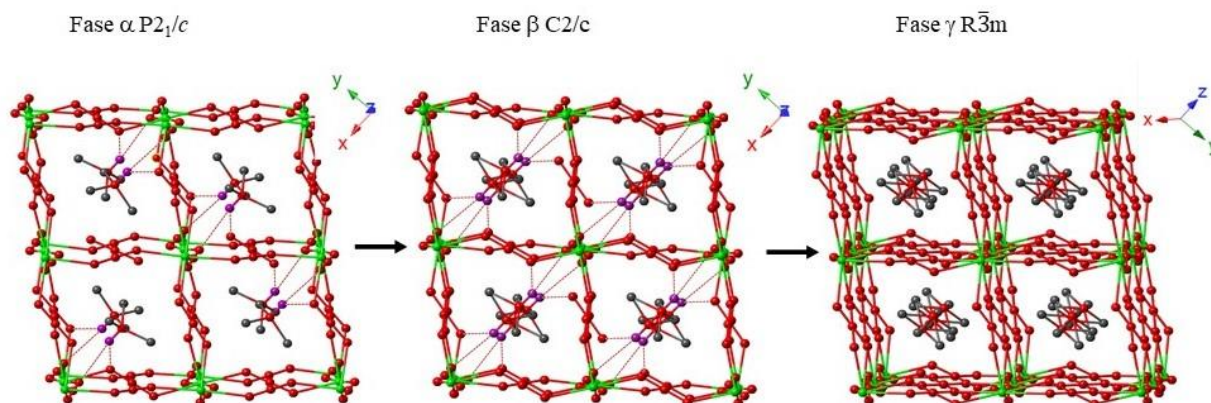
Figura 8 – Refinamento Le Bail do padrão experimental de difração de raios X em pó da amostra TrMAMnN<sub>3</sub> à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.3 Estrutura Cristalina

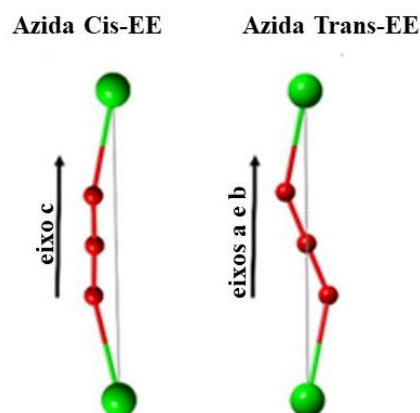
O composto azida [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (TrMAMnN<sub>3</sub>), que foi relatado anteriormente por (Zhao *et al.*, 2013b) e exibe duas transições de fase, conforme mostrado na Figura 9, o TrMAMnN<sub>3</sub> apresenta estruturas do tipo perovskita com diferentes características nas fases de baixa, intermediária e alta temperatura (Zhao *et al.*, 2013b). Abaixo de 330 K, TrMAMnN<sub>3</sub> possui uma estrutura monoclinica do grupo espacial P2<sub>1</sub>/c (Z=4) onde a estrutura [Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> é levemente distorcida em que os octaédricos para cátions Mn<sup>2+</sup> apresentam três distâncias Mn-N diferentes.

Figura 9 – Estrutura da perovskita de  $\text{TrMAMnN}_3$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

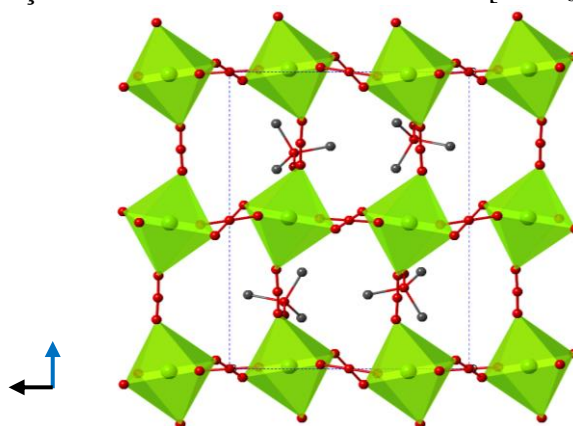
Os ligantes azida são levemente curvados ( $177,78^\circ$ ) ao longo do eixo  $c$  e completamente retos no plano  $ab$ , coordenando os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  com coordenação do tipo *cis- end-to-end* (*cis-EE*, *cis- $\mu$ -1,3- $\text{N}_3$* ) e como também do tipo *trans- end-to-end* (*trans-EE*, *trans- $\mu$ -1,3- $\text{N}_3$* ) (ver Figura 10). Nesta fase, os ligantes  $\text{N}_3^-$  em ponte e os cátions  $\text{TrMA}^+$  estão completamente ordenados, e muito notavelmente os cátions  $\text{TrMA}^+$  estão descentrados nos sítios A. Além disso, inclinação octaédrica não convencional pode ser observada: octaedros adjacentes exibem inclinação cooperativa em fase no plano  $bc$  (todos são girados no sentido horário ou anti-horário), enquanto ao longo do eixo  $c$ , octaedros adjacentes são girados em direções opostas (alternando rotações no sentido horário e anti-horário), veja a Figura 11.

Figura 10 – Os ligantes azida *cis-EE* e *trans-EE* na coordenação dos cátions do sítio B.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11 - Perspectiva vista ao longo do eixo  $a$  da estrutura cristalina da amostra de  $\text{TrMAMnN}_3$  para a fase  $(P2_1/c)$ , mostrando as rotações inconventionais dos octaedros  $[\text{MnN}_6]$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Acima de 330 K,  $\text{TrMAMnN}_3$  sofre uma transição de fase sutil para outra estrutura monoclinica do grupo espacial  $C2/c$  ( $Z=4$ ). Nesta fase intermediária, não são observadas grandes alterações estruturais na  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^-$  quando comparada à fase de baixa temperatura. O ambiente distorcido dos cátions  $\text{Mn}^{2+}$  permanece e os ligantes azida ao longo do eixo  $c$  têm um ângulo ligeiramente diferente (cerca de  $177,40^\circ$ ), enquanto permanecem ordenados e completamente lineares nas outras direções. Além das mudanças na simetria de sítio dos grupos moleculares na estrutura, a mudança mais marcante observada refere-se aos cátions  $\text{TrMA}^+$  que não estão mais localizados descentrados na cavidade onde costumavam ser estabilizados por ligações de hidrogênio mais curtas (2,418 e 2,447 Å). Após a transição eles ficam desordenados em torno da posição central, ambos os átomos de N e H do  $\text{TrMA}^+$  que formam as ligações de hidrogênio ( $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ ) com o terminal N da azida ficam desordenados entre duas posições cristalográficas resultando em mais longas e ligações de hidrogênio simétricas (2,524 e 2,505 Å) em relação aos ligantes.

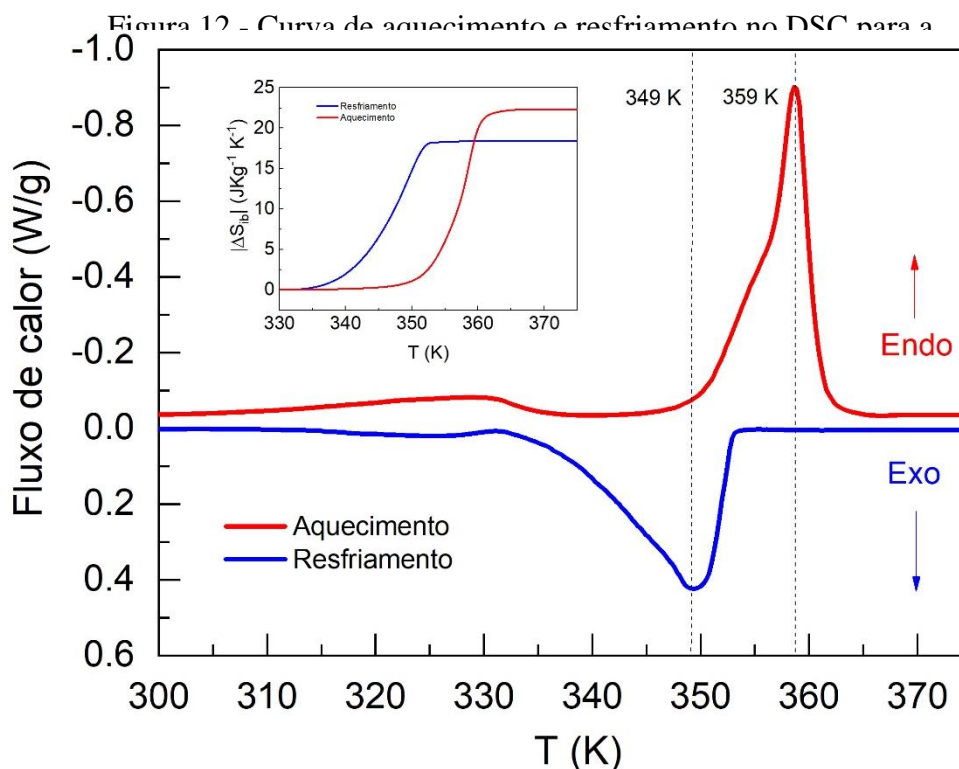
Finalmente, acima de 360 K,  $\text{TrMAMnN}_3$  se transforma em uma fase trigonal pertencente ao grupo espacial  $R\bar{3}m$ . Esta transição de fase é caracterizada por processos de ordem e desordem dos ligantes azida e do cátion  $\text{TrMA}^+$ . O  $\text{N}_3$  em forma de bastão torna-se duplamente desordenado em todas as direções cristalográficas, enquanto no  $\text{TrMA}^+$ , as três (3) posições dos íons de carbono se desdobram em seis (6) posições, como mostrado na Figura 9. A distorção do octaedro aniônico é reduzida, os cátions  $\text{Mn}^{2+}$  têm

uma coordenação octaédrica regular com distâncias Mn-N de 2,219 Å a 360 K, e os ligantes de azida são lineares. Vale a pena notar que os ligantes de ponte N<sub>3</sub> em compostos à base de azida podem coordenar os cátions metálicos em um modo *cis-EE* e *trans-EE* e alternar entre esses dois modos de coordenação ao longo de transições de fase estruturais, como observado para TMAMnN<sub>3</sub> e TMACdN<sub>3</sub> (DU et al., 2014; GÓMEZ-AGUIRRE et al., 2016). Este comportamento geralmente está relacionado a evoluções térmicas anisotrópicas na estrutura (Gómez-Aguirre *et al.*, 2016).

#### 4.4 Caracterização Térmica e Parâmetros Barocalóricos

Para estudar a transição de fase induzida termicamente em TrMAMnN<sub>3</sub>, realizamos medições de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Como mostrado na Figura 12, nossos resultados confirmam que o composto sofre transições de fases estruturais reversíveis em duas temperaturas diferentes, em T<sub>heating</sub> = 359/330 K e T<sub>cooling</sub> = 349/327 K. Após o aquecimento a partir de 193 K, o primeiro pico amplo observado em 330 K corresponde a uma transição de fase sutil de um grupo espacial monoclinico P21/c (N° 14, Z= 4), aqui denominado fase α, para outra estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial C2/c (N° 15, Z= 4), doravante denominada fase β. O pico mais proeminente indica a transição de fase de primeira ordem para uma estrutura cristalina trigonal no grupo espacial R $\bar{3}$ m (N° 166, Z = 3) a 359 K (fase γ). Ao integrar a área do pico no fluxo de calor dQ/|dT|, obtivemos a variação da entalpia isobárica (ΔH<sub>ib</sub>) da transição β → γ e conseguimos calcular a variação da entropia isobárica usando a seguinte relação  $\Delta S_{ib} = \int_{T_0}^T \frac{1}{T} \frac{Q(P)}{T'} dT$ , onde Q(P) é o fluxo de calor obtido a pressão constante e T' é a taxa de temperatura, conforme mostrado na inserção da Figura 12. Assim, confirmamos uma grande variação de entropia de 22,3 J·Kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> associada à transformação β → γ. Este valor é relativamente elevado quando comparado a materiais inorgânicos que apresentam efeitos calóricos importantes, como materiais magnetocalóricos (MC), eletrocalóricos (EC) e até mesmo barocalóricos (BC) (Mañosa; Planes, 2017; Moya; Kar-Narayan; Mathur, 2014). Curiosamente, o valor é muito menor do que o observado para o composto semelhante a azida perovskita [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]Mn[N<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (TMAMnN<sub>3</sub>), que mostra uma única transição de fase de primeira ordem com uma grande mudança de entropia de ~ 80 J· Kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> próximo à temperatura ambiente

(Salgado-Beceiro *et al.*, 2020a). Em princípio, ambos cristalizam em uma estrutura monoclinica e diferem por uma pequena modificação do cátion A, que no caso do TrMAMnN<sub>3</sub> possui um grupo CH<sub>3</sub> a menos, e conseqüentemente forma ligações de hidrogênio N-H...N. Por outro lado, este valor de mudança de entropia está muito próximo dos 25,97 J·Kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> obtidos para o composto [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]Cd[N<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (TMACdN<sub>3</sub>) em sua transição ferroelástica a 322 K (sob aquecimento) (Silva *et al.*, 2020).



Fonte: Elaborada pelo autor.

As grandes mudanças de entropia observadas em compostos mecanocalóricos são frequentemente o resultado de extensas transições de fase estruturais de primeira ordem, nas quais os compostos se transformam de uma fase de baixa simetria para uma fase muito mais simétrica, ou vice-versa. No entanto, em compostos híbridos, estas enormes alterações de entropia são causadas principalmente por efeitos de ordem-desordem decorrentes das partes inorgânicas. Usando a equação de Boltzmann para entropia configuracional  $\Delta S = R \ln(N)$ , onde N é a razão entre o número de configuração para ambas as fases e R é a constante do gás ideal (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), obtivemos  $N \sim 1,9$  que pode ser usado para estimar o grau de variação de ordenação na transição de fase

estrutural. Para  $\text{TMACdN}_3$  e  $\text{TMAMnN}_3$  foram estimados como  $N = 2,5$  e  $12$ , respectivamente (Salgado-Beceiro *et al.*, 2020a; Silva *et al.*, 2020).

#### 4.4.1 Estimação do Efeito Barocalórico

Além disso, considerando que dados de estrutura  $\text{TrMAMnN}_3$  próximos à temperatura crítica estão disponíveis na literatura para ambas as fases  $\beta$  e  $\gamma$  (ZHAO *et al.*, 2013b), consideramos apropriado estimar o coeficiente barocalórico deste composto usando a equação de Clausius-Clapeyron:  $(\delta T_c / \delta P) = (\Delta V / \Delta S)$ , onde  $\Delta V$  é a variação relativa do volume nas proximidades da temperatura de transição ( $T_c$ ), e  $\Delta S$  é a respectiva variação de entropia. Este é um método indireto amplamente utilizado para prever efeitos calóricos em compostos que apresentam transições de primeira ordem (Bermúdez-García; Sánchez-Andújar; Señarís-Rodríguez, 2017; Moya; Kar-Narayan; Mathur, 2014). Portanto, estimamos o coeficiente barocalórico em  $3,17 \text{ K kBar}^{-1}$ , que é relativamente baixo comparado aos compostos à base de TMA da família azida-perovskita ( $16,0 - 18,3 \text{ K kBar}^{-1}$ ) e muito próximo dos valores previstos para formiato-perovskitas ( $2,0 - 4,3 \text{ K kBar}^{-1}$ ), que são supostamente menos flexíveis que as azidas (Bermúdez-García; Sánchez-Andújar; Señarís-Rodríguez, 2017). Esses resultados são bastante interessantes e tais diferenças nos fizeram refletir sobre as seguintes questões: as ligações de hidrogênio restringem os processos de ordem-desordem? Qual é a relevância da dimensão do cátion A para a transição de fase? Assim, na próxima seção, através da análise da espectroscopia Raman dependente da temperatura, abordaremos essas questões e forneceremos *insights* profundos sobre as transformações estruturais do  $\text{TrMAMnN}_3$  do ponto de vista dos modos vibracionais.

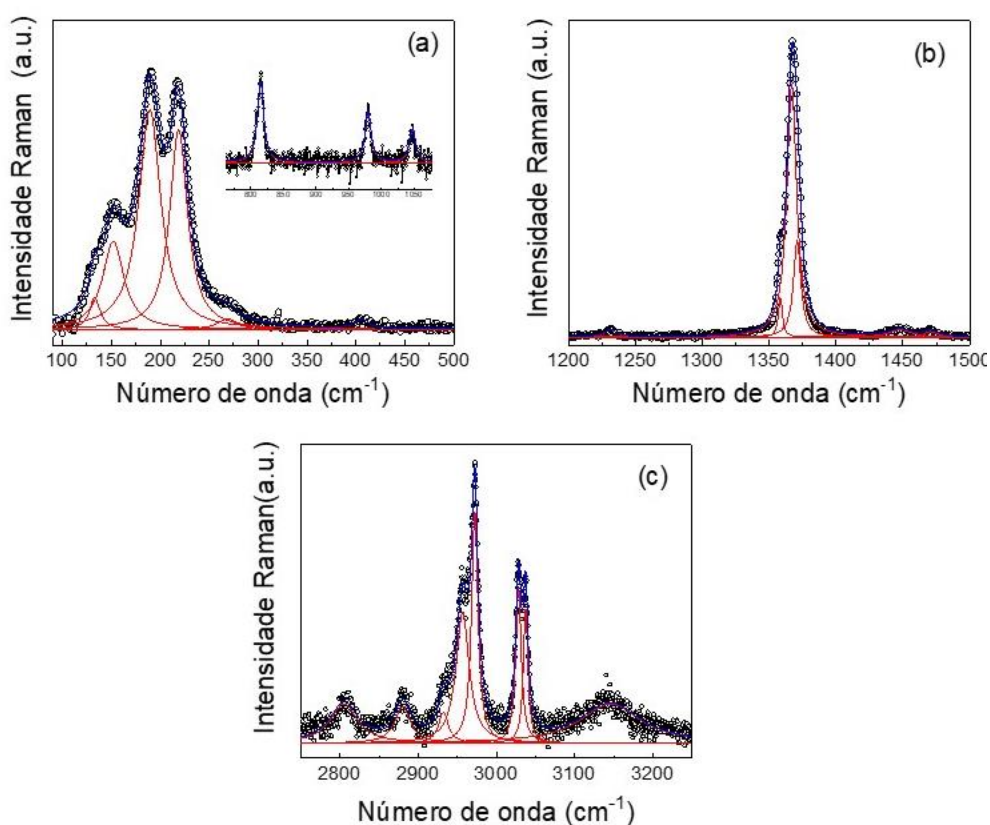
## 4.5 Propriedades Vibracionais da Perovskita Híbrida de Azida $\text{TrMAMnN}_3$

### 4.5.1 Espectro Raman da amostra $\text{TrMAMnN}_3$ $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ na Temperatura Ambiente

A Figura 13 mostra o espectro Raman obtido para  $\text{TrMAMnN}_3$  à temperatura ambiente. Os modos vibracionais do  $\text{TrMAMnN}_3$  podem ser atribuídos como vibrações internas dos cátions  $\text{TrMA}^+$  e dos ligantes azida  $\text{N}_3^-$  e modos de rede. O espectro é

semelhante àqueles relatados para outros compostos do tipo perovskita com ligantes de azida EE ( $\mu$ -1,3- $N_3$ ), como DMAMnN<sub>3</sub> (DMA: dimetilamônio), TMACdN<sub>3</sub> e TMAMnN<sub>3</sub> (Silva *et al.*, 2020; Trzebiatowska; Ptak, 2019). Curiosamente, à temperatura ambiente, o TrMAMnN<sub>3</sub> é isoestrutural ao o TMAMnN<sub>3</sub> e cristaliza no grupo espacial monoclinico P2<sub>1</sub>/c ( $Z = 4$ ) (Zhao *et al.*, 2013b). De acordo com a análise de grupo fatorial, considerando as ocupações dos sítios Wyckoff do grupo espacial  $C_{2h}^5$  (P2<sub>1</sub>/c), são previstos 132 modos ativos Raman ( $\Gamma^R = 66 A_g \oplus 66 B_g$ ). Os diagramas de correlação para as fases estruturais do TrMAMnN<sub>3</sub> são apresentados nas Tabelas 2-4.

Figura 13 - Espectros Raman de TrMAMnN<sub>3</sub> medidos à temperatura ambiente em diferentes regiões espectrais. Os círculos abertos são os dados experimentais, enquanto a linha azul é o melhor ajuste empregando lorentzianas. A inserção na figura (a) mostra um zoom da região.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os modos ativos Raman totais estão relacionados a todos os tipos de átomos no composto, o que enfatiza a sensibilidade do espectro Raman para detectar transformações/distorções em toda a rede cristalina. Além disso, o vasto conhecimento

dos modos internos de grupos moleculares, como CH<sub>3</sub>, N<sub>3</sub> e NH, permite-nos distinguir facilmente as diferentes partes do espectro, que podem ser monitorizadas com bastante precisão. Assim, as atribuições dos modos Raman observados foram realizadas por comparação com trabalhos publicados anteriormente e estão resumidas na Tabela 5.

Tabela 2 - A análise do grupo de fator para a fase  $\alpha$  (P2<sub>1</sub>/c) do TrMAMnN<sub>3</sub>. Em vermelho os modos ativos no Raman e em preto os modos ativos no IR. a O número de librações é reduzido devido à linearidade do íon azida. \* – falta um L (A, Ag).

Íon	Vibração	Simetria do íon livre	Sítio de simetria	Simetria do grupo de fator
		<i>D<sub>3h</sub></i>	<i>C<sub>1</sub></i>	<i>C<sub>2h</sub></i>
(1) N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\nu_s$ ( $\nu_1$ )	A <sub>1g</sub>	A	A <sub>g</sub> +A <sub>u</sub> +B <sub>g</sub> +B <sub>u</sub>
	$\delta$ ( $\nu_2$ )	E <sub>1u</sub>	2A	2A <sub>g</sub> +2A <sub>u</sub> +2B <sub>g</sub> +2B <sub>u</sub>
	$\nu_{as}$ ( $\nu_3$ )	A <sub>1u</sub>	A	A <sub>g</sub> +A <sub>u</sub> +B <sub>g</sub> +B <sub>u</sub>
	T'	A <sub>1u</sub> +E <sub>1u</sub>	3A	3A <sub>g</sub> +3A <sub>u</sub> +3B <sub>g</sub> +3B <sub>u</sub>
	L	A <sub>2g</sub> +E <sub>1g</sub> <sup>a,*</sup>	2A <sup>a,*</sup>	2A <sub>g</sub> +2A <sub>u</sub> +2B <sub>g</sub> +2B <sub>u</sub>
(-1) N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\nu_s$ ( $\nu_1$ )	A <sub>1g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>g</sub> +B <sub>g</sub>
	$\delta$ ( $\nu_2$ )	E <sub>1u</sub>	2A <sub>u</sub>	2A <sub>u</sub> +2B <sub>u</sub>
	$\nu_{as}$ ( $\nu_3$ )	A <sub>1u</sub>	A <sub>u</sub>	A <sub>u</sub> +B <sub>u</sub>
	T'	A <sub>1u</sub> +E <sub>1u</sub>	3A <sub>u</sub>	3A <sub>u</sub> +3B <sub>u</sub>
	L	A <sub>2g</sub> +E <sub>1g</sub> <sup>a,*</sup>	2A <sub>g</sub> <sup>a</sup>	2A <sub>g</sub> +2B <sub>g</sub>
(1) TrMA	$\nu$ NH	A <sub>1</sub>	A	A <sub>g</sub> +A <sub>u</sub> +B <sub>g</sub> +B <sub>u</sub>
	$\delta$ NH	E	2A	2A <sub>g</sub> +2A <sub>u</sub> +2B <sub>g</sub> +2B <sub>u</sub>
	$\nu_s$ NC <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	A	A <sub>g</sub> +A <sub>u</sub> +B <sub>g</sub> +B <sub>u</sub>
	$\nu_{as}$ NC <sub>3</sub>	E	2A	2A <sub>g</sub> +2A <sub>u</sub> +2B <sub>g</sub> +2B <sub>u</sub>
	$\delta$ NC <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> +E	3A	3A <sub>g</sub> +3A <sub>u</sub> +3B <sub>g</sub> +3B <sub>u</sub>
	$\nu_{as}$ CH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub> +2E	6A	6A <sub>g</sub> +6A <sub>u</sub> +6B <sub>g</sub> +6B <sub>u</sub>
	$\nu_s$ CH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> +E	3A	3A <sub>g</sub> +3A <sub>u</sub> +3B <sub>g</sub> +3B <sub>u</sub>
	$\delta_{as}$ CH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub> +2E	6A	6A <sub>g</sub> +6A <sub>u</sub> +6B <sub>g</sub> +6B <sub>u</sub>
	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> +E	3A	3A <sub>g</sub> +3A <sub>u</sub> +3B <sub>g</sub> +3B <sub>u</sub>
	$\rho$ CH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub> +A <sub>2</sub> +2E	6A	6A <sub>g</sub> +6A <sub>u</sub> +6B <sub>g</sub> +6B <sub>u</sub>
	$\tau$ CH <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> +E	3A	3A <sub>g</sub> +3A <sub>u</sub> +3B <sub>g</sub> +3B <sub>u</sub>
	T'	A <sub>1</sub> +E	3A	3A <sub>g</sub> +3A <sub>u</sub> +3B <sub>g</sub> +3B <sub>u</sub>
	L	A <sub>2</sub> +E	3A	3A <sub>g</sub> +3A <sub>u</sub> +3B <sub>g</sub> +3B <sub>u</sub>
Mn <sup>2+</sup>	T'		<i>C<sub>1</sub></i>	<i>C<sub>2h</sub></i>
			3A	3A <sub>g</sub> +3A <sub>u</sub> +3B <sub>g</sub> +3B <sub>u</sub>

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3 - A análise do grupo de fatores para a fase  $\beta$  (C2/c) do TrMAMnN<sub>3</sub>. Em vermelho os modos ativos no Raman e em preto os modos ativos no IR. a O número de librações é reduzido devido à linearidade do íon azida. \* – falta um L (A, Ag).

Íon	Vibração	Simetria do íon livre	Sítio de simetria	Simetria do grupo de fator
		<i>D<sub>3h</sub></i>	<i>C<sub>2</sub></i>	<i>C<sub>2h</sub></i>
(2)	$\nu_s$ ( $\nu_1$ )	A <sub>1g</sub>	A	A <sub>g</sub> +A <sub>u</sub>

$N_3^-$	$\delta (v_2)$	$E_{1u}$	$2B$	$2B_g+2B_u$
	$v_{as} (v_3)$	$A_{1u}$	$A$	$A_g+A_u$
	$T'$	$A_{1u}+E_{1u}$	$A+2B$	$A_g+A_u+2B_g+2B_u$
	$L$	$A_{2g}+E_{1g}^{a,*}$	$A+B^*$	$A_g+A_u+B_g+B_u$
		$D_{\infty h}$	$C_i$	$C_{2h}$
<b>(-1)</b> $N_3^-$	$v_s (v_1)$	$A_{1g}$	$A_g$	$A_g+B_g$
	$\delta (v_2)$	$E_{1u}$	$2A_u$	$2A_u+2B_u$
	$v_{as} (v_3)$	$A_{1u}$	$A_u$	$A_u+B_u$
	$T'$	$A_{1u}+E_{1u}$	$3A_u$	$3A_u+3B_u$
	$L$	$A_{2g}+E_{1g}^{a,*}$	$2A_g^a$	$2A_g+2B_g$
<b>(-1)</b> $Mn^{2+}$	$T'$		$C_i$	$C_{2h}$
			$3A_u$	$3A_u+3B_u$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4 - A análise do grupo de fatores para a fase  $\gamma$  ( $R\bar{3}m$ ) do  $TrMAMnN_3$ . Em vermelho os modos ativos no Raman e em preto os modos ativos no IR

Íon	Vibração	Simetria do íon livre	Sítio de simetria	Simetria do grupo de fator
<b>(-3m)</b> $Mn^{2+}$	$T'$		$D_{3d}$	$C_{2h}$
			$A_{2u}+E_u$	$A_u+2B_u$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os modos de rede são observados na região de baixo número de onda, abaixo de  $300\text{cm}^{-1}$ , onde picos relativamente intensos atribuídos aos modos translacional e vibracionais dos íons de  $N_3^-$  são observados entre  $145$  e  $220\text{cm}^{-1}$ . Como moléculas livres, os íons  $N_3^-$  possuem simetria  $D_{\infty h}$ , e considerando a simetria do grupo de fatores  $C_{2h}$  e a simetria dos locais ( $C_1$  e  $C_i$ ) onde as moléculas são colocadas na estrutura, os modos translacionais e libracionais ao longo de  $c$  e modos vibracionais em o plano  $ab$  são todos Raman ativos, enquanto aqueles relacionados à simetria do local  $C_i$  são Raman inativos.

De acordo com as regras de seleção, os modos translacionais e libracionais do cátion  $TrMA^+$  (localizado na posição geral,  $C_1$ ) também são Raman ativos, mas são menos intensos e observados em números de onda ainda mais baixos (abaixo de  $140\text{cm}^{-1}$ ). Os modos de torção ( $\tau\text{CH}_3$ ) do grupo  $\text{CH}_3$  são normalmente observados na região entre  $250$  e  $300\text{cm}^{-1}$ , onde detectamos uma banda de baixa intensidade em  $272\text{cm}^{-1}$ . Os modos de traslação dos cátions  $Mn^{2+}$  são Raman ativos apenas na fase  $\alpha$ , uma vez que os cátions estão localizados em um centro de inversão nas fases de alta temperatura. Acima de  $300\text{cm}^{-1}$ , o espectro é dominado pelos modos internos do  $TrMA^+$ . Os modos observados em números de onda entre  $400$  e  $1000\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos principalmente aos modos do

esqueleto  $\text{NC}_3$  (N-C-N), como o alongamento simétrico ( $\nu(\text{NC}_3)$ ), e alongamento antissimétrico ( $\nu_{\text{as}}(\text{NC}_3)$ ), que ocorrem em 814 e 979  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, enquanto o modo de flexão ( $\delta(\text{NC}_3)$ ) aparece como uma banda fraca em 406  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, vários modos internos de baixa intensidade de  $\text{TrMA}^+$  foram observados entre 1000 - 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Eles são atribuídos principalmente aos modos de balanço (*rocking*) do  $\text{CH}_3$  observados em 1046 e 1230  $\text{cm}^{-1}$  e aos modos de flexão do grupo  $\text{CH}_3$  ( $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$   $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ ) observados em 1446 e 1471  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos mais proeminentes foram observados em 1358 e 1367  $\text{cm}^{-1}$ . Esses números de onda estão relacionados à vibração fundamental do modo de estiramento simétrico  $\nu_1$  dos ligantes da ponte azida  $\text{N}_3^-$ . Notavelmente, estes modos são bastante importantes na compreensão dos mecanismos de transição de fase, pois são sensíveis à interação entre a rede e o cátion  $\text{TrMA}^+$  através de ligações de hidrogênio e indicam a tendência da força intramolecular no ligante azida. Além disso, um modo atribuído às vibrações de deformação  $\delta\text{NH}$  foi observado em 1371  $\text{cm}^{-1}$ .

Os modos de alongamento simétrico ( $\nu_{\text{s}}$ ) e alongamento antissimétrico ( $\nu_{\text{as}}$ ) do grupo  $\text{CH}_3$  são geralmente observados em números de onda acima de 2800  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos observados nos modos 2957 e 2972  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a vibrações de estiramento simétrico  $\text{CH}_3$ , enquanto aqueles observados em números de onda acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos como combinações de modos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo  $\text{CH}_3$ . Curiosamente, o modo de estiramento  $\text{NH}$  foi observado como uma banda larga no espectro Raman em  $\sim 3146$   $\text{cm}^{-1}$ . A posição deste modo pode ser usada para comparar o alongamento de ligações de hidrogênio entre compostos baseados no cátion  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$ , por exemplo, na presença das ligações de hidrogênio o modo  $\square\text{NH}$  exibe um alargamento significativo. A ligação de hidrogênio pode ser classificada como forte, moderada e fraca. Uma das interações de ligação de hidrogênio mais fortes é observada em sais de haleto  $(\text{CH}_3)_3\text{NHX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ ), nos quais a banda  $\square\text{NH}$  é observada entre 2600 e 2730  $\text{cm}^{-1}$  (SCHLAAK; COUZI; HUONG, 1976). Essas interações também são muito fortes em  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{SiF}_6$  e bastante direcionais ( $>160^\circ$ ), possuindo ligações N-H doadoras de 1,501-1,507 Å, separações  $\text{H}\cdots\text{F}$  de 1,634 e 1,651 Å, onde o estiramento  $\text{NH}$  é observado em 2810  $\text{cm}^{-1}$  (Ouasri *et al.*, 2021). Em compostos como  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{ClO}_4$  (Mylrajan; Srinivasan, 1988),  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{KFe}(\text{CN})_6]$  (Trzebiatowska *et al.*, 2019), as ligações H são consideradas ligações moderadas/fracas, e os modos  $\square\text{NH}$  são observados entre 3100 e 3200  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto números de onda próximos a 3.200  $\text{cm}^{-1}$  têm sido

evidências de interações de hidrogênio muito fracas (grupo NH livre) (Howe; Taylor, 1987) .

Tabela 5- Os modos ativos Raman observados (em cm-1) do  $\text{TrMAMnN}_3$  e sua respectiva atribuição.

$P2_1/c$ (295K)	$C2/c$ (340 K)	$R\bar{3}m$ (370 K)	Atribuição
3146 vw	3143 vw		$\nu(\text{NH})$ (Howe & Taylor, 1987; Mylrajan & Srinivasan, 1988; Trzebiatowska, 2021)
3037 m	3036 m		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (Mylrajan & Srinivasan, 1988; Ouasri <i>et al.</i> , 2003), $\nu_s\text{CH}_3$ (Trzebiatowska, 2021)
3028 m	3028 m	3031 m	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (Howe & Taylor, 1987; Trzebiatowska, 2021)
2972 m	2971 m	2969 m	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (Mylrajan & Srinivasan, 1988; Ouasri <i>et al.</i> , 2003; Trzebiatowska, 2021)
2957 m-sh	2955 w-sh	2952 w-sh	$\nu_s(\text{CH}_3)$ (Mylrajan & Srinivasan, 1988; Trzebiatowska, 2021)
2932 w-sh	2931 w-sh	2924 w-sh	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (Howe & Taylor, 1987), $\nu_s(\text{CH}_3)$ (Trzebiatowska, 2021)
2880 vw	2883 vw	2885 vw	overtone ( $2\times\delta(\text{CH}_3)$ ) (Mylrajan & Srinivasan, 1988; Trzebiatowska & Hermanowicz, 2021)
2805 vw	2806 vw		overtone ( $2\times\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ ) (da Silva <i>et al.</i> , 2020; Trzebiatowska & Hermanowicz, 2021)
1471 vw	1472 vw	1469 vw	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (Howe & Taylor, 1987; Trzebiatowska, 2021), $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ (Ouasri <i>et al.</i> , 2003)
1446 vw	1447 vw	1449 vw	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (Howe & Taylor, 1987; Mylrajan & Srinivasan, 1988; Trzebiatowska, 2021)
1371 s	1370 s	1373 s	$\delta(\text{NH})$ (Howe & Taylor, 1987; Trzebiatowska, 2021)
1367 vs / 1358 s	1367 vs / 1360 s	1367 vs / 1363 s	$\nu_s(\nu_1)(\text{N}_3^-)$ (da Silva <i>et al.</i> , 2020; Trzebiatowska <i>et al.</i> , 2019; Trzebiatowska & Hermanowicz, 2021)
1230 vw	1229 vw	1229 vw	$\rho(\text{CH}_3)$ (Howe & Taylor, 1987; Mylrajan & Srinivasan, 1988; Trzebiatowska, 2021;

			Trzebiatowska & Hermanowicz, 2021)
1046 w	1048 vw	1047 vw	$\rho(\text{CH}_3)$ (da Silva <i>et al.</i> , 2020; Trzebiatowska <i>et al.</i> , 2019; Trzebiatowska & Hermanowicz, 2021)
979 w	978 w	977 w	$\nu_{\text{as}}(\text{NC}_3)$ (Mylrajan & Srinivasan, 1988; Ouasri <i>et al.</i> , 2003)
814 w	813 w	813 w	$\nu(\text{NC}_3)$ (Howe & Taylor, 1987; Mylrajan & Srinivasan, 1988; Ouasri <i>et al.</i> , 2003)
	481 vw	481 vw	$\delta(\text{NC}_3)$ (Howe & Taylor, 1987; Mylrajan & Srinivasan, 1988)
406 vw	406 vw	407 vw	$\delta(\text{NC}_3)$ (Howe & Taylor, 1987; Mylrajan & Srinivasan, 1988; Ouasri <i>et al.</i> , 2003)
272 vw	269 vw		$\tau(\text{CH}_3)$ (Howe & Taylor, 1987; Mylrajan & Srinivasan, 1988; Ouasri <i>et al.</i> , 2003)
219 s	215 s	199 s	$\text{L}(\text{N}_3^-)$ (da Silva <i>et al.</i> , 2020; Trzebiatowska <i>et al.</i> , 2019; Trzebiatowska & Hermanowicz, 2021)
189 s	186 s	181 m	$\text{L}(\text{N}_3^-)$ (da Silva <i>et al.</i> , 2020; Trzebiatowska <i>et al.</i> , 2019; Trzebiatowska & Hermanowicz, 2021)
152 m	148 m	162 w	$\text{L}(\text{N}_3^-)$ , $\text{T}'(\text{N}_3^-)$ (da Silva <i>et al.</i> , 2020; Trzebiatowska <i>et al.</i> , 2019; Trzebiatowska & Hermanowicz, 2021)
133 w	127 w		$\text{T}'(\text{TMA})$ (da Silva <i>et al.</i> , 2020; Trzebiatowska & Hermanowicz, 2021)

\*Chave: vs-muito forte, s-forte, sh-ombro, m-médio, w-fraco, vw-muito fraco;  $\nu_s$ —alongamento simétrico,  $\nu_{\text{as}}$ —alongamento assimétrico,  $\nu_s$  —alongamento simétrico,  $\nu_{\text{as}}$  —alongamento assimétrico,  $\nu_{\text{as}}$  — flexão assimétrica,  $\nu_s$ - flexão simétrica (tesoura),  $\rho$ -balanço,  $\tau$ -torção (torção), T—translação, L—libração.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.5.2 Espectro Raman em função da temperatura

As Figura 14(a)-(d) mostram os espectros Raman de  $\text{TrMAMnN}_3$  de 295 K a 390 K na faixa de números de onda de 100 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ . As linhas turquesa indicam as temperaturas críticas para as transições de fase de acordo com DSC,  $T_{\alpha \rightarrow \beta} = 330$  K e  $T_{\beta}$

→ $\gamma$  = 359 K (no aquecimento), temperaturas nas quais mudanças sutis nos espectros Raman podem ser notadas.

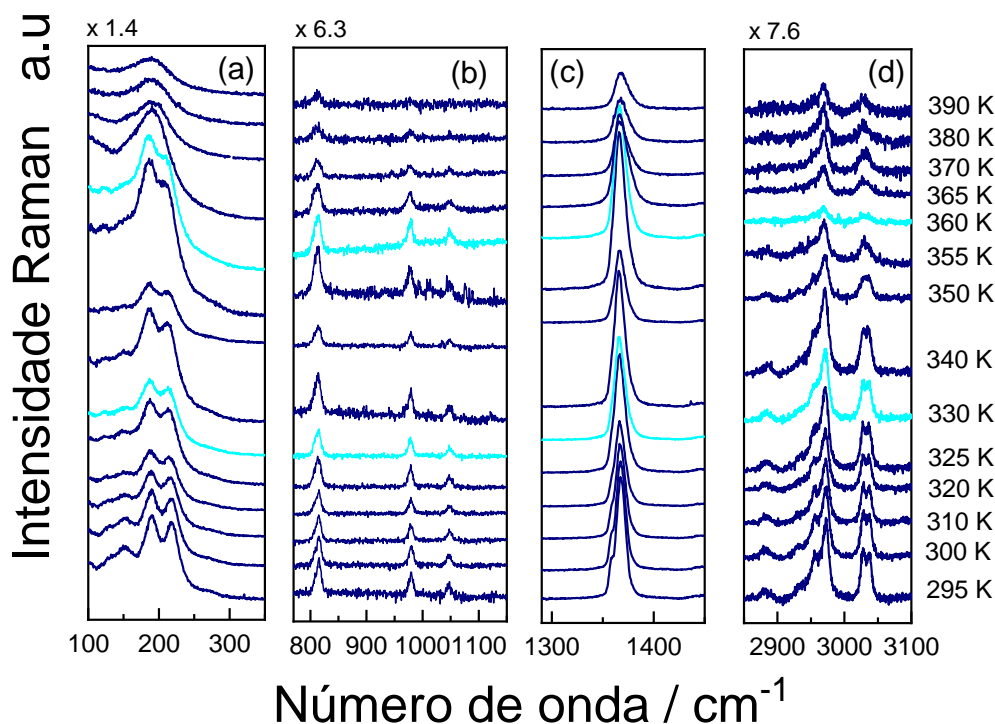


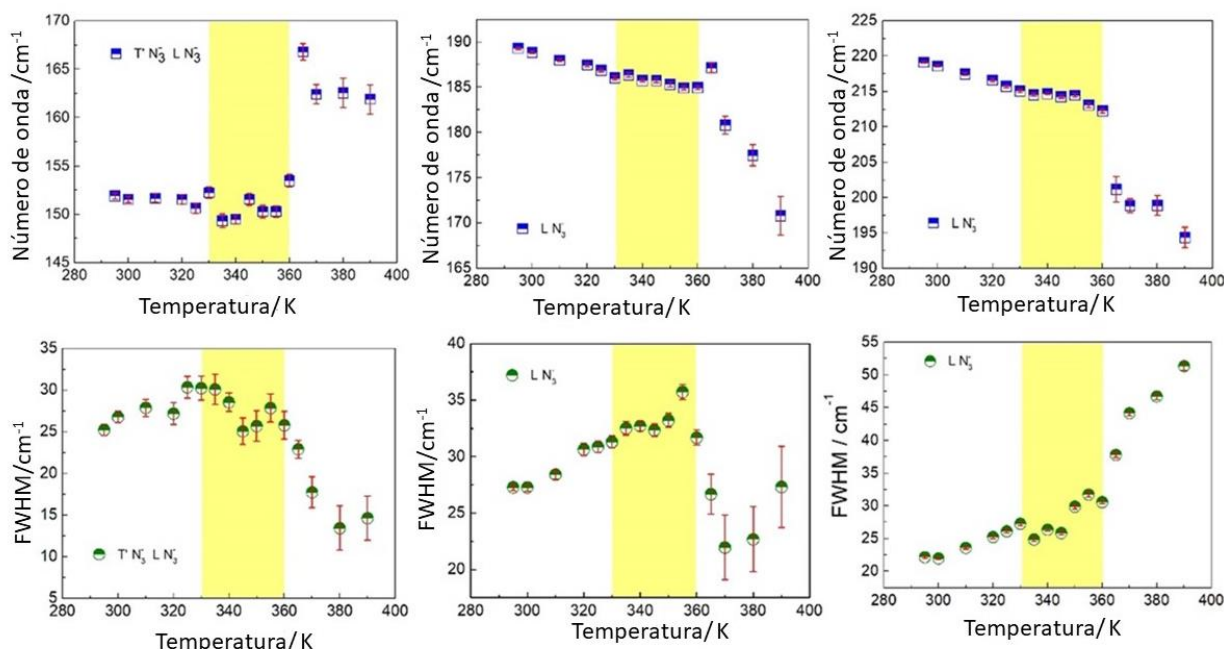
Figura 14 - Espectros Raman de dependência de temperatura de TrMAMnN<sub>3</sub> em temperaturas de até 390 K na região de (a) 100–350 cm<sup>-1</sup>, (b) 750–1150 cm<sup>-1</sup>, (c) 1280–1450 cm<sup>-1</sup> e (d) 2850 – 3100 cm<sup>-1</sup>. As linhas azuis claras indicam as temperaturas críticas das transições.

Fonte: elaborado pelo autor.

Em geral, os espectros de TrMAMnN<sub>3</sub> mostram uma tendência natural para os modos observados se alargarem e reduzirem em intensidade com o aumento da temperatura. No entanto, mudanças anômalas são observadas em todas as regiões do espectro próximas às temperaturas críticas, especialmente na região de baixo número de onda relacionada aos modos de rede e na região de maior número de onda associada aos modos do grupo CH<sub>3</sub>. A Figura 15 mostra o comportamento do número de onda e FWHM (*Full Width at Half Maximum*, e em português significa Largura à Meia Altura) dos modos translacionais e libracionais dos íons N<sub>3</sub><sup>-</sup> para toda a faixa de temperatura estudada. Anomalias evidentes podem ser observadas no número de onda e no

comportamento do FWHM desses modos, especialmente em torno da transição de fase  $\beta \rightarrow \gamma$  que ocorre a 359 K (sob aquecimento), de acordo com as análises DSC. No entanto, nenhuma anomalia significativa pode ser observada para os modos translacional e libracional do ligante azida na transição de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  (em  $\sim 330$  K), mesmo no que diz respeito ao comportamento FWHM, que é bastante sensível à ordem estrutural (Chitnis *et al.*, 2018a; Trzebiatowska-Gusowska; Gagor, 2017; Trzebiatowska; Ptak, 2019). Este resultado é consistente com a modificação sutil da estrutura relativa a esta transição e a ausência da desordem de curto e longo alcance dos ligantes azida até 359 K.

Figura 15 - Dependência do número de onda (painéis superiores) e FWHM (painéis inferiores) da temperatura dos modos de rede mais representativos. As linhas verticais sólidas em vermelho indicam a barra de erro de cálculo.



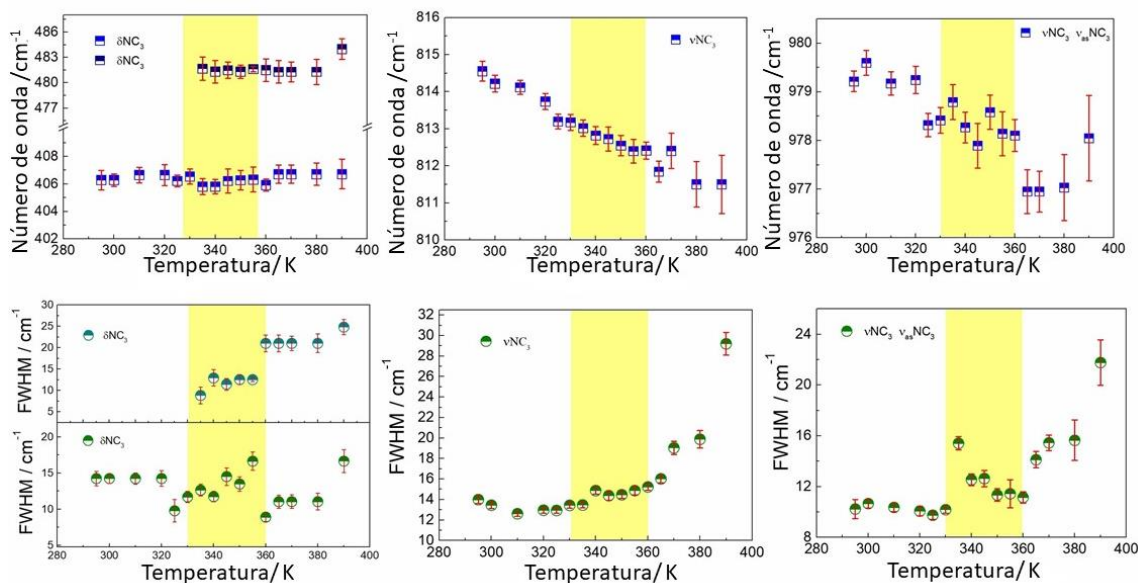
Fonte: Elaborada pelo autor.

O número de onda do modo em  $\sim 152$   $\text{cm}^{-1}$  permanece praticamente invariante durante a transição  $\alpha \rightarrow \beta$ , enquanto sofre um aumento abrupto no número de onda para temperaturas acima de 359 K. Os modos em 189 e 219  $\text{cm}^{-1}$  seguem o comportamento esperado de amolecimento com o aumento da temperatura, sendo praticamente invariante durante a transição. Porém, por volta de 359 K, esses modos sofrem uma diminuição abrupta no número de onda, marcando claramente o início da transição  $\beta \rightarrow \gamma$ . Por outro lado, as larguras destes modos apresentaram tendências significativas para temperaturas acima de 359 K, o que reflete no aumento da desordem estrutural do ligante azida  $\text{N}_3$  e a

redução da distorção nas ligações aniônicas que passam a ter mais ligantes lineares (de  $177,40^\circ$  a  $180^\circ$ ). Em particular, o modo de libração de  $N_3^-$  observado em  $\sim 219\text{ cm}^{-1}$  provou ser o mais sensível ao aumento da desordem, exibindo uma forte tendência de alargamento na fase trigonal.

A Figura 16 mostra a dependência da temperatura do número de onda e FWHM dos modos relacionados ao grupo  $NC_3$  do cátion  $TrMA^+$ . Os modos esqueléticos  $NC_3$  provaram que os cátions  $TrMA^+$  não distorcem durante as transições de fase observadas, enquanto os modos  $\delta NC_3$  de flexão e alongamento simétrico  $\nu NC_3$  não mostram quaisquer mudanças marcantes no número de ondas durante a transição de fases. O leve e contínuo desvio para o vermelho do número de onda do modo de estiramento simétrico indica que a ligação C-N está se enfraquecendo, enquanto o modo de flexão  $\delta NC_3$  aponta para mudanças fracas nos ângulos de ligação  $NC_3$  ao longo das transformações estruturais. Vale ressaltar que um comportamento diferente foi observado para outros compostos de azida, como  $TMACdN_3$  e  $TMAMnN_3$ , nos quais o modo  $\nu_s NC_4$  apresentou variações abruptas em seu número de onda e eventualmente na largura de banda do fônon nas temperaturas de transição de fase que estão associadas à distorção e processo de ordem-desordem no cátion A (Silva *et al.*, 2020; Trzebiatowska; Hermanowicz, 2021). As mudanças mais notáveis nesta região do espectro durante a transição  $\alpha \rightarrow \beta$  foram o surgimento do modo de flexão  $\delta NC_3$  em  $481\text{ cm}^{-1}$  e as sutis descontinuidades observadas em FWHM dos modos de flexão  $\delta NC_3$  e de estiramento assimétrico  $\nu_{as} NC_3$  em  $406$  e  $978\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas mudanças invulgares podem ser diretamente atribuídas à transição estrutural. Durante ambas as transições de fase, o  $TrMA^+$  experimenta um processo de ordem e desordem, primeiro relacionado ao centro da molécula em relação à estrutura e posteriormente devido à desordem nos grupos  $CH_3$ . Além disso, essas mudanças notáveis na largura de linha dos modos  $\delta NC_3$  e  $\nu_{as} NC_3$  foram atribuídas a uma reorientação do cátion em torno de um eixo perpendicular ao eixo molecular  $C_3$  durante as transições de fase (Du *et al.*, 2015; Schlaak, 1977), tal estado dinâmico do A cátion é observado nas propriedades dielétricas (Du *et al.*, 2015).

Figura 16 – Dependência da temperatura do número de onda (painéis superiores) e FWHM (painéis inferiores) da região dos modos do esqueleto  $NC_3$ .

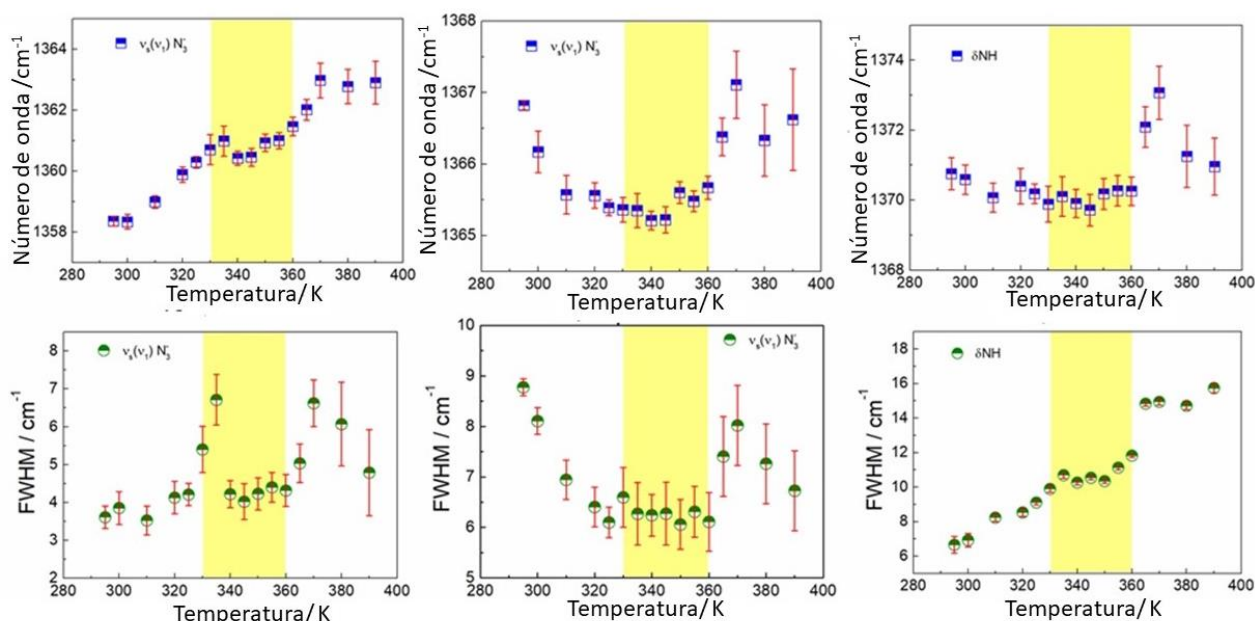


Fonte: Elaborada pelo autor.

Mudanças significativas nos espectros Raman relacionados às estruturas metalazida foram observadas ao longo de ambas as transições de fase. Curiosamente, os modos de estiramento simétrico  $\nu_s(\nu_1)N_3^-$  dos ligantes da ponte de azida observados em  $\sim 1360$  e  $1367\text{ cm}^{-1}$  exibiram uma mudança incomum no número de onda para o azul no aumento da temperatura, como mostrado na Figura 17. Esta mudança para níveis mais altos os números de onda no aquecimento indicam o fortalecimento das ligações intramoleculares nas moléculas de azida, enquanto as interações com íons metálicos e cátion  $\text{TrMA}^+$  por meio de ligações de hidrogênio tornam-se mais fracas (Trzebiatowska; Ptak, 2019). Os modos de alongamento simétrico estão presentes em todas as fases estruturais e mostraram-se muito sensíveis a ambas as transições de fase, exibindo mudanças na tendência do número de onda e mudanças marcantes no FWHM (ver Figura 17). Este comportamento é consistente com as transições de primeira ordem esperadas. No entanto, não foram observadas alterações escalonadas no FWHM em torno das temperaturas críticas, o que é consistente com a ordem estrutural de longo alcance nos ligantes  $N_3^-$ , especialmente em relação à transição  $\alpha \rightarrow \beta$  ( $\sim 330\text{ K}$ ), onde apenas alterações de curto alcance poderiam ser esperado. O modo de deformação  $\delta\text{NH}$  ( $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ ) mostrou tanto as mudanças no número de onda quanto a descontinuidade FWHM acima de  $359\text{ K}$ . Este processo de alargamento contínuo das bandas  $\delta\text{NH}$  durante o aquecimento (Figura 17) é uma evidência do desordenamento das ligações de hidrogênio  $\text{N-H}\cdots\text{N}$  em  $\text{TrMAMnN}_3$ ,

sendo ainda mais evidentes acima de 359 K (Chitnis et al., 2018a; Trzebiatowska; Hermanowicz, 2021).

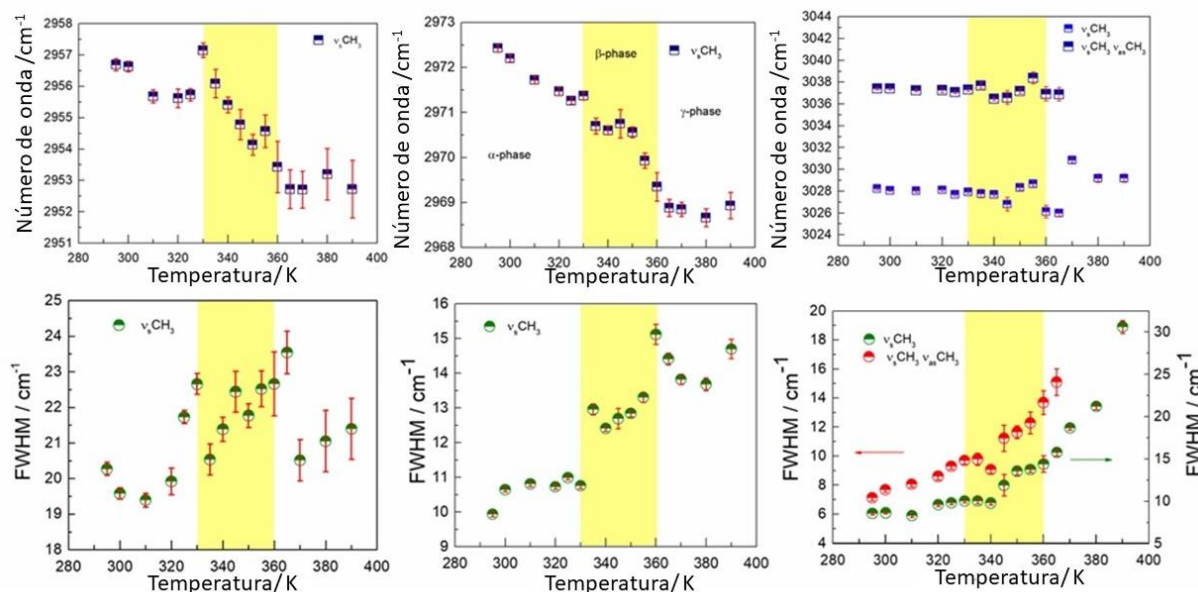
Figura 17 – Dependência da temperatura do número de onda (painel direito) e FWHM (painel esquerdo) dos modos de estiramento simétrico  $\nu_s(\nu_1)N_3^-$  dos ligantes de ponte de azida e do modo de deformação  $\delta NH$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalmente, a Figura 18 mostra a influência da temperatura no número de onda e FWHM dos modos de alongamento do grupo  $CH_3$ . A mudança mais notável na posição ocorreu no modo de alongamento simétrico observado em  $\sim 2957 \text{ cm}^{-1}$  durante a transição  $\alpha \rightarrow \beta$ , que mostrou uma tendência de diminuição monotônica do número de ondas após o aquecimento. Por outro lado, nos demais modos observados  $\sim 2972$ ,  $3028$  e  $3037 \text{ cm}^{-1}$ , que foram atribuídos ao alongamento simétrico e à combinação de alongamento simétrico e antissimétrico, as anomalias observadas no número de onda foram mais sutis. Vale ressaltar que o modo em  $3037 \text{ cm}^{-1}$  não pôde ser observado acima de  $T_c$ , pois esta transição de fase é caracterizada por uma mudança no sistema cristalino e a simetria aumenta, eventualmente alguns modos podem se fundir ou desaparecer.

Figura 18-Dependência da temperatura do número de onda (painéis superiores) e FWHM (painéis inferiores) dos modos de estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) e antissimétrico ( $\nu_{as}$ ) do grupo  $\text{CH}_3$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

O processo de ordem e desordem no cátion  $\text{TrMA}^+$  foi claramente pronunciado pelo alargamento das bandas  $\text{CH}_3$  com o aumento da temperatura, como observado anteriormente nos demais modos internos. No entanto, apesar das mudanças abruptas no FWHM nas temperaturas críticas, elas foram muito menos notáveis do que o aumento repentino de FWHM observado para  $\text{LN}_3^-$  libracional,  $\tau\text{CH}_3$  torcional (atingindo  $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ ) e alongamento simétrico  $\nu_s\text{CH}_3 / \nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$  modos (de  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ ) para compostos baseados em TMA, como  $\text{TMAcDn}_3$  e  $\text{TMAMn}_3$ . Esses processos de desordem de ordem relativamente restritos dos cátions  $\text{TrMA}^+$  impactam diretamente a variação da entropia através das transições de fase e parecem ser uma consequência de interações intermoleculares (por exemplo, interação iônica e ligações de hidrogênio).

#### 4.6 Conclusão

O composto híbrido orgânico-inorgânico de perovskita  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  foi obtido pelo método de síntese por difusão em solução. Por medições de calorimetria diferencial de varredura (DSC), confirmamos que este composto sofre duas transições de fase estruturais reversíveis em torno de  $T \sim 330 \text{ K}$  e  $\sim 359 \text{ K}$ . A variação de entropia e a

sintonização barocalórica da transição de fase de primeira ordem observada em 359K foram determinadas como  $|\Delta S| \sim 22,3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  e  $|\delta T_t/\delta P| \sim 3,17 \text{ K kbar}^{-1}$ , respectivamente. Estes valores são significativamente inferiores aos relatados anteriormente para o composto análogo  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ , com quem partilha uma estrutura semelhante. Estes resultados indicam que um novo hóspede polar  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$  com ligações H influencia fortemente o processo de ordem-desordem dos compostos azida-perovskita. Curiosamente, através da análise da espectroscopia Raman dependente da temperatura, conseguimos obter *insights* sobre as transformações estruturais do  $\text{TrMAMnN}_3$  e analisar o papel das ligações H no processo de ordem-desordem.

Análise detalhada do espalhamento Raman dependente da temperatura até 390 K na faixa de números de onda entre 100 e 3100  $\text{cm}^{-1}$  foi realizada. Os modos reticulado e interno dos grupos moleculares  $\text{NC}_3$ ,  $\text{N}_3^-$  e  $\text{CH}_3$  mostraram anomalias notáveis no número de onda e no FWHM. O comportamento suave dos modos de rede durante a primeira transição de fase a 330 K indica que esta transição é impulsionada principalmente pelo cátion A devido a processos de ordem-desordem e sua dinâmica de reorientação molecular. Os modos internos do  $\text{TrMA}^+$  relacionados ao grupo  $\text{NC}_3$  mostraram que o cátion A não sofre distorção significativa durante as transições de fase. Um comportamento de amolecimento contínuo dos modos de estiramento é observado com o aumento da temperatura, enquanto os modos de deformação permanecem praticamente inalterados. Entretanto, variações importantes na largura de linha dos modos de deformação  $\delta\text{NC}_3$  e alongamento assimétrico  $\nu_{\text{as}}\text{NC}_3$  indicam que eles são influenciados pela desordem no cátion e principalmente pela modificação em sua dinâmica rotacional.

Com a redução da distorção da rede, principalmente acima de 359 K, os modos de estiramento simétrico ( $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3$ ) do ligante azida indicam um aumento em suas forças intermoleculares, enquanto foi notado um enfraquecimento da interação entre os íons  $\text{N}_3^-$  e  $\text{TrMA}^+$ . O FWHM destes modos foi sensível a processos de desordem de ordem que crescem com o enfraquecimento das ligações de hidrogênio. As ligações H provaram ser fundamentais para a estabilização do cátion A descentralizado nas fases de baixa temperatura e parecem restringir o processo de ordem-desordem durante as transições de fase. Estas ligações tornam-se desordenadas na fase de alta temperatura, conforme indicado pelo alargamento do modo  $\delta\text{NH}$ . As variações sutis no número de onda dos modos de estiramento do grupo  $\text{CH}_3$  demonstram que as distorções da rede influenciaram

fracamente esses modos e a dinâmica de reorientação do cátion  $\text{TrMA}^+$ . No entanto, foram bastante sensíveis aos processos de ordem-desordem, que apesar de serem consideravelmente menos extensos em comparação com outros sistemas de azida, impuseram anomalias evidentes no FWHM dos modos de estiramento simétrico.

## 5 PROPRIEDADES VIBRACIONAIS E TÉRMICAS DA PEROVSKITA HÍBRIDA DE AZIDA DMAMnN<sub>3</sub>

Neste capítulo discutiremos os efeitos da temperatura nas propriedades estruturais, vibracionais e térmicas do composto DMAMnN<sub>3</sub> [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

### 5.1 Síntese

Um monocristal de [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] foi obtida através do método de difusão lenta. Ele foi preparado com uma solução aquosa (5 mL) de NaN<sub>3</sub> (325 mg, 5mmol) e (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·HCl (478 mg, 5 mmol) que foi misturado com (4 mL) of MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (198mg, 1mmol) em uma solução aquosa. Após três semanas o cristal foi coletado de um béquer de vidro, e em seguida foi realizada uma limpeza utilizando metanol.

Figura 19 - Cristal da amostra DMAMnN<sub>3</sub>



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.2 Caracterização da Estrutura

Na condição ambiente de temperatura, a perovskita híbrida de azida DMAMnN<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>MnN<sub>10</sub>, tem estrutura ortorrômbica do grupo espacial *Cmca* (*Z*=8). Sua estrutura cristalina foi determinada em 2013 por Zhao *et al* (Zhao *et al.*, 2013b), cujos parâmetros

da célula unitária são:  $a = 12,1491(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,4926 (17) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.284(2)\text{\AA}$  e  $\beta = 93.614^\circ$ .

Usando Olex2 (Dolomanov *et al.*, 2009), as estruturas foram resolvidas por faseamento intrínseco através de SHELXT (Sheldrick, 2015a) e refinado por mínimos quadrados de matriz completa usando SHELXL (Sheldrick, 2015b), os parâmetros refinados da célula unitária foram determinados:  $a = 12.1399(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.2779(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.2223(3)\text{\AA}$  e  $\beta = 90^\circ$ , estando em acordo com os parâmetros reportados por (Zhao *et al.*, 2013b). As informações completas sobre célula unitária e refinamento de dados são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Resumo de dados de cristal e refinamentos estruturais para  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  diferentes temperaturas.

Dados do Cristal	270K	286K
Fórmula molecular	$\text{C}_2\text{H}_8\text{MnN}_{10}$	$\text{C}_2\text{H}_8\text{MnN}_{10}$
Formula weight	227.12	227.12
Temperatura [K]	278.0	286.0
Estrutura cristalina	Monoclínica	Ortorrâmbica
Grupo espacial (número)	$P2_1$ (4)	$Cmca$ (64)
$a$ [Å]	8.5469(3)	12.1399(3)
$b$ [Å]	12.1820(4)	12.2779(3)
$c$ [Å]	8.7334(4)	12.2223(3)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90.736(2)	90
$\gamma$ [°]	90	90
Volume [Å <sup>3</sup> ]	909.23(6)	1821.76(8)
Z	4	8
$\rho_{\text{calc}}$ [gcm <sup>-3</sup> ]	1.659	1.656
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.427	1.425
$F(000)$	460	920
Radiação	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ )	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ )
$2\theta$ range [°]	4.66 para 61.18 (0.70 Å)	10.02 para 61.26 (0.70 Å)

Fonte: Elaborada pelo autor.

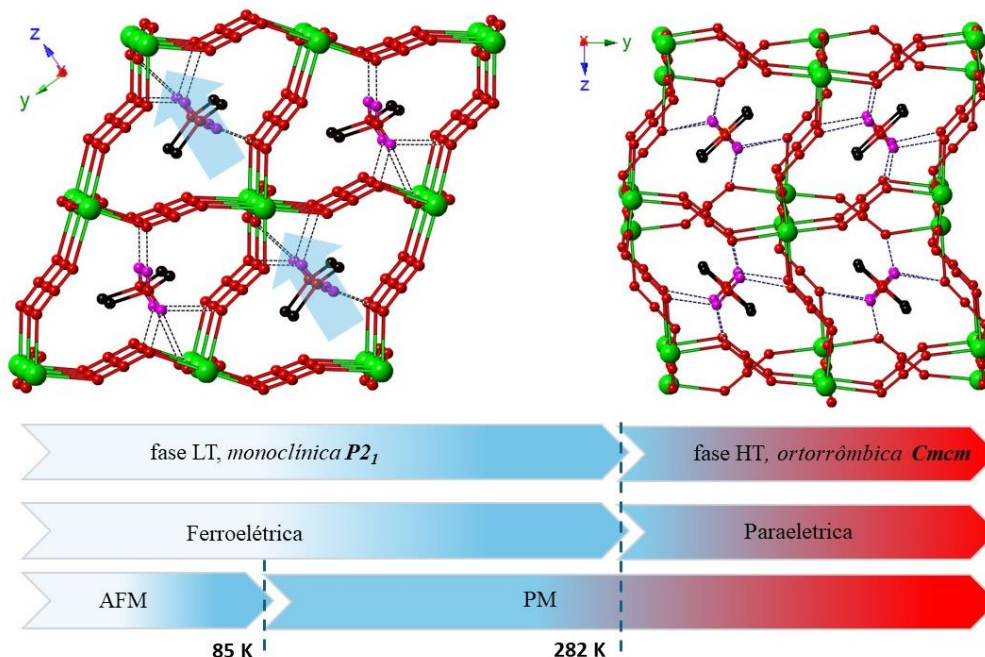
### 5.3 Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina e a pureza das amostras obtidas foram analisadas por difração de raios X de monocristal, realizada tanto à temperatura ambiente quanto em baixas temperaturas. Os dados estruturais resumidos são fornecidos na Tabela 6. Sabe-se que o  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  sofre uma transição de fase estrutural próxima à temperatura ambiente e, acima de 296/282 K (aquecimento/resfriamento), apresenta simetria ortorrômbica pertencente ao grupo espacial  $Cmca$  (nº 64), que corresponde à fase de alta

temperatura (HT) (Trzebiatowska; Ptak, 2019; Zhao *et al.*, 2013a). Nessa fase HT, a estrutura exibe uma configuração mais simétrica no esqueleto da perovskita e nos cátions de amina orgânica, conforme ilustrado na Figura 20. Os cátions DMA estão centrados nas cavidades da estrutura, formando ligações de hidrogênio N–H···O regulares com os ligantes azida. As ligações de hidrogênio são bifurcadas, variando de um comprimento de ligação mais forte de 2,375 Å a um comprimento de ligação mais fraco de 2,418 Å. Ao contrário de outras estruturas de azida de base-amina, nenhuma desordem é observada nos ligantes de azida ou nos cátions DMA.

Em baixas temperaturas (LT), [DMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] apresenta uma estrutura monoclínica com o grupo espacial polar P2<sub>1</sub> (nº 4). Nessa configuração, os cátions DMA deslocam-se para posições descentradas dentro das cavidades da estrutura perovskita, formando três ligações de hidrogênio com a estrutura distorcida [Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, com comprimentos de ligação variando de 2,375 a 2,427 Å, e uma única ligação de hidrogênio mais forte, medindo 2,017 Å, dentro do plano bc (ver Figura 20). Esses deslocamentos descentrados dos cátions DMA ao longo da estrutura distorcida [Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> permitem a formação de dipolos elétricos, como ilustrado na figura. Uma característica semelhante também foi observada por Aguirre *et al.* no composto de tetrametilamônio (TMA) [TMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], onde foi relatado que a transição de fase é impulsionada não apenas por um mecanismo de ordem-desordem, mas também por deslocamentos fora do centro dos cátions de tetrametilamônio e ligantes de azida (Gómez-Aguirre *et al.*, 2016). Essa combinação de características estruturais confere ao [DMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] um rico diagrama de fases de propriedades elétricas e magnéticas, exibindo uma transição ferroelétrica-paraelétrica a 296 K e uma transição magnética de paramagnética para ferromagnética a 85 K (ver Figura 20, parte inferior) (Names *et al.*, [s.d.]; Zhao *et al.*, 2013a).

Figura 20 – Representação das estruturas cristalinas de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ : à esquerda, fase LT ( $P2_1$ ); à direita, fase HT ( $Cmca$ ). As setas indicam anomalias nos fônons em  $\sim 296$  K e  $\sim 85$  K; linhas tracejadas mostram ligações  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ .



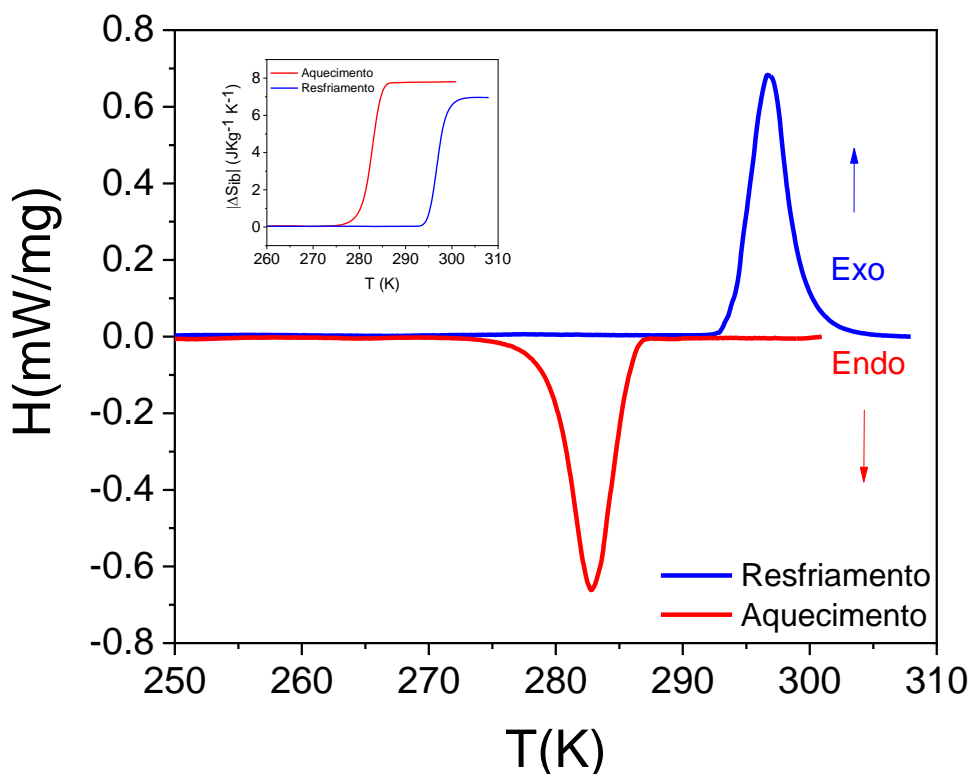
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 5.4 Caracterização Térmica e Parâmetros Barocalóricos

As medições de calorimetria diferencial de varredura (DSC) confirmaram a transição de fase monoclinica-ortorrômbica de primeira ordem em  $T_{\text{heating}}/T_{\text{cooling}} = 296/282$  K, conforme mostrado na Figura 21. A variação de entalpia isobárica ( $\Delta H_{\text{ib}}$ ) para as transições, determinada pela integração da área do pico de fluxo de calor, foi de  $2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A variação de entropia correspondente ( $\Delta S$ ) foi calculada usando a  $\Delta S = \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{Q_{(P)}}{T'} dT$ , onde  $Q_{(P)}$  é o fluxo de calor a pressão constante e  $T'$  é a taxa de variação da temperatura. Uma mudança de entropia relativamente grande de  $37,2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  associada à transformação reversível foi observada, como mostrado no *insert* da Figura 21. Este valor, quando comparado com outras perovskitas híbridas baseadas em azida, é menor do que o de  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  ( $\Delta S = 80 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), e ligeiramente maior do que o relatado para  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  ( $\Delta S = 22,3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) (Salgado-Beceiro *et al.*, 2020b; Silva *et al.*, 2023). Como  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  não apresenta uma transição de fase ordem-desordem extensa, a mudança de entropia observada surge principalmente de

variações na entropia vibracional entre as fases de baixa temperatura (LT) e alta temperatura (HT), impulsionadas pelo amolecimento coletivo de fônons durante a transição (Li *et al.*, 2022).

Figura 21 – Fluxo de calor  $dQ/|dT|$  em função da temperatura obtida em experimentos realizados de aquecimento e resfriamento do composto DMAMnN<sub>3</sub>.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 5.4.1 Estimação do Efeito Barocalórico via Equação de Clausius–Clapeyron

Combinando dados de difração de raios X em pó próximos à temperatura crítica com medições calorimétricas, calculamos o coeficiente barocalórico (BC) de [DMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] usando o método indireto baseado na equação de Clausius-Clapeyron,  $(\delta T_t/\delta P) = (\Delta V/\Delta S)$ , onde  $\Delta V$  é a variação relativa de volume próxima à temperatura de transição ( $T_t$ ) e  $\Delta S$  é a variação de entropia (Bermúdez-García; Sánchez-Andújar; Señarís-Rodríguez, 2017; Hadjiivanov *et al.*, 2021). O efeito barocalórico  $T_t/\delta P$  foi estimado em 2,94 K·kBar<sup>-1</sup>, um valor relativamente baixo comparado a outros relatados para compostos à base de TMA na família de perovskitas de azida, como [TMA][Cd(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

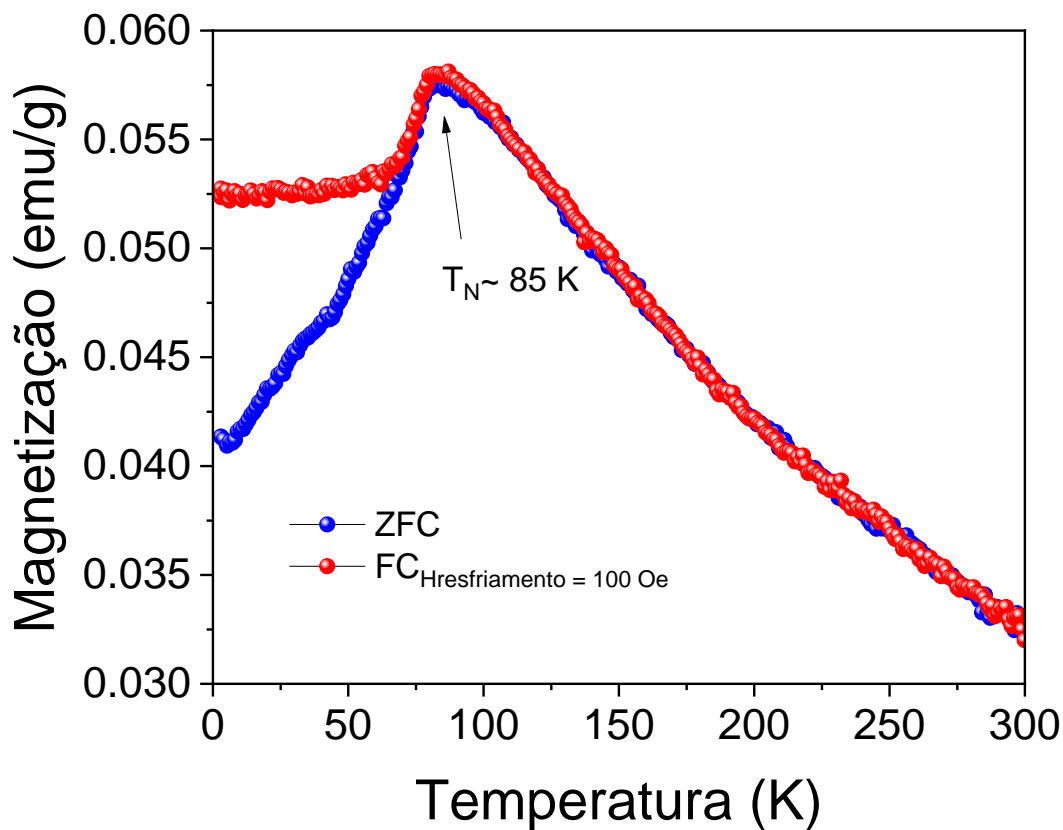
e [TMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], que apresentam valores de 12,4 e 11,7 K·kbar<sup>-1</sup>, respectivamente (Salgado-Beceiro *et al.*, 2020b; Silva *et al.*, 2020). Entretanto, este valor é comparável ao observado para [TrMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (3,17 K kBar<sup>-1</sup>).

Vale ressaltar que a interação entre o cátion (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4-n</sub><sup>+</sup> e a estrutura é particularmente influenciada pela presença de ligações de hidrogênio em compostos com n = 1-3. Essas interações N-H...N com os átomos de nitrogênio nos terminais dos ligantes azida aumentam progressivamente com a diminuição de n, levando a um impacto pronunciado na flexibilidade da rede hospedeira e na dinâmica de ordem-desordem tanto do cátion quanto dos ligantes azida de ponte (N<sub>3</sub><sup>-</sup>). Esses resultados indicam que a ausência ou o enfraquecimento dessas interações mediadas por ligações de hidrogênio podem modular a suscetibilidade do composto a estímulos externos, como temperatura e pressão, por exemplo, e o grau de liberdade da estrutura para gerar desordem estrutural.

## 5.5 Propriedades Magnéticas

A Figura 22 mostra as curvas de magnetização de resfriamento em campo zero (ZFC) e resfriamento em campo (FC) medidas sob um campo magnético externo de 100 Oe para a amostra [DMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Ambas as curvas aumentam com o resfriamento até a temperatura de Néel (T<sub>N</sub> ≈ 85 K), onde exibem uma cúspide pronunciada, característica de materiais antiferromagnéticos (AFM) (Cullity; Graham, 2008; Zhao *et al.*, 2013a), confirmando a transição magnética de um estágio paramagnético para a ordenação AFM de longo alcance devido à interação dos íons Mn<sup>2+</sup> através das azidas ponta a ponta (EE). Abaixo de T<sub>N</sub>, as curvas ZFC e FC tornam-se irreversíveis, um comportamento geralmente associado a interações magnéticas de longo alcance e frustração magnética. A figura inserida na Figura 22 mostra a curva magnética para 2 e 300 K, que não exibem saturação magnética (M<sub>s</sub>) nem um campo coercitivo (H<sub>c</sub>) significativo sob o campo aplicado máximo de 70 kOe.

Figura 22 – Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ . Dados FC (100 Oe, esferas vermelhas) e ZFC (esferas azuis). O *insert* mostra o *loop* de histerese a 2 e 300 K.



Fonte: Elaborada pelo autor.

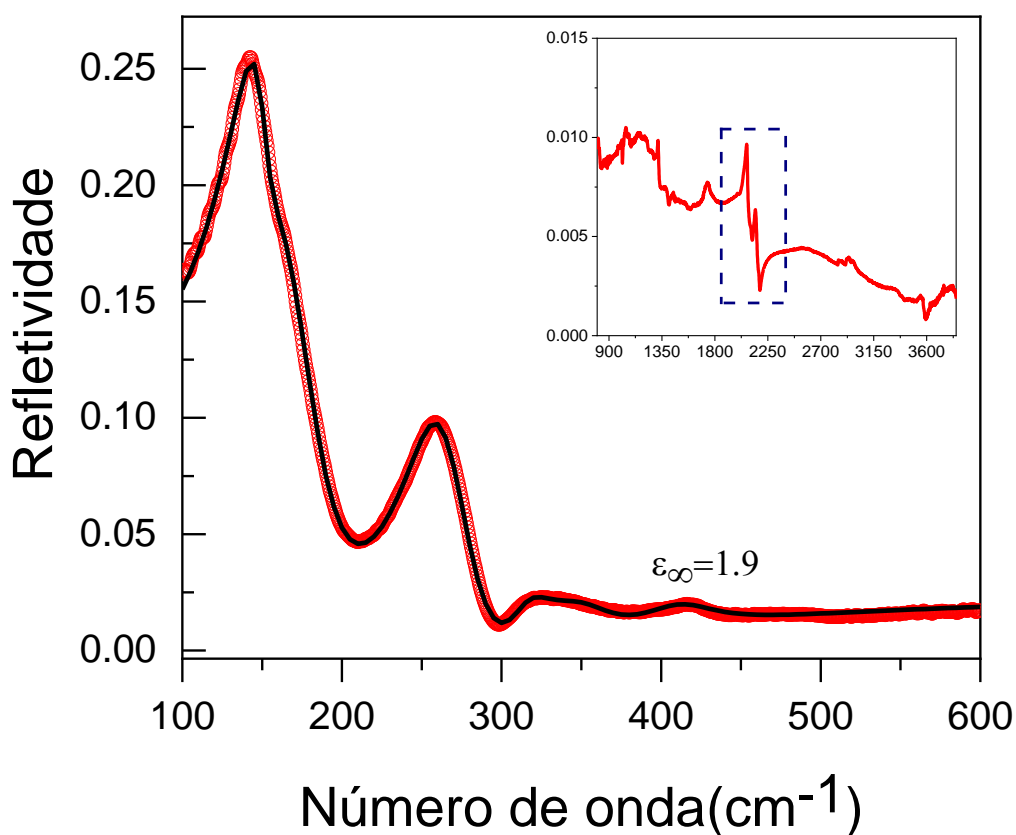
## 5.6 Propriedades Vibracionais da Perovskita de Azida Híbrida DMAMnN<sub>3</sub>

### 5.6.1 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 23 mostra o espectro de refletividade FTIR do composto  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  à temperatura ambiente na faixa de frequência de 100 a  $3800\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com a análise do grupo de fatores, considerando as simetrias dos sítios ocupados na estrutura cristalina dentro do grupo espacial  $Cmca$  ( $n^\circ 64$ ,  $Z = 8$ ), são esperados 249 modos vibracionais ópticos. Dentre esses modos, 126 ( $29_{A_g} \oplus 34_{B_{1g}} \oplus 30_{B_{2g}} \oplus 33_{B_{3g}}$ ) são ativos em Raman e 93 ( $32_{B_{1u}} \oplus 28_{B_{2u}} \oplus 33_{B_{3u}}$ ) são ativos no infravermelho (Silva *et al.*, 2013a). Embora tanto os ligantes azida quanto os cátions  $\text{DMA}^+$  permaneçam ordenados

nesta fase, o grande número de modos ativos pode ser atribuído às baixas simetrias dos sítios, às distorções ortorrômicas e à complexidade da estrutura molecular. No entanto, a análise do espectro revela uma sobreposição significativa dos modos, e a maioria dos observados acima de  $600\text{ cm}^{-1}$  são muito fracos, indicando uma baixa dinâmica de carga associada aos modos orgânicos internos (ver detalhe na Figura 23), como será discutido posteriormente.

Figura 23 - Espectro no infravermelho da amostra DMAMnN<sub>3</sub>. Os círculos abertos representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua representa a refletividade calculada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de refletividade infravermelha está diretamente relacionado à constante dielétrica do material, que pode ser descrita pela equação de Fresnel para a refletividade da luz em incidência quase normal em interfaces planas, como segue:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (6)$$

onde  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega)$  representa a função dielétrica complexa, expressa exclusivamente em termos da contribuição modos de vibração da rede no infravermelho. Esta função foi ajustada usando o modelo semiquântico de quatro parâmetros desenvolvido por Gervais e Pirou (Gervais; Pirou, 1974), de acordo com a equação:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^N \frac{\Omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO}}{\Omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO}} \quad (7)$$

O  $\varepsilon_{\infty}$  representa a constante dielétrica de alta frequência que corresponde à contribuição da polarização eletrônica, (n) indica o número de fônons,  $\omega_{j,TO}$  e  $\omega_{j,LO}$  representam as frequências dos ramos óptico transversal (TO) e óptico longitudinal (LO) do j-ésimo modo vibracional enquanto  $\gamma_{j,TO}$  e  $\gamma_{j,LO}$  são suas constantes de amortecimento correspondentes, respectivamente.

Além disso, este modelo permite a identificação dos fônons polares que contribuem de forma mais significativa para a constante dielétrica intrínseca do material através da intensidade dielétrica individual ( $\Delta\varepsilon_j$ ), revelando aqueles associados a grandes variações do momento dipolar e forte dinâmica de carga. A Tabela 7 mostra os parâmetros dos modos vibracionais e dielétricos obtidos, incluindo as perdas dielétricas intrínsecas ( $\tan\delta_j$ ), a constante dielétrica estática ( $\varepsilon_s = \varepsilon_{\infty} + \sum \Delta\varepsilon_j$ ) e o fator de qualidade ( $Q_u$ ), representa o recíproco da perda dielétrica, a qual indica a dissipação de energia no dielétrico e pode ser calculado por extrapolação para a região de micro-ondas (a 10 GHz).

Tabela 7-Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra DMAMnN<sub>3</sub>.

Modos	$\omega_{j,T_0}$ ( $cm^{-1}$ )	$\gamma_{j,T_0}$ ( $cm^{-1}$ )	$\omega_{j,L_0}$ ( $cm^{-1}$ )	$\gamma_{j,L_0}$ ( $cm^{-1}$ )	$\Delta\varepsilon_j$	$\tan\delta_j/\omega$
<b>1</b>	146.085	44.0387	152.565	17.5306	1.871802	$8.974 \cdot 10^{-4}$
<b>2</b>	151.799	23.9692	186.869	58.1823	0.184427	$4.457 \cdot 10^{-5}$
<b>3</b>	257.033	45.9506	280.831	44.6685	0.280836	$4.538 \cdot 10^{-5}$
<b>4</b>	315.071	31.2925	316.132	40.016	0.00755	$5.530 \cdot 10^{-7}$
<b>5</b>	352.446	54.8891	357.002	58.9759	0.03394	$3.484 \cdot 10^{-6}$
<b>6</b>	412.021	54.4352	414.136	61.6179	0.014393	$1.072 \cdot 10^{-6}$
$\varepsilon_{\infty} = 1.91$			$\sum \Delta\varepsilon_j = 2.39$		$\sum \tan\delta_j/\omega = 9.92 \cdot 10^{-4}$	
$\varepsilon_s = \varepsilon_{\infty} + \sum \Delta\varepsilon_j = 4.30$				$Q_u \times f(GHz) = 30257,488$		

Fonte: Elaborada pelo autor.

A constante dielétrica intrínseca ( $\varepsilon_s$ ) encontrada foi de aproximadamente 4,30, com as principais contribuições provenientes de modos de baixa frequência observados

na região far do infravermelho até  $450 \text{ cm}^{-1}$ . Os modos de alta frequência não contribuem significativamente para a constante dielétrica intrínseca deste composto (ver o detalhe da Figura 23), uma vez que acima de  $550 \text{ cm}^{-1}$  o espectro é dominado pela polarização eletrônica, que explica a constante dielétrica de alta frequência ( $\epsilon_\infty$ ) de 1,91, correspondente a um índice de refração de  $n = 1,38$ . Esses modos de alta frequência estão associados a vibrações internas complexas e rápidas dos íons  $\text{DMA}^+$  e  $\text{N}_3^-$ , exibindo uma diferença muito pequena entre as frequências dos ramos ópticos transversais  $\omega_{j,\text{TO}}$  e longitudinais  $\omega_{j,\text{LO}}$ , resultando em momentos dipolares menores, como refletido pelos pequenos valores de  $\Delta\epsilon_j$ .

Importantes destacar que os modos que mais contribuem para a constante dielétrica intrínseca são observados abaixo de  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Portanto, atribuir as características vibracionais desses modos torna-se crucial para a compreensão da sua contribuição. Os modos observados na faixa de  $146$  a  $152 \text{ cm}^{-1}$  estão associados ao movimento translacional da azida e do manganês ( $\text{T}'\text{N}_3\text{-T}'\text{Mn}$ ), já o modo de  $256 \text{ cm}^{-1}$  está associado a combinação do movimento libracional da azida com o translacional do manganês. Particularmente, considerando as frequências longitudinais ( $\omega_j, L_0$ ) observamos que o modo de frequência  $180 \text{ cm}^{-1}$  exibe uma rigidez dielétrica no valor de  $\Delta\epsilon_j = 1,87$ . Excluindo a polarização eletrônica, esse modo responde coletivamente 78% da constante dielétrica estática (infravermelho) e, é responsável por gerar o movimento dipolar mais significativo dentro do espectro do  $\text{DMAMnN}_3$ .

### 5.6.2 Espectroscopia Raman

A Figura 24 mostra o espectro Raman de  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  registrado à temperatura ambiente. O espectro se assemelha bastante aos observados para outros compostos do tipo perovskita com ponte azida que apresentam a ligação EE ( $\mu\text{-}1,3\text{-N}_3$ ), como  $\text{TMAMnN}_3$  e  $\text{TMACdN}_3$  (Silva *et al.*, 2020; Trzebiatowska; Ptak, 2019). Os modos vibracionais observados podem ser atribuídos às vibrações internas dos cátions  $\text{DMA}^+$  e dos ligantes azida  $\text{N}_3^-$ , bem como aos modos da rede cristalina. Nessa temperatura, o composto cristaliza no grupo espacial monoclinico  $\text{P}2_1(\text{N}^\circ 4, \text{Z} = 4)$ . De acordo com a análise do grupo de fatores  $\text{D}_{2h}$  e levando em consideração as ocupações dos sítios de Wyckoff, um total de 105 modos de fônons de Raman ativos são esperados para a fase de

baixa temperatura (LT), distribuídos entre as representações irredutíveis como a soma direta  $\Gamma^R = 53 A_g \oplus 52 B_g$ . Por outro lado, na fase de alta temperatura (HT), são previstos 126 modos Raman-ativos ( $29A_g \oplus 34B_{1g} \oplus 30B_{2g} \oplus 33B_{3g}$ ). Uma ligeira diminuição no número total de modos ativos é prevista para a fase monoclinica LT. A atribuição dos modos vibracionais para DMAMnN<sub>3</sub> foi relatada anteriormente e, na presente análise, adotamos a mesma classificação e notação de simetria propostas por M. Trzebiatowska *et al* (Trzebiatowska; Ptak, 2019), e estão resumidas na Tabela 8.

Tabela 8- Atribuição dos modos para a amostra DMAMnN<sub>3</sub>, onde em preto são os modos observados por (Trzebiatowska; Ptak, 2019) e em azul os modos observados em nossas medidas.

Raman	RAMAN			RAMAN	ATRIBUIÇÃO
<b>80 k</b>	10 K	80 K	300 K	300 K	
	3233w	3229w			$\nu_{as}(\nu_3)N_3^- + \nu_s(\nu_1)N_3^-$
<b>3195w</b>	3177w	3176w			$\nu_{as}NH_2^+$
				3166w	$\nu_{as}NH_2^+$
	3144w	3142w			$\nu_{as}NH_2^+$
<b>3041w</b>	3039w	3039w	3041sh		$\nu_{as}CH_3$
<b>3031m</b>	3028w	3027w	3032m	3027w	$\nu_{as}CH_3$
<b>3017w</b>	3019w	3017w		3023w	$\nu_{as}CH_3$
<b>2970s</b>			2977s		$\nu_sCH_3 \nu_{as}NH_2^+$
<b>2966s</b>	2963s	2963s/2967w		2963s	$\nu_sCH_3 \nu_{as}NH_2^+$
	2945w	2943w			$\nu_sCH_3$
<b>2918vw</b>			2913vw		$\nu_{as}NH_2^+$
<b>2909vw</b>					$\nu_{as}NH_2^+$
<b>2859w</b>	2856w	2856w	2857w	2853w	$2x\delta_{as}CH_3 \nu_sNH_2^+$
<b>2836vw</b>			2824vw		$2x\omega NH_2^+ \nu_sNH_2^+$
<b>2809w</b>	2808vw	2807vw	2804vw		$2x\omega NH_2^+ \nu_sNH_2^+$
<b>2793vw</b>	2795vw	2794vw			$2x\omega NH_2^+ \nu_sNH_2^+$
<b>1647vw</b>					<b>COMBINATION</b>
<b>1575w</b>	1575w	1575w	1589vw		$\delta_{as}NH_2^+$
<b>1470w</b>	1467w/1474w	1468w/1473w	1465w	1461w/1465w	$\delta_{as}NH_2^+$
<b>1464w</b>	1463w	1462w			$\delta_{as}CH_3$
	1409w	1410w			$\tau NH_2^+$
<b>1365vs</b>	1369s	1369s	1366vs	1366s	$\nu_s(\nu_1)N_3^-$
	1361s/1364s	1362s/1364s		1360s	$\nu_s(\nu_1)N_3^-$
	1355w	1356w			$\nu_s(\nu_1)N_3^-$
	1336vw	1341vw			$\nu_s(\nu_1)N_3^-$
	1294vw	1296vw			$\rho CH_3$
<b>1279w</b>	1277vw	1277vw	1295vw		$\rho CH_3$
<b>1270w</b>					$\rho CH_3$
<b>1253w</b>	1249vw	1250vw			$\rho CH_3$
	1222vw	1224vw	1215vw		$\rho CH_3$
<b>1081w</b>	1077w/1080w	1078w/1080w		1075w	$\rho CH_3$
<b>1058w</b>			1058vw		$\rho CH_3$
	1035w	1031w			$\rho CH_3$

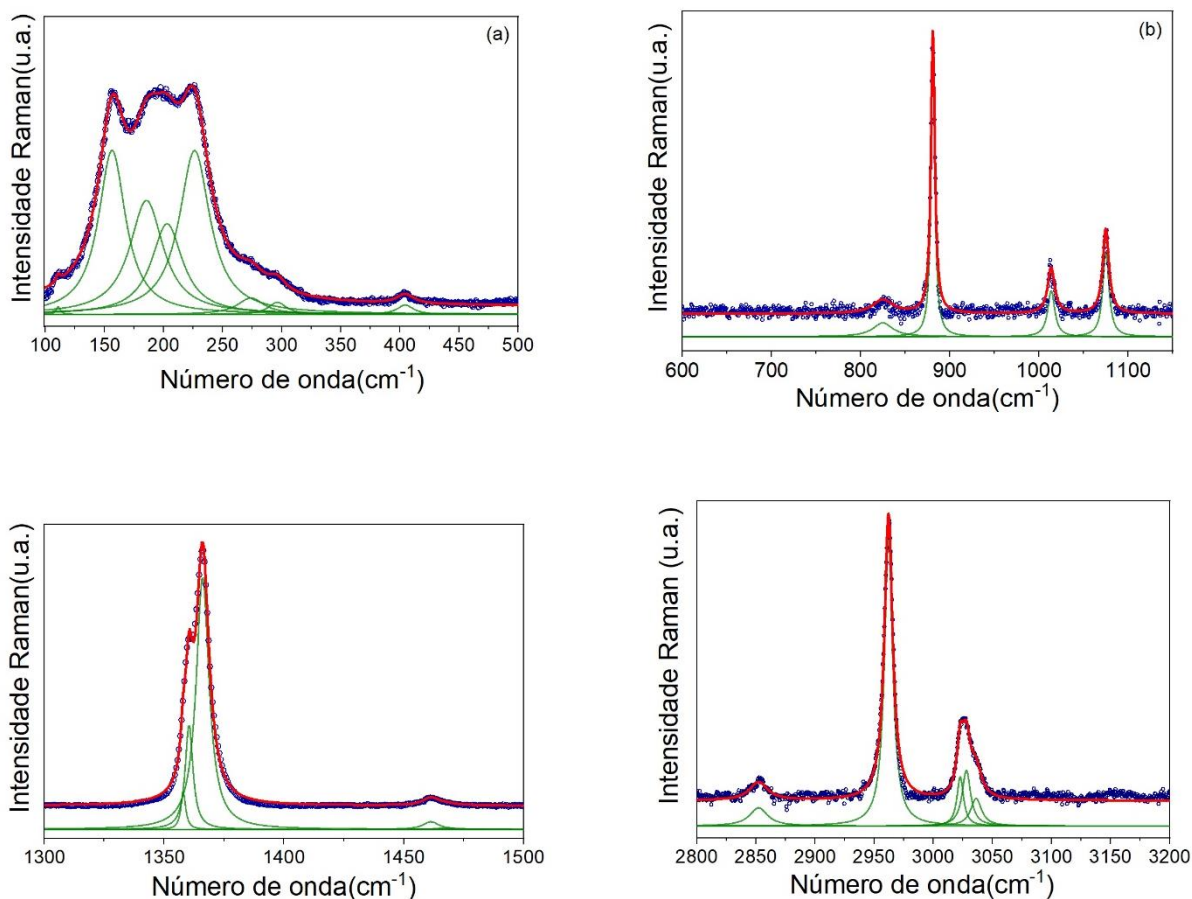
	1019m	1019m			$v_{as}CNC$
			1014vw	1014w	$v_{as}CNC$
<b>885w</b>	884s	884s	881w	881s	$v_sCNC$
	838vw	839vw			$\rho NH_2^+$
<b>830w</b>	828w	828w		826 w	$\rho NH_2^+$
<b>644w</b>	643w	644w			$\delta(v_2)N_3^-$
<b>637vw</b>	637vw	635vw	629vw		$\delta(v_2)N_3^-$
<b>610vw</b>	608vw	608vw			$\delta(v_2)N_3^-$
<b>399vw</b>	398w/403vw	398w/403vw		404 vw	$\delta CNC$
<b>354w</b>					$\tau CH_3$
<b>302w</b>	300w	300w		296 sh	$\tau CH_3$
<b>282w</b>	282w	280w	290sh	274 sh	$\tau CH_3$
<b>258w</b>	264w	264w			$LN_3^- T'(Mn)$
	243sh	243sh			
<b>224sh</b>	226sh	225sh		226 m	$LN_3^-$
<b>217m</b>	200w/216m	215m	219m		$LN_3^- T'(Mn)$
<b>193m</b>	187sh/192m	185sh/191m		203 m / 185 m	$LN_3^- T'(Mn)$
	179w	177w			$LN_3^- T'(Mn)$
<b>169m</b>	163sh/168m	159sh/168m	158m	156 m	$LN_3^- T'(Mn)$
	132sh	130sh			$T'N_3^- L(DMA)$
<b>124m</b>	120/125m	122/125m			$T'N_3^- L(DMA)$
<b>109m</b>	108/112m	107/110m		110 w	$L(DMA)$
<b>96m</b>	96m	96m			$T'(DMA)$
<b>81m</b>					$T'(DMA)$

\*Chave: vs-muito forte, s-forte, sh-ombro, m-médio, w-fraco, vw-muito fraco;  $v_s$ -alongamento simétrico,  $v_{as}$ -alongamento assimétrico,  $v_s$  -alongamento simétrico,  $v_{as}$  -alongamento assimétrico,  $v_{as}$  - flexão assimétrica,  $v_s$ - flexão simétrica (tesoura),  $\rho$ -balanço,  $\tau$ -torção (torção), T-translação, L-libração.

Fonte: Adaptado de Trzebiatowska; Ptak, 2019.

Os íons de azida livres exibem simetria molecular  $D_{\infty h}$ . No cristal  $DMAMnN_3$ , eles ocupam posições gerais de Wyckoff  $C_1$  na fase de baixa temperatura (LT), enquanto na fase de alta temperatura (HT) adotam simetria  $C_s$  quando situados em um plano de espelho ou simetria  $C_2$  ao longo de um eixo binário. Os cátions  $DMA^+$  livres exibem simetria  $C_{2v}$  e ocupam sítios  $C_1/C_2$  nas fases de baixa e alta temperatura, respectivamente. Notavelmente, em contraste com outras estruturas baseadas em dimetilamônio que exibem desordem trigonal das unidades  $DMA^+$  (Chitnis *et al.*, 2018a; Mączka *et al.*, 2015; Mączka *et al.*, 2014; Mączka; Ptak; Macalik, 2014a, 2014b), tanto os grupos azida quanto os cátions  $DMA^+$  em  $DMAMnN_3$  permanecem totalmente ordenados mesmo em temperaturas elevadas, conforme confirmado por dados cristalográficos (Zhao *et al.*, 2013a).

Figura 24 – Espectros Raman de  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  medidos à temperatura ambiente em diferentes regiões espectrais. Círculos abertos representam os dados experimentais e a linha azul o melhor ajuste lorentziano.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A ampla região espectral entre aproximadamente 3100 e 300  $\text{cm}^{-1}$  está principalmente associada aos modos vibracionais internos dos cátions  $\text{DMA}^+$  e dos ânions azida ( $\text{N}_3^-$ ). Esses modos correspondem principalmente às vibrações de estiramento C–H e N–H da parte orgânica, bem como aos movimentos de flexão interna dentro dos grupos azida. Em frequências mais baixas, abaixo de cerca de 300  $\text{cm}^{-1}$ , os espectros são dominados por vibrações da rede cristalina externa, envolvendo movimentos coletivos como libração e deslocamentos translacionais das unidades moleculares, incluindo os dos centros metálicos dentro da estrutura de coordenação (Aghdaee; Rae, 1983; Iqbal *et al.*,

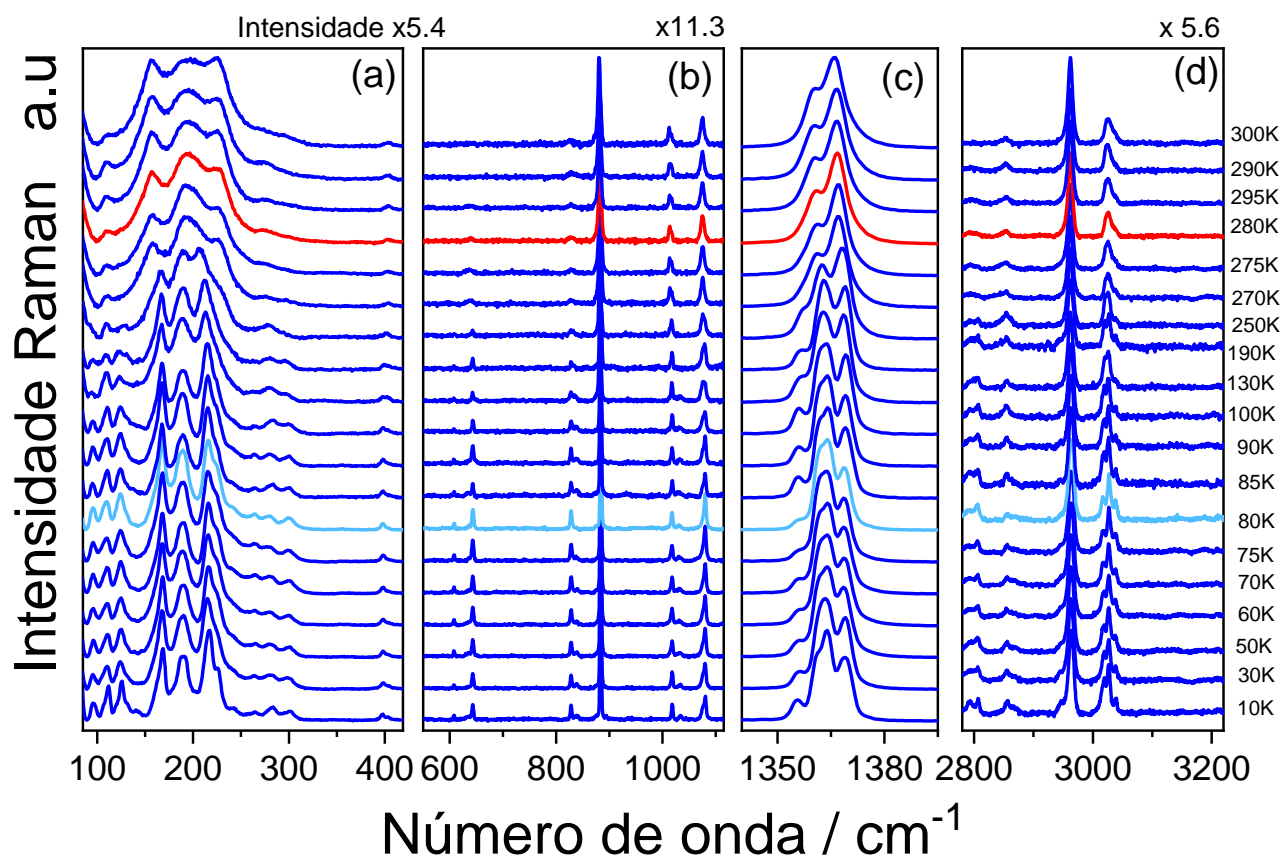
1971; Maćzka et al., 2014a). Uma classificação mais detalhada dos modos Raman-ativos observados nas regiões espectrais mostradas nas Figura 24(a–d) são apresentadas a seguir.

Na faixa de baixa frequência [ Figura 24(a)], as bandas em 110, 156, 185–203 e 226  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos  $L(\text{DMA})$ ,  $T'(\text{N}_3^-)-T'(\text{Mn})$ ,  $L'(\text{N}_3^-)-T'(\text{Mn})$  e  $L(\text{N}_3^-)$ , respectivamente, associados aos movimentos translacionais e libracionais acoplados dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  e dos ligantes azida. Os modos de torção  $\text{CH}_3$  aparecem em 274 e 296  $\text{cm}^{-1}$ , seguidos pela flexão  $\delta(\text{CNC})$  em 404  $\text{cm}^{-1}$  e pela deformação  $\rho(\text{CH}_3)$  em 1075  $\text{cm}^{-1}$  [Figura 24(b)]. A região de frequência média mostra o modo  $\rho(\text{NH}_2^+)$  em 826  $\text{cm}^{-1}$  e os modos de estiramento  $\nu_s(\text{CNC})$  e  $\nu_{as}(\text{CNC})$  em 881 e 1014  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Curiosamente, os modos associados ao grupo  $\text{NH}_2^+$  aparecem em números de onda deslocados para o azul em comparação com os relatados para estruturas baseadas em formiato, indicando ligações de hidrogênio mais fracas na estrutura  $\text{DMAMnN}_3$  (Chitnis et al., 2018b; Maćzka et al., 2014; Maćzka; Ptak; Macalik, 2014a, 2014b; Szymborska-Matek et al., 2016). A intensa banda  $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ , característica de grupos azida, é observada perto de 1360  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto a deformação  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  aparece em torno de 1460  $\text{cm}^{-1}$  [Figura 24(c)]. Na região de alta frequência [Figura 24(d)], a resposta Raman é dominada pelas vibrações de estiramento  $\nu_s(\text{CH}_3)$  e  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$  na faixa de 2850–3050  $\text{cm}^{-1}$ .

### 5.6.3 Espectros Raman dependentes da temperatura

A Figura 25 (a - d) apresenta os espectros Raman de  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  medidos de 300 K até 10 K, cobrindo a faixa de número de onda de 80 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Durante o resfriamento, os espectros exibem variações significativas, particularmente pelo surgimento de bandas adicionais e deslocamentos de intensidade em modos específicos. Essas mudanças são mais evidentes nas Figura 25 (a), (c) e (d), que destacam os modos vibracionais dependentes da temperatura. Na região de baixa frequência (abaixo de 150  $\text{cm}^{-1}$ ), associada às vibrações da rede cristalina e aos movimentos do grupo  $\text{CH}_3$ , ocorrem mudanças anômalas perto da temperatura crítica. A linha vermelha marca a temperatura de transição de fase estrutural, que concorda bem com os resultados de DSC indicando uma transição a 282 K (durante o resfriamento). Em contraste, a linha turquesa indica a temperatura próxima à transição antiferromagnética, relatada anteriormente por Zhao et al. (Zhao et al., 2013a) ocorre aproximadamente em 78 K.

Figura 25 – Espectros Raman de  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  em função da temperatura (até 300 K), nas regiões de (a) 100–400  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 600–1150  $\text{cm}^{-1}$ , (c) 1350–1380  $\text{cm}^{-1}$  e (d) 2800–3200  $\text{cm}^{-1}$ . A linha vermelha clara indica a temperatura crítica das transições de fase estruturais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 25(a) mostra a dependência da temperatura do modo de estiramento simétrico do grupo CNC na faixa de 300–10 K. Duas anomalias distintas nas frequências dos fônons são observadas: uma próxima a 282 K e uma segunda em aproximadamente 85 K. A primeira anomalia corresponde à transição de fase estrutural (SPT) da fase monoclinica  $P2_1$  para a fase ortorrômbica  $Cmca$ . Em contraste, a segunda anomalia coincide com a característica observada na curva de susceptibilidade magnética, indicando uma transição de fase paramagnética-antiferromagnética (PM-AFM) (ver Figura 26(a)).

Esta segunda anomalia, considerando a ausência de quaisquer transições estruturais adicionais abaixo de 282 K em  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ , fornece evidências de

acoplamento spin-fônon impulsionado por um rearranjo antiferromagnético (AFM). Em materiais AFM, para  $T < T_N$ , a dependência da energia e da largura de linha do fônon com a temperatura pode desviar-se substancialmente do comportamento  $\omega(T)$  e  $\Gamma(T)$  previsto pelo modelo de Balkanski (Balkanski; Wallis; Haro, 1983), que são geralmente dados por:

$$\omega(T) = \omega_0 - A \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + B \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right) \quad (8)$$

e

$$\Gamma(T) = C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1}\right) + D \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2}\right) \quad (9)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência do fônon a 0 K, A, B, C e D são constantes de ajuste,  $\hbar$  é a constante de Planck e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Os termos  $x$  e  $y$  são  $\hbar\omega_0/2k_B T$  e  $\hbar\omega_0/3k_B T$ , respectivamente. Assim, espera-se que, na ausência de transições de fase estruturais ou magnéticas, a dependência da temperatura dos fônons siga esse comportamento.

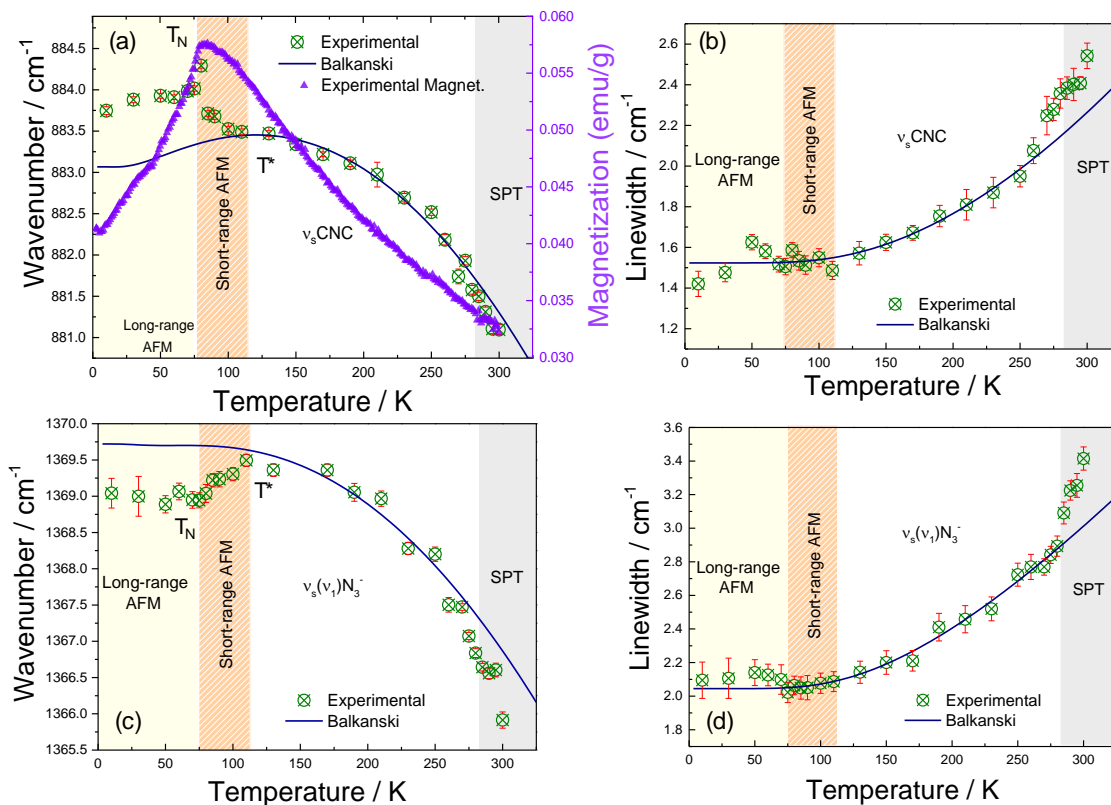
Claramente, o modo CNC de estiramento simétrico exhibe anomalias notáveis, desviando-se significativamente do comportamento previsto pelo modelo anarmônico. Essas anomalias, observadas como um endurecimento anômalo na energia do fônon, ressaltam o acoplamento complexo entre as vibrações da rede cristalina e a ordenação magnética, particularmente à medida que o sistema se aproxima das temperaturas críticas de transição de fase. Esse desvio destaca a inadequação de um modelo puramente anarmônico para capturar completamente o comportamento vibracional em [DMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], indicando que as interações spin-fônon desempenham um papel fundamental em sua resposta térmica e magnética.

Notavelmente, a energia do fônon começa a se desviar do modelo de Balkanski logo acima da transição magnética, em torno de  $T^* = 100$  K, revelando interações antiferromagnéticas (AFM) locais de curto alcance detectadas por espectroscopia Raman. Até onde sabemos, esta é a primeira observação de interações antiferromagnéticas (AFM) locais de curto alcance em compostos híbridos à base de azida-amina, identificadas por meio de espectroscopia Raman. Essa descoberta fornece uma nova perspectiva sobre o papel do acoplamento spin-fônon em tais sistemas, onde as interações magnéticas

impactam distintamente o comportamento dos fônons, oferecendo uma nova visão sobre a interação entre a ordem magnética e a dinâmica da rede nesses materiais.

Figura 26 – Dependência em temperatura das frequências e larguras de linha dos modos  $\nu_s\text{CNC}$  (a,b) e  $\nu_s\text{N}_3^-$  (c,d) de  $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ .

As curvas sólidas seguem o modelo de Balkanski, e a fase AFM abaixo de  $T_N$  está sombreada em amarelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para confirmar que o comportamento anômalo observado na energia do fônon não é atribuído a outros efeitos, como interações de estrição de troca, a Figura 26b ilustra a dependência da largura de linha com a temperatura para o modo CNC de estiramento simétrico em  $\text{DMAMnN}_3$ . Em sistemas com acoplamento spin-fônon, a largura de linha tipicamente se desvia do comportamento convencional descrito pela Eq. (8). De fato, uma variação sutil, porém distinta, na largura de linha é observada perto de 82 K, reforçando a evidência de acoplamento spin-fônon.

No caso da existência de acoplamento spin-fônon, a ordenação magnética induz uma renormalização dos números de onda dos fônons, que é proporcional à função de correlação de spin. Assim, dentro da aproximação de campo médio (Granado *et al.*, 1999;

Prosnikov *et al.*, 2018), o deslocamento da frequência do fônon é proporcional ao quadrado normalizado da magnetização espontânea, de modo que

$$\Delta\omega(T) = \omega_s(T) - \omega(T_0) = \lambda \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \propto \left[ \frac{M(T)}{M_0} \right]^2 \quad (10)$$

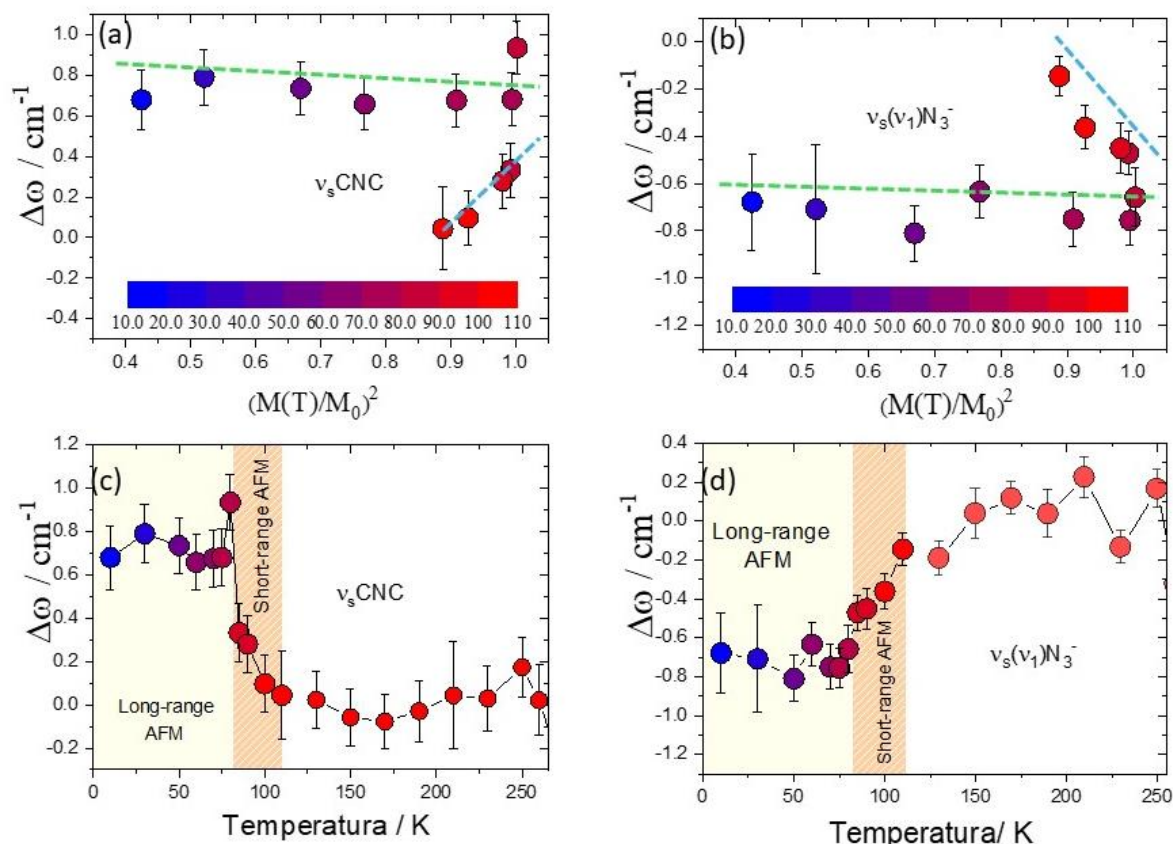
onde  $\lambda$  é a constante de acoplamento e  $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  denota a correlação entre os spins vizinhos nos sítios  $\mathbf{i}$  e  $\mathbf{j}$  (Aytan *et al.*, 2017; Du *et al.*, 2019). Os modos vibracionais que interagem com a ordenação magnética apresentam um desvio no número de onda para temperaturas  $T < T_N$ . A Figura 27 mostra a dependência da temperatura do deslocamento anarmônico ( $\Delta\omega$ ) das frequências dos fônons para os modos  $\nu_s(\text{CNC})$  e  $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ , analisados no regime de baixa temperatura. Além disso,  $\Delta\omega$  é plotado em função da magnetização reduzida  $(M(T)/M_0)^2$ , permitindo a comparação direta entre a resposta da rede e o parâmetro de ordem magnética. Um claro desvio do comportamento anarmônico é observado próximo à região de ordenação magnética, indicando que as energias dos fônons são renormalizadas por correlações magnéticas associadas ao início do acoplamento spin-fônon.

Nas Figura 27c-d, observam-se que, para o modo  $\nu_s\text{CNC}$  até 110 K, o sistema encontra-se em uma fase paramagnética, sem correlação significativa entre os momentos magnéticos, e o deslocamento  $\Delta\omega$  permanece próximo de zero, refletindo apenas os efeitos anarmônicos térmicos típicos da expansão da rede cristalina e das interações fônon-fônon. À medida que a temperatura diminui para valores próximos a  $T^*$ , observa-se um aumento em  $\Delta\omega(T)$ , sinalizando o surgimento de correlações magnéticas locais. Nessa faixa intermediária, associada ao antiferromagnetismo de curto alcance, o acoplamento spin-fônon começa a se manifestar, resultando em um endurecimento do modo Raman, evidenciado por um deslocamento positivo na frequência do fônon. Abaixo de aproximadamente 90 K, o sistema atinge uma fase de antiferromagnetismo de longo alcance. Nessa condição, a ordenação magnética estabelece um campo de troca estável que se acopla fortemente aos modos vibracionais da rede cristalina. Como resultado, o valor de  $\Delta\omega$  estabiliza-se em níveis significativamente positivos, indicando um endurecimento persistente do modo.

As Figura 27(a), (b) mostram a variação de  $\omega$  em função da magnetização reduzida  $(M(T)/M_0)^2$  para os modos de fônon selecionados. A relação linear prevista pela Eq. (10) revela uma conexão direta entre a renormalização de fônons e as mudanças na

inclinação observadas em diferentes regiões de temperatura ( $T > T^*$ ,  $T_N < T < T^*$ , and  $T < T_N$ ). Esse comportamento fornece evidências claras do acoplamento spin-fônon (SPC) em [DMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. As descontinuidades na inclinação próximas a  $T_N$  marcam o início das correlações magnéticas locais, consistentes com o surgimento do SPC. Os ajustes lineares ( $T_N < T < T^*$ ) resultaram em inclinações de  $+3,02 \text{ cm}^{-1}$  para o modo  $\nu_s\text{CNC}$  e  $-2,99 \text{ cm}^{-1}$  para o modo  $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ . Apesar de seus sinais opostos, ambos os valores exibem magnitudes semelhantes, indicando forças de acoplamento spin-fônon comparáveis. Essas tendências concordam com as relatadas para outros compostos ativos em SPC (Araújo *et al.*, 2018; Rodríguez-Hernández *et al.*, 2024) reforçando a interpretação de que os deslocamentos de energia do fônon são impulsionados magneticamente, em vez de terem origem estrutural ou eletrônica. Por outro lado, as anomalias observadas nos espectros de fônon dentro de  $T_N < T < T^*$  não podem ser atribuídas a efeitos de rede ou eletrônicos e provavelmente surgem de correlações antiferromagnéticas de curto alcance que persistem logo acima de  $T_N$  (Datta *et al.*, 2022; Djurdjuc Mijin *et al.*, 2023; Silva *et al.*, 2013b; Singh *et al.*, 2020).

Figura 27 – Desvio do deslocamento Raman ( $\Delta\omega$ ) em relação ao ajuste anarmônico em função de (a,b) magnetização reduzida



( $M(T)/M_0$ )<sup>2</sup> e (c,d) temperatura para os modos  $v_s(\text{CNC})$  e  $v_s(v_1)\text{N}_3^-$ , respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.7 Conclusão

O composto híbrido orgânico-inorgânico de perovskita  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  foi obtido facilmente pelo método de difusão lenta. Por medições de calorimetria de varredura diferencial (DSC). Confirmamos que este composto sofre uma transição de fase estrutural reversível em torno de  $T_{\text{heating}}/T_{\text{cooling}} = 296/282$  K. A variação de entropia e o coeficiente barocalórico (BC) da transição de fase de primeira ordem observada em 297K foram obtidas,  $|\Delta S| \sim 37,2 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e  $|\delta T_t/\delta P| \sim 2,5 \text{ K kbar}^{-1}$ , respectivamente. O resultado do coeficiente barocalórico está relacionado as ligações de hidrogênio que atua fortemente na natureza das transições de fase estruturais, que apresentaram um processo de ordem-desordem mais restrito.

Nos espectros de refletividade FTIR à temperatura ambiente foram identificados os fônons polares e seus coeficientes de amortecimento. Contribuições mínimas do modo DMA<sup>+</sup> foram observadas na constante dielétrica intrínseca (~4,3), com os modos translacional da azida e do manganês (T'N<sub>3</sub>-T'Mn) exibindo as contribuições mais significativas.

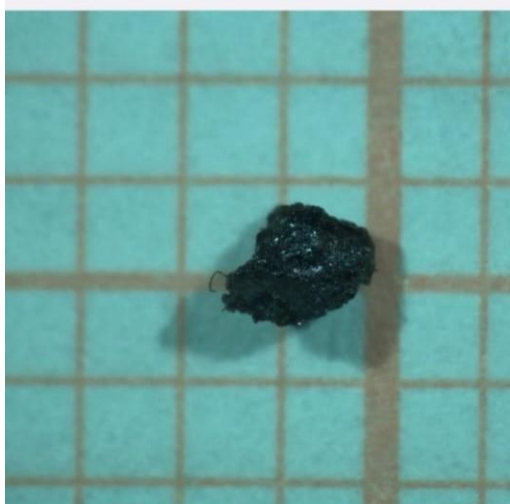
Foi realizada uma análise detalhada da dispersão Raman dependente da temperatura até 10 K, na faixa de números de onda entre 80 e 3200 cm<sup>-1</sup>. As análises das frequências dos fônons revelaram duas anomalias bem definidas, correspondentes a transições de fase distintas. A anomalia em torno de 282 K confirmou a ocorrência de uma transição estrutural da fase monoclinica P2<sub>1</sub> para a fase ortorrômbica *Cmca*. A anomalia observada em aproximadamente 85 K está de acordo com as variações na susceptibilidade magnética, indicando uma transição do estado paramagnético para o antiferromagnético (PM-AFM). Esses resultados demonstram a forte correlação entre as propriedades estruturais e magnéticas do material.

## 6 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PEROVSKITA HÍBRIDA DE AZIDA $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$

### 6.1 Síntese

Um monocristal de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$  foi obtida através do método de difusão lenta. Ele foi preparado com uma solução aquosa (5 mL) de  $\text{NaN}_3$  (325 mg, 5mmol) e  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{HCl}$  (408 mg, 5 mmol) que foi misturado com (4 mL) of  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (237,93 mg, 1mmol) em uma solução aquosa. Após quatro semanas o cristal foi coletado de um béquer de vidro (ver Figura 28), e em seguida foi realizada uma limpeza utilizando metanol.

Figura 28 – Cristal da amostra  $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 6.2 Caracterização da Estrutura Cristalina

A perovskita de azida orgânico-inorgânico híbrida  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$  ( $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$ ) é um composto que tem uma formulação química nova e sua estrutura foi resolvida. Na condição ambiente de temperatura, o composto  $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$ , tem estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial  $Pnmm$  (Nº 58,  $Z=2$ ). Usando Olex2 (Dolomonov *et al.*, 2009), a estrutura foi resolvida por faseamento intrínseco através de SHELXT (Sheldrick, 2015a) e refinado por mínimos quadrados de matriz completa

usando SHELXL (Sheldrick, 2015b)., os parâmetros refinados da célula unitária foram determinados:  $a = 12.1399(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.2779(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.2223(3) \text{ \AA}$  e  $\beta = 90^\circ$ . As informações completas sobre célula unitária e refinamento de dados são apresentadas na Tabela

Tabela 9 – Resum de dados de cristal e refinamentos estruturais para  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$  nas temperaturas de 300K a 100 K.

	300K	100K
<b>Fórmula molecular</b>	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{CoN}_{20}\text{Na}$	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{CoN}_{20}\text{Na}$
<b>Formula weight</b>	426.29	426.29
<b>Temperatura [K]</b>	300.00	100.00
<b>Estrutura cristalina</b>	Ortorrômbica	ortorrômbica
<b>Grupo espacial</b>	$Pnmm$ (58)	$Pnmm$ (58)
<b><math>a</math> [Å]</b>	10.2427(3)	10.2466(3)
<b><math>b</math> [Å]</b>	12.3889(4)	12.3607(3)
<b><math>c</math> [Å]</b>	6.9732(2)	6.8295(2)
<b><math>\alpha</math> [°]</b>	90	90
<b><math>\beta</math> [°]</b>	90	90
<b><math>\gamma</math> [°]</b>	90	90
<b>Volume [Å<sup>3</sup>]</b>	884.87(5)	864.99(4)
<b>Z</b>	2	2
<b><math>P_{\text{calc}}</math> [gcm<sup>-3</sup>]</b>	1.600	1.637
<b><math>M</math> [mm<sup>-1</sup>]</b>	1.034	1.058
<b><math>F(000)</math></b>	436	436
<b>Radiação</b>	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ )	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ )
<b><math>2\theta</math> range [°]</b>	5.16 to 66.44 (0.65 Å)	6.59 to 85.64 (0.52 Å)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Medidas de difração de raios X no monocristal obtido foram realizadas em baixas temperatura a fim de verificar a presença de outras fases estruturais. Entretanto, até 100 K a amostra apresentou a mesma estrutura cristalina.

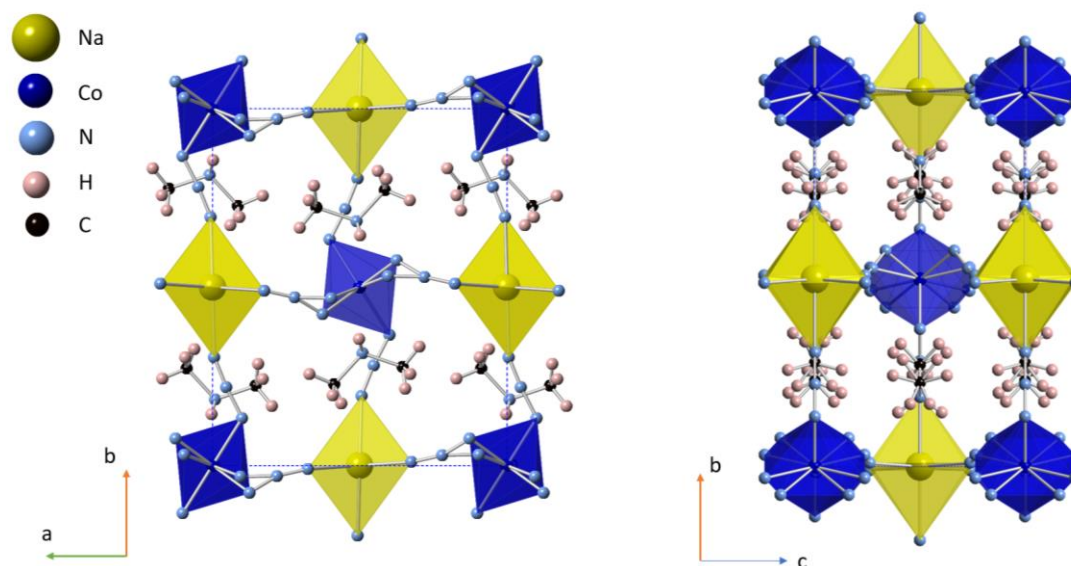
### 6.3 Estrutura Cristalina

Conforme exibido na Figura 29, os íons de  $\text{Co}^{3+}$  e  $\text{Na}^+$  estão distribuídos de forma ordenada na estrutura na proporção 1:1 em uma disposição conhecida como *rocksalt*, e ocupam os sítios de Wyckoff 2b e 2a, respectivamente. A diferença de carga e raio iônico desses cátions favorecem o ordenamento estrutural.

Analisando a estrutura cristalina é possível notar uma desordem estrutural nas extremidades dos ligantes azida ( $\text{N}_3$ ) em torno dos íons de Co, sendo que as ligações  $\text{N}=\text{N}=\text{N}$  ao longo do plano ac estão bastante flexionadas, com ângulos de  $\sim 159,6^\circ$  e

161,4°, enquanto os ligantes dispostos mais ao longo da direção b estão completamente ordenados e apresentam ligação menos curvadas, com ângulos de ~ 174,8°. Também vale mencionar que os octaedros que abrigam os íons de Co estão bastante rotacionados em torno do eixo c, com inclinação de ~32,1° em relação ao eixo b no sentido horário.

Figura 29 – Estrutura Cristalina DMA<sub>2</sub>CoNaN<sub>6</sub>.



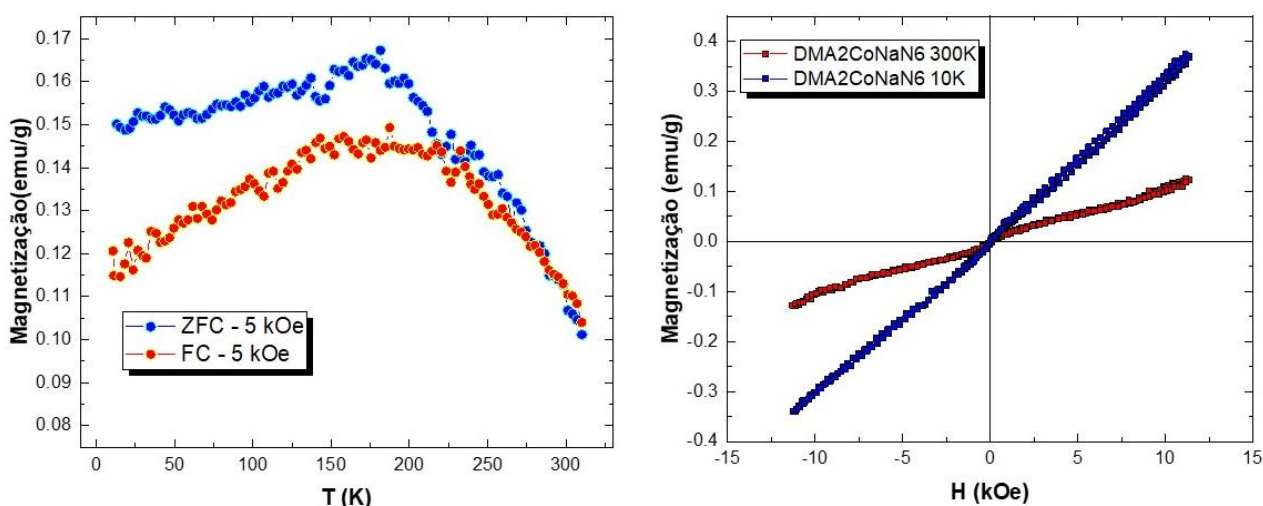
Fonte: Elaborada pelo autor.

## 6.4 Medidas Magnéticas

A Figura 30(a) mostra as curvas de magnetização de resfriamento em campo zero (ZFC) e resfriamento em campo (FC) medidas sob um campo magnético externo de 5 Oe para a amostra [DMA][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Pela Figura 28(a) observamos que a curva ZFC ficou acima da curva FC, pois normalmente espera-se que a curva FC devido ao campo aplicado na amostra ao ser resfriada, os domínios tenham tempo para se alinhar ao campo, resultando em maior magnetização. Ambas as curvas aumentam com o resfriamento até a temperatura de Néel ( $T_N \approx 175$  K), onde exibem uma cúspide, característica de materiais antiferromagnéticos (AFM) (Cullity; Graham, 2008; Zhao *et al.*, 2013a), confirmando a transição magnética de um estágio paramagnético para a ordenação AFM possivelmente devido à interação dos íons Co<sup>2+</sup> através das azidas ponta a ponta (EE). A Figura 30(b)

mostra a curva magnética para 10 e 300 K, que não exibem saturação magnética ( $M_s$ ) nem um campo coercitivo ( $H_C$ ) significativo sob o campo aplicado máximo de 10 kOe.

Figura 30 (a) – Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para  $[\text{DMA}]_2\text{CoNa}(\text{N}_3)_6$ . Dados FC (5 kOe, esferas vermelhas) e ZFC (esferas azuis); (b) Curva magnética para 10K e 300 K.



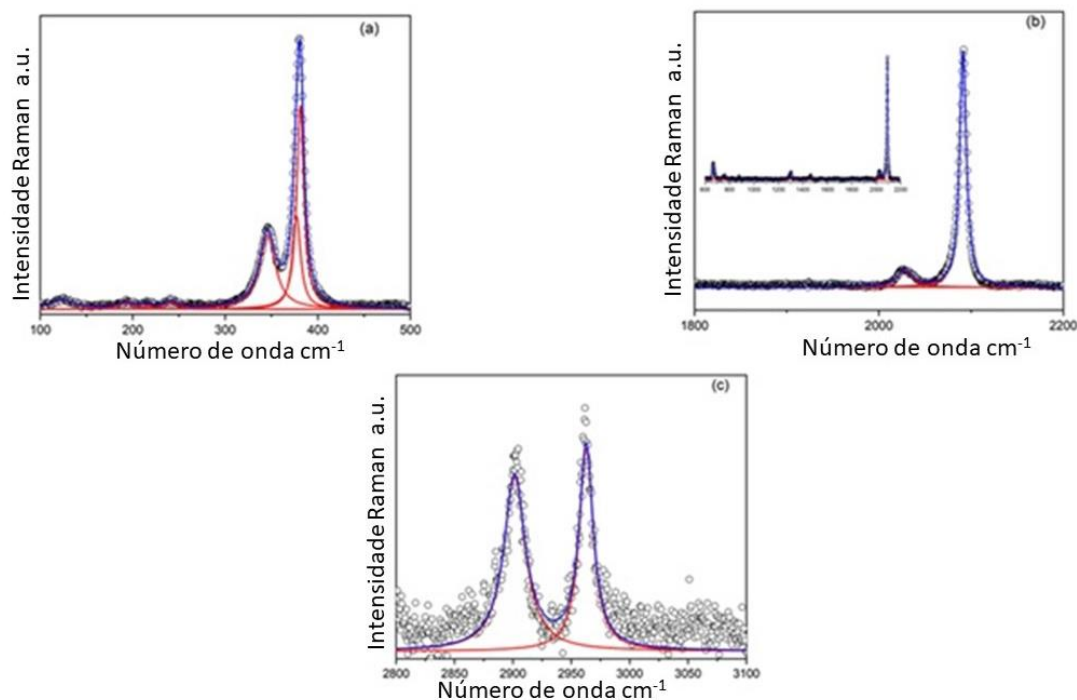
Fonte: elaborada pelo autor.

## 6.5 Propriedades vibracionais

### 6.5.1 Raman na temperatura ambiente

A Figura 31 mostra o espectro Raman obtido para  $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$  à temperatura ambiente. Os modos vibracionais do  $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$  podem ser atribuídos como vibrações internas dos cátions  $\text{DMA}^+$  e dos ligantes azida  $\text{N}_3^-$  e modos de rede. O espectro Raman obtido foi na faixa de 100 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ . A estrutura apresenta desordem, por isso, não foi feita a contagem do número de modos ativos Raman na estrutura. Vamos nos ater a atribuição dos modos no Raman a temperatura ambiente.

Figura 31 - Espectros Raman de  $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$  medidos à temperatura ambiente em diferentes regiões espectrais. Os círculos abertos são os dados experimentais, enquanto a linha azul é o melhor ajuste empregando lorentzianas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os modos de rede são observados na região de baixo número de onda, abaixo de  $300\text{cm}^{-1}$ , onde observamos os modos atribuídos aos modos translacional e vibracionais dos íons de  $\text{N}_3^-$  são observados entre  $144$  e  $203\text{cm}^{-1}$ . Como também, atribuímos os modos em  $98$  a  $129\text{cm}^{-1}$  aos modos translacionais e libracionais do cátion  $\text{DMA}^+$ . Já na segunda região do espectro observamos os modos intensos em torno de  $2100\text{cm}^{-1}$ , que é um modo característicos de  $\text{N}_3^-$ , também observado nos materiais  $\text{DMAMnN}_3$  e  $\text{TrMAMnN}_3$ . E entre  $2960$  a  $3020\text{cm}^{-1}$  temos os modos de estiramento simétrico e antissimétrico  $\text{CH}_3$ , respectivamente.

Tabela 10 - Os modos Raman (em  $\text{cm}^{-1}$ ) de  $\text{DMA}_2\text{CoNaN}_6$  e a atribuição proposta de seus modos.

Raman			Atribuição
10 K	150 K	300 K	
3020w			$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ (Ciupa <i>et al.</i> , [s.d.]; Trzebiatowska; Ptak, 2019)
2960s	2962s	2963s	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2^+$ (Trzebiatowska; Ptak, 2019)
2902m	2902m	2901m	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_2^+$ (Trzebiatowska; Ptak, 2019)
2100s	2096s	2091s	$\nu_{\text{as}}(\nu_3)\text{N}_3^-$ (Trzebiatowska; Hermanowicz, 2021)
2060vw			$\nu_{\text{as}}(\nu_3)\text{N}_3^-$ (Trzebiatowska; Hermanowicz, 2021)
2042vw	2036vw		
2031m	2029w	2028w	
1960vw			

1620w	1617vw		$\delta(\text{NH}_2)$ (AND; 2021, 2021)
1463w	1462w	1462w	$\delta_s(\text{CH}_3)$ (Trzebiatowska; Ptak, 2019; Wojtaś <i>et al.</i> , [s.d.])
1358w	1362vw		$\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ [13], [52]
1307vw	1306vw	1301vw	$\rho\text{CH}_3$ (Trzebiatowska; Hermanowicz, 2021; Trzebiatowska; Ptak, 2019)
1292vw	1293vw		$\rho\text{CH}_3$ ( Trzebiatowska; Hermanowicz, 2021; Trzebiatowska; Ptak, 2019)
1016vw			$\nu_{\text{as}}\text{CNC}$ (And; 2021, 2021; Ciupa <i>et al.</i> , [s.d.]; Wojtaś <i>et al.</i> , [s.d.])
881vw	880vw		$\nu_s\text{CNC}$ (And; 2021, 2021; Trzebiatowska; Ptak, 2019)
768vw	765vw	758vw	$\tau\text{CH}_3$ (Trzebiatowska; Hermanowicz, 2021)
735vw	729vw		
704vw			
680vw	679vw		$\rho\text{NH}_2$ (AND; 2021, 2021)
669m	668m	668w	$\delta(\nu_2)\text{N}_3^-$ (And; 2021, 2021; Trzebiatowska; Ptak, 2019)
593vw	591vw		
400w	400w		$\delta(\text{CNC})$ (Chitnis <i>et al.</i> , 2018b; Mączka <i>et al.</i> , 2015), $\delta(\text{CNC})\text{T}(\text{Co}^{2+})$ (Thirunavukkuarasu <i>et al.</i> , [s.d.])
397w	397w		$\delta(\text{CNC})$ (Chitnis <i>et al.</i> , 2018b; Mączka <i>et al.</i> , 2015)
386s	384s		$\delta(\text{CNC})$ (Ciupa <i>et al.</i> , [s.d.])
384s	381s	381s	$\delta(\text{CNC})$ (Ciupa <i>et al.</i> , [s.d.])
354m	351m	348m	$\text{T}(\text{Na}^+)$ (Mączka <i>et al.</i> , 2014b, 2015)
347m	345m	345m	$\text{T}(\text{Na}^+)$ (Mączka <i>et al.</i> , 2014b, 2015)
260w			$\text{T}(\text{Co}^{2+})$ (Thirunavukkuarasu <i>et al.</i> , [s.d.])
247w	241vw	242vw	$\text{T}(\text{Co}^{2+})$ (Thirunavukkuarasu <i>et al.</i> , [s.d.])
233vw			$\text{T}(\text{Na}^+)$ (Mączka <i>et al.</i> , 2015)
224w	220vw		$\text{LN}_3^- \text{T}(\text{Na}^+)$ (Mączka <i>et al.</i> , 2015)
203w	198vw	193vw	$\text{L}(\text{N}_3^-)$ [52], [68]
149vw			$\text{L}(\text{DMA})$ (Szyborska-Małek <i>et al.</i> , 2016),(Thirunavukkuarasu <i>et al.</i> , [s.d.])
129vw			$\text{L}(\text{DMA})$ (Šimenas <i>et al.</i> , 2018)
124vw	125vw	124vw	$\text{T}'\text{N}_3^- \text{L}(\text{DMA})$ (Trzebiatowska; Hermanowocz, 2021)
98vw			$\text{T}'(\text{DMA})$ (Thirunavukkuarasu <i>et al.</i> , [s.d.]) (Trzebiatowska; Hermanowocz, 2021)

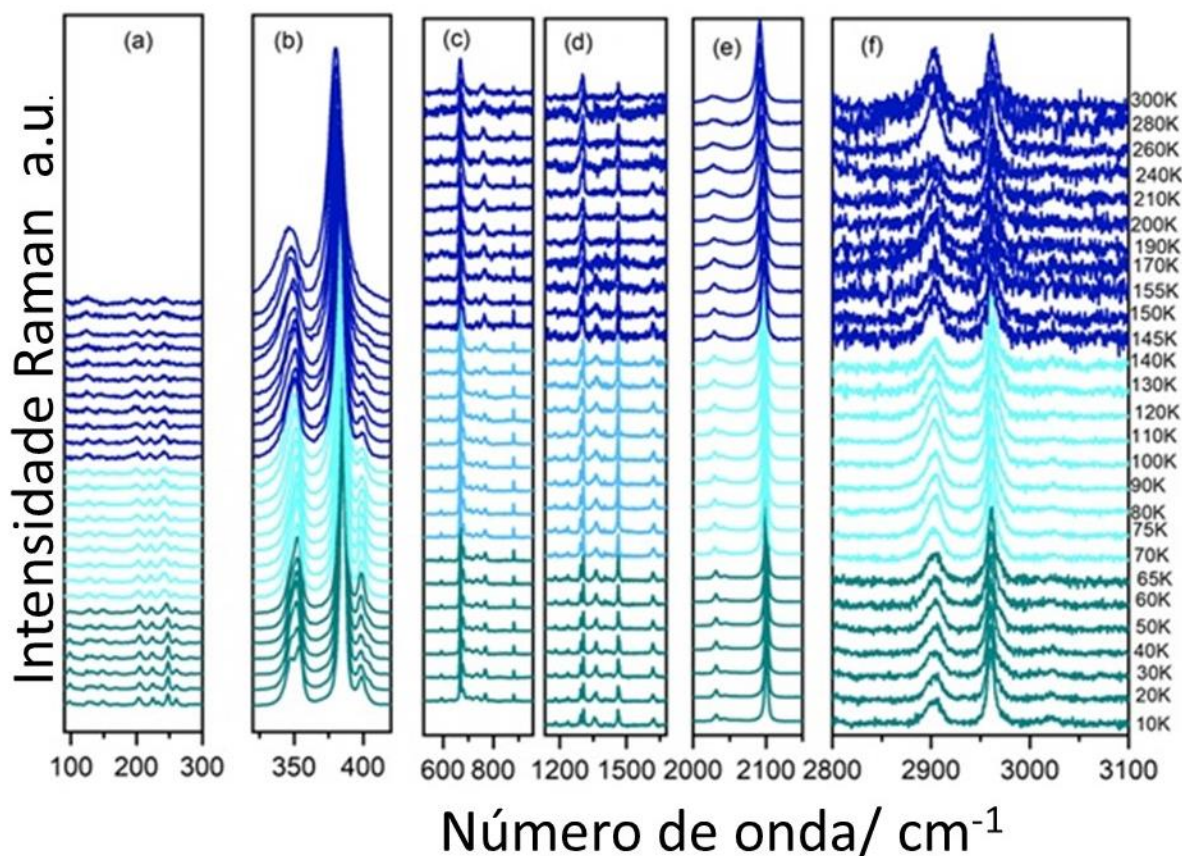
Fonte: Elaborada pelo autor

### 6.5.2 Espectros Raman dependentes da temperatura

A Figura 32(a - f) apresenta os espectros Raman de  $[\text{DMA}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$  medidos de 300 K até 10 K, cobrindo a faixa de número de onda de 80 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ . A região em azul escuro corresponde a região próxima a transição magnética em  $\sim 175\text{K}$ , já a região azul claro é a região intermediária, pois a região verde-clara observando a Figura 32

observa-se uma descontinuidade e é provável que seja uma transição de fase estrutural, mas fica como perspectiva futura fazer as medidas para confirmar essa hipótese.

Figura 32-Espectros Raman de  $[\text{DMA}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$  em função da temperatura (até 300 K), nas regiões de (a) 100–300  $\text{cm}^{-1}$ , (b) 320–400  $\text{cm}^{-1}$ , (c) 600–800  $\text{cm}^{-1}$ , (d) 1200–1550  $\text{cm}^{-1}$ , (e) 2000–2150  $\text{cm}^{-1}$  e (f) 2800–

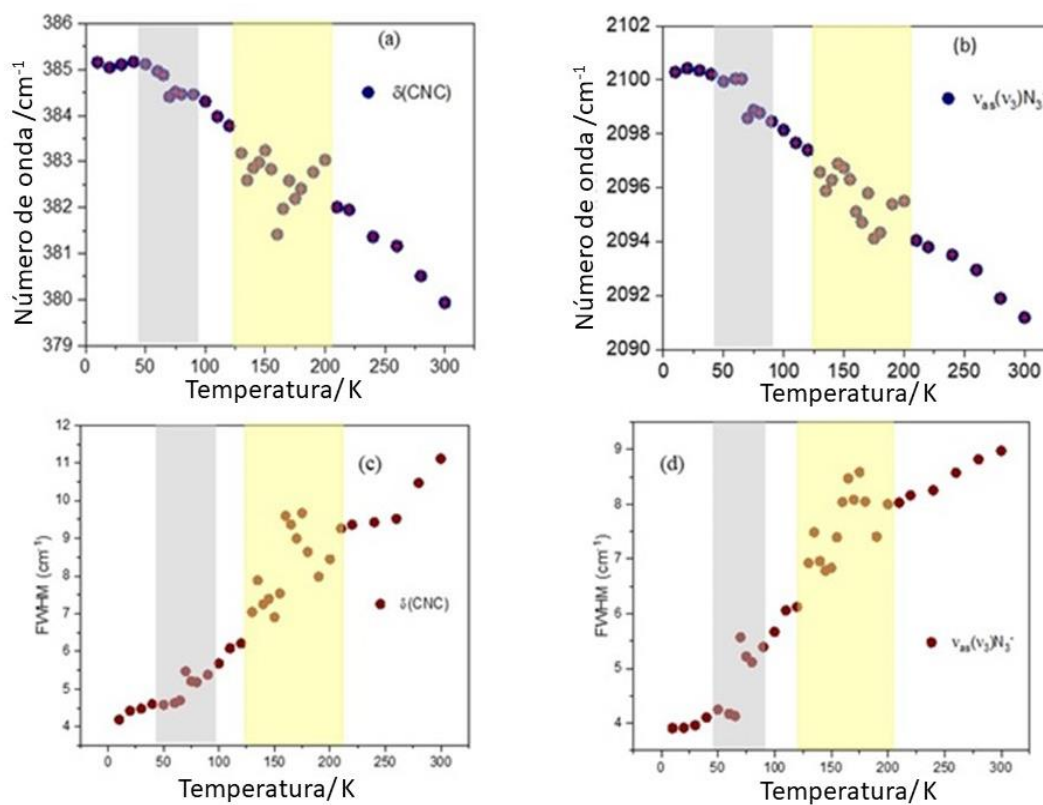


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 33, a região sombreada em amarelo e cinza correspondem as regiões onde ocorrem algumas alterações tanto no número de onda (Fig.31 a e b) e FWHM (Fig.31c e d) dos modos  $\delta(\text{CNC})$  e  $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ . Na região amarela as medidas de DRX de monocristal mostram que não ocorre transição de fase estrutural, mas como essa região fica próximo a transição de fase magnética, possivelmente os modos vibracionais sofrem alguma alteração devido a transição magnética, no entanto, não é um acoplamento spin-fônon. Já na região cinza observa-se uma descontinuidade que provavelmente pode ser

uma transição de fase estrutural. Portanto, é necessária uma medida de DRX abaixo de 100K para confirma essa hipótese.

Figura 33 - Dependência da temperatura do número de onda (a e b) e FWHM (c e d) dos modos  $\delta(\text{CNC})$  e  $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ , respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 7 CONCLUSÃO GERAL

Investigamos cristais das perovskitas híbridas de azida. Primeiramente, apresentamos um estudo de espalhamento Raman dependente da temperatura da perovskita híbrida orgânico-inorgânica de azida  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ , no qual analisamos detalhadamente o número de onda e a largura à meia altura (FWHM) de modos de rede e modos internos do esqueleto  $\text{NC}_3$  e dos grupos moleculares  $\text{N}_3^-$  e  $\text{CH}_3$ . Em geral, os modos exibiram comportamentos incomuns durante as transições de fase, incluindo descontinuidades no número de onda dos fônons e na largura de banda, além de mudanças não convencionais induzidas pela variação de temperatura. As características espectrais no aquecimento revelam a ausência de distorções significativas no esqueleto  $\text{NC}_3$  e um processo de ordem-desordem relativamente restrito dos cátions  $\text{TrMA}^+$ . Por outro lado, anomalias de largura de linha dos modos  $\delta\text{NC}_3$  e  $\nu_{\text{as}}\text{NC}_3$  foram atribuídas à dinâmica molecular de cátions encapsulados. Além disso, usamos calorimetria diferencial de varredura para confirmar a sutil transição de fase monoclinica para monoclinica ( $P2_1/c \rightarrow C2/c$ ) em torno de 330 K; e a transição de fase para estrutura trigonal ( $R\bar{3}m$ ) acima de 359 K, cuja variação de entropia associada passa a ser  $|\Delta S| \sim 22.3 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e exibe uma sintonia barocalórica (BC)  $|\delta T/\delta P| \sim 3,17 \text{ K kbar}^{-1}$ , de acordo com nossas estimativas usando o método Clausius-Clapeyron. Embora os valores obtidos de mudança de entropia e sintonização de BC sejam muito próximos daqueles relatados em perovskitas de formato e outros materiais calóricos importantes, esses parâmetros são muito inferiores à mudança gigante de entropia de  $\sim 80 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  e grande BC sintonizabilidade  $\sim 12 \text{ K kbar}^{-1}$  observada para o análogo azida-perovskita  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  ( $\text{TMAMnN}_3$ ). Nosso estudo esclarece tais diferenças ao revelar que as ligações de hidrogênio entre os cátions  $\text{TrMA}^+$  e a estrutura restringem o processo de ordem-desordem, necessário para alcançar grandes alterações de entropia, ao contrário do que ocorre em perovskitas sem pontes de hidrogênio (como as de TMA).

Também apresentamos um estudo de espalhamento Raman dependente da temperatura da perovskita híbrida orgânica-inorgânica de azida de fórmula  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$  ( $[\text{DMA}][\text{Mn}(\text{N}_3)_3]$ ). Os espectros Raman revelam deslocamentos distintos nas frequências dos fônons, particularmente nos modos  $\nu_s\text{CNC}$  e  $\nu_s(\nu_1)\text{N}_3^-$ , demonstrando que as interações spin-fônon desempenham um papel crítico em suas respostas térmicas e magnéticas. A calorimetria diferencial de varredura confirmou uma transição de fase estrutural de primeira ordem, de uma fase ortorrômbica de alta

temperatura HT( $\alpha$ ), pertencente ao grupo espacial *Cmca*, para uma fase monoclínica de baixa temperatura LT( $\beta$ ), com simetria  $P2_1$ . A variação de entropia associada foi determinada como  $|\Delta S| \sim 37,2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , e o coeficiente barocalórico (BC) ( $|\delta T_t/\delta P|$ ) foi de  $\sim 2,94 \text{ K kbar}^{-1}$ , em concordância com os valores derivados do método de Clausius-Clapeyron. Os espectros de refletividade FTIR à temperatura ambiente revelaram os modos fonônicos polares e seus respectivos coeficientes de amortecimento, mostrando contribuições mínimas do cátion  $\text{DMA}^+$  para a constante dielétrica intrínseca ( $\sim 4,3$ ). Esses resultados fornecem novas perspectivas sobre o acoplamento entre a dinâmica da rede cristalina, as interações de spin e o comportamento barocalórico em perovskitas híbridas à base de azida.

Por fim, apresentamos uma nova estrutura na literatura, a perovskita híbrida orgânico-inorgânica de azida  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2[\text{CoNa}(\text{N}_3)_6]$ , que na temperatura ambiente pertence ao grupo espacial *Pnmm* (Nº 58,  $Z=2$ ), onde a medida de difração de monocristal realizada em 100K, mostra que essa amostra não possui transição de fase estrutural. Através do espectro Raman a temperatura ambiente realizamos a atribuição dos modos para essa amostra.

## REFERÊNCIAS

- AGHDAEE, S. R.; RAE, A. I. M. The phase transition in sodium azide. **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 9, p. 4558–4563, 1 nov. 1983.
- ALIEV, A. M. *et al.* Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: Fe<sub>48</sub>Rh<sub>52</sub> and Sm<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 109, n. 20, 14 nov. 2016.
- AND, M. T.-S. A. P. A. M.; 2021, UNDEFINED. The spectroscopic study of phase transitions in the series of cyanide perovskites. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2021•Elsevier, v. 245, 15 jan. 2021.
- ARAÚJO, B. S. *et al.* Spin-phonon coupling in melanothallite Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>. Spin-phonon coupling in melanothallite Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub>AYTAN, **Applied Physics Letters**, 2018, 113.22., v. 111, n. 25, 18 dez. 2017.
- AZNAR, A. *et al.* Giant barocaloric effects over a wide temperature range in superionic conductor AgI. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 1–6, 29 nov. 2017.
- AZNAR, A. *et al.* Reversible and irreversible colossal barocaloric effects in plastic crystals. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 2, p. 639–647, 2 jan. 2020.
- BALKANSKI, M.; WALLIS, R. F.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Physical Review B**, v. 28, n. 4, p. 1928–1934, ago. 1983.
- BERMÚDEZ-GARCÍA, J. M. *et al.* Giant barocaloric effect in the ferroic organic-inorganic hybrid [TPrA][Mn(dca)<sub>3</sub>] perovskite under easily accessible pressures. **Nature communications**, 2017, 8.1: 15715.
- BERMÚDEZ-GARCÍA, J. M.; SÁNCHEZ-ANDÚJAR, M.; SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A. A New Playground for Organic-Inorganic Hybrids: Barocaloric Materials for Pressure-Induced Solid-State Cooling. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 2017, 8.18: 4419-4423.
- CARON, L.; BA DOAN, N.; RANNO, L. On entropy change measurements around first order phase transitions in caloric materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 7, p. 075401, 23 dez. 2016.
- CHITNIS, A. V. *et al.* Remarkable resilience of the formate cage in a multiferroic metal organic framework material: Dimethyl ammonium manganese formate (DMAMnF). **Dalton Transactions**, 2018, 47.37: 12993-13005.
- CIRILLO, L.; GRECO, A.; MASSELLI, C. Cooling through barocaloric effect: A review of the state of the art up to 2022. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 33: 101380, n. March, 2022.
- CIUPA, A. *et al.* Temperature-dependent studies of [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Fe<sup>III</sup>M<sup>II</sup>(HCOO)<sub>6</sub>] frameworks (M<sup>II</sup>= Fe and Mg): structural, magnetic, dielectric and phonon properties. **Dalton Transactions**, 2015, 44.19: 8846-8854.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. Introduction to Magnetic Materials. **Introduction to Magnetic Materials**, 19 nov. 2008.
- DATTA, R. *et al.* Short range spin-spin correlation, spin-phonon coupling and

isostructural phase transition in hetero-tri-spin 3d-5d-4f double perovskite Sm<sub>2</sub>CoIrO<sub>6</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, 2022, v. 314: 123391.

DJURDJIĆ MIJIN, S. *et al.* Spin-phonon interaction and short-range order in. **Physical Review B**, 2023•APS, v. 107, n. 5, 1 fev. 2023.

DOLOMANOV, O. V. *et al.* OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. **Applied Crystallography**, 2009, v. 42, n. 2, p. 339–341, 24 jan. 2009.

DU, L. *et al.* Lattice Dynamics, Phonon Chirality, and Spin–Phonon Coupling in 2D Itinerant Ferromagnet Fe<sub>3</sub>GeTe<sub>2</sub>. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 48, 1 nov. 2019.

DU, Z. Y. *et al.* Above-room-temperature ferroelastic phase transition in a perovskite-like compound [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Cd(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. **Chemical Communications**, v. 50, n. 16, p. 1989–1991, 2014.

DU, Z. Y. *et al.* Insight into the molecular dynamics of guest cations confined in deformable azido coordination frameworks. **Chemical Communications**, 2015, v. 51.86: 15641-15644.

EU. **Regulation - 517/2014 - EN - EUR-Lex**. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2014/517/oj>. Acesso em: 7 set. 2024.

EVANS, O. 1755-1819. **The young steam engineer's guide; containing an investigation of the principles, construction and powers of steam engines. A description of a steam engine on new principles ... A description of a machine, and its principles for making ice and cooling water in large quantities ... A description of other patented inventions. Illustrated with two engravings.** Philadelphia,: H.C. Carey & I. Lea, 1805.

FLEROV, I. N. *et al.* Perovskite-like fluorides and oxyfluorides: Phase transitions and caloric effects. **Crystallography Reports**, v. 56, n. 1, p. 9–17, 18 jan. 2011.

GE, Y. T.; TASSOU, S. A. Control optimizations for heat recovery from CO<sub>2</sub> refrigeration systems in supermarket. **Energy Conversion and Management**, v. 78, p. 245–252, 1 fev. 2014.

GERVAIS, F.; PIRIOU, B. Temperature dependence of transverse- and longitudinal-optic modes in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of quartz. **Physical Review B**, v. 10, n. 4, p. 1642, 15 ago. 1974.

GIRO-PALOMA, J. *et al.* Physicochemical and Thermal Study of a MPCM of PMMA Shell and Paraffin Wax as a Core. **Energy Procedia**, v. 48, p. 347–354, 1 jan. 2014.

GÓMEZ-AGUIRRE, L. C. *et al.* Coexistence of Three Ferroic Orders in the Multiferroic Compound [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] with Perovskite-Like Structure. **Chemistry–A European Journal**, 2016, 22.23: 7863-7870.

GOREV, M. V.; BOGDANOV, E. V.; FLEROV, I. N. T–p phase diagrams and the barocaloric effect in materials with successive phase transitions. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 38, p. 384002, 30 ago. 2017.

GOTTSCHALL, T. *et al.* Making a Cool Choice: The Materials Library of Magnetic Refrigeration. **Advanced Energy Materials**, v. 9, n. 34, p. 1901322, 1 set. 2019.

- GRANADO, E. *et al.* Magnetic ordering effects in the Raman spectra of  $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ . **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 60, n. 17, p. 11879–11882, 1999.
- GRECO, A. *et al.* A review of the state of the art of solid-state caloric cooling processes at room-temperature before 2019. **International Journal of Refrigeration**, v. 106, p. 66–88, 2019.
- HADJIIVANOV, K. I. *et al.* Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules. **Chemical Reviews**, 2020, 121.3: 1286-1424.
- HOU, H. *et al.* Ultra-low-field magneto-elastocaloric cooling in a multiferroic composite device. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–8, 4 out. 2018.
- HOWE, R. F.; TAYLOR, M. J. Vibrational spectra and normal coordinate analyses of the trimethyloxonium and trimethylammonium cations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 43, n. 1, p. 73–78, 1 jan. 1987.
- IQBAL, Z. *et al.* Infrared and Raman Spectra of Single-Crystal  $\alpha$ -Lead Azide. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, n. 9, p. 4528–4535, 1 nov. 1971.
- KITANOVSKI, A. *et al.* Magnetocaloric Energy Conversion. **Green Energy and Technology**, v. 179, n. Mcm, p. 167–210, 2015.
- KITANOVSKI, A.; KITANOVSKI, A. Energy Applications of Magnetocaloric Materials. **Advanced Energy Materials**, v. 10, n. 10, p. 1903741, 1 mar. 2020.
- LÁZARO, A. *et al.* Verification of a T-history installation to measure enthalpy versus temperature curves of phase change materials. **Measurement Science and Technology**, v. 17, n. 8, p. 2168, 13 jul. 2006.
- LI, C. *et al.* Phonon Driven Ferroelectricity and Raman Active Modes in Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. **Advanced Materials**, 2025, 37.33: 2419685, p. 1–10.
- LI, K. *et al.* Origin of Ferroelectricity in Two Prototypical Hybrid Organic-Inorganic Perovskites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 144, n. 2, p. 816–823, 2022.
- LLOVERAS, P.; TAMARIT, J. L. Advances and obstacles in pressure-driven solid-state cooling: A review of barocaloric materials. **MRS Energy & Sustainability**, v. 8, n. 1, p. 3–15, 1 mar. 2021.
- MA, R. *et al.* Highly efficient electrocaloric cooling with electrostatic actuation. **Science (New York, N.Y.)**, v. 357, n. 6356, p. 1130–1134, 15 set. 2017.
- MACZKA, M. *et al.* Effect of aliovalent doping on the properties of perovskite-like multiferroic formates. **Journal of Materials Chemistry C**, 2015, v. 3, n. 36, p. 9337–9345, 11 ago. 2015.
- MACZKA, M. *et al.* Order-disorder transition and weak ferromagnetism in the perovskite metal formate frameworks of  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  and  $[(\text{CH}_3)_2\text{ND}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  (M = Ni, Mn). **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 457–467, 6 jan. 2014.
- MACZKA, M. *et al.* Order–Disorder Transition and Weak Ferromagnetism in the Perovskite Metal Formate Frameworks of  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  and  $[(\text{CH}_3)_2\text{ND}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$

2 ND 2 ] $[M(HCOO)_3]$  (M = Ni, Mn) The onset of ferroelectricity at low temperatures. **Inorg. Chem.**, v. 53, p. 38, 2014a.

MAÇZKA, M. *et al.* Synthesis and order–disorder transition in a novel metal formate framework of  $Na_{0.5}Fe_{0.5}(HCOO)_3$ . **Dalton Transactions**, 2014, v. 43, n. 45, p. 17075–17084, 7 dez. 2014b.

MAÇZKA, M. *et al.* Synthesis and characterization of : a rare example of luminescent metal–organic frameworks based on Cr (iii) ions. **Dalton Transactions**, v. 44.15, p. 6871-6879, 2015.

MAÇZKA, M.; PTAK, M.; MACALIK, L. Infrared and Raman studies of phase transitions in metal–organic frameworks of  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  with M= Zn, Fe. **Vibrational Spectroscopy**, 2014, 71: 98-104, mar. 2014a.

MAÇZKA, M.; PTAK, M.; MACALIK, L. Infrared and Raman studies of phase transitions in metal–organic frameworks of  $[(CH_3)_2NH_2][M(HCOO)_3]$  with M=Zn, Fe. **Vibrational Spectroscopy**, v. 71, p. 98–104, 1 mar. 2014b.

MAÑOSA, L.; PLANES, A. Materials with Giant Mechanocaloric Effects: Cooling by Strength. **Advanced Materials**, v. 29, n. 11, p. 1603607, 1 mar. 2017.

MISCHENKO, A. S. *et al.* Giant electrocaloric effect in thin-film  $PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ . **Science** (New York, N.Y.), v. 311, n. 5765, p. 1270–1271, 3 mar. 2006.

MOYA, X.; KAR-NARAYAN, S.; MATHUR, N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions. **Nature Materials**, 2014, v. 13, n. 5, p. 439–450, 22 abr. 2014.

MYLRAJAN, M.; SRINIVASAN, T. K. K. Raman and i.r. studies of phase transitions in  $(CH_3)_3NHCIO_4$ . **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 44, n. 5, p. 485–495, 1 jan. 1988.

NAMES, A. *et al.* **Simultaneous coexistence of three ferroic orders in the multiferroic.** [s.l: s.n.].

OUASRI, A. *et al.* X-Ray, DSC, TGA-dTGA, and Vibrational Studies of the Propylenediammonium Hexafluorosilicate  $NH_3(CH_2)_3NH_3SiF_6$ . **Biointerface Res. Appl. Chem.**, v. 11, n. 5, p. 12618–12632, 2021.

PARK, M. H. *et al.* Giant Negative Electrocaloric Effects of  $Hf_{0.5}Zr_{0.5}O_2$  Thin Films. **Advanced Materials**, v. 28, n. 36, p. 7956–7961, 1 set. 2016.

PROSNIKOV, M. A. *et al.* Magnetic dynamics and spin-phonon coupling in the antiferromagnet. **Review B**, 2018, v. 98, n. 10, 4 set. 2018.

PTAK, M. *et al.* Molecular spectroscopy of hybrid organic–inorganic perovskites and related compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 448, p. 214180, 1 dez. 2021.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J. S. *et al.* perovskite compound under extreme conditions. **Physical Review B**, 2024, v. 109, n. 5, 1 fev. 2024.

SALGADO-BECEIRO, J. *et al.* Near-room-temperature reversible giant barocaloric effects in  $[(CH_3)_4N]Mn[N_3]_3$  hybrid perovskite. **Materials Advances**, v. 1, n. 9, p. 3167–3170, 2020a.

SALGADO-BECEIRO, J. *et al.* Near-room-temperature reversible giant barocaloric

effects in [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]Mn[N<sub>3</sub>]<sub>3</sub> hybrid perovskite. **Materials Advances**, v. 1, n. 9, p. 3167–3170, 14 dez. 2020b.

SALGADO-BECEIRO, J. **Hybrid organic-inorganic materials with phase transitions for solid-state cooling and solar thermal energy storage**. 2021. PhD Thesis. Universidade da Coruña. Disponível em: dialnet.unirioja.es . Acesso em: 20 mar. 2026.

SCHLAAK, M.; COUZI, M.; HUONG, P. V. Reorientational Motions in Crystalline (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NHCl, Studied by Raman Spectroscopy. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, 1976, 80.9: 881-886.

SHELDRICK, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. Urn: Issn: 2053-2733 71 (2015) 3–8 [online], 1 jan. 2015a. In LEI, S., *et al.* Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallogr. E**, 2007, 63: o4726.

SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Crystal Structure Communications**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 1 jan. 2015b.

SILVA, R. X. *et al.* The mechanism of phase transitions in azide perovskites probed by vibrational spectroscopy. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, n. 43, p. 184–191, 2013a.

SILVA, R. X. *et al.* Raman spectroscopy studies on the barocaloric hybrid perovskite [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N][Cd(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. **Molecules**, 2020, 25.20: 4754.

SILVA, R. X. *et al.* Spin-phonon coupling in Gd (Co<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>) O<sub>3</sub> perovskite. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 19, 21 nov. 2013b.

SILVA, R. X. *et al.* Order-disorder phase transition and molecular dynamics in the hybrid perovskite [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH][Mn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. **Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 289, 15 mar. 2023.

ŠIMENAS, M. *et al.* Spectroscopic Study of [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Zn(HCOO)<sub>3</sub>] Hybrid Perovskite Containing Different Nitrogen Isotopes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 18, p. 10284–10292, 2018.

SINGH, B. *et al.* Coupling of lattice, spin, and intraconfigurational excitations of in. **Physical Review Research**, v. 2, n. 4, 3 nov. 2020.

STERN-TAULATS, E. *et al.* Multicaloric materials and effects. **MRS Bulletin**, v. 43, n. 4, p. 295–299, 1 abr. 2018.

SZCZĘŚNIAK, S.; STEFANIAK, Ł. Global Warming Potential of New Gaseous Refrigerants Used in Chillers in HVAC Systems. **Energies**, 2022, v. 15, n. 16, p. 5999.

SZYMBORSKA-MAŁEK, K. *et al.* Temperature-dependent IR and Raman studies of metal–organic frameworks [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][M (HCOO)<sub>3</sub>], M= Mg and Cd. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 159, p. 35–41, 15 abr. 2016.

THIRUNAVUKKURASU, K. *et al.* Magneto-elastic coupling in multiferroic metal-organic framework [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] Co (HCOO)<sub>3</sub>. **AIP Advances**, 2021, 11.1.

TISHIN, A. M.; SPICHKIN, Y. I. **The Magnetocaloric Effect and its Applications**. CRC Press, 19 abr. 2016.

- TRZEBIATOWSKA-GUSOWSKA, M.; GAŁGOR, A. The order-disorder state of diaminoalkanes in Cu-based metal-organic materials. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 70, n. 9, p. 1536–1547, 3 maio 2017.
- TRZEBIATOWSKA, M. *et al.* Spectroscopic Study of Structural Phase Transition and Dynamic Effects in a [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Cd(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] Hybrid Perovskite Framework. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2019, 123.18: 11840-11849.
- TRZEBIATOWSKA, M.; HERMANOWICZ, K. The mechanism of phase transitions and luminescence properties of azide perovskites. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2021, 255: 119716.
- TRZEBIATOWSKA, M.; PTAK, M. The mechanism of phase transitions in azide perovskites probed by vibrational spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2019, 214: 184-191.
- VALANT, M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 6, p. 980–1009, 1 jul. 2012.
- WOJTAŚ, M. *et al.* Crystal structure, phase transition and ferroelectric properties of the [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sub>3</sub>[Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>(1-x)Br<sub>9x</sub>](TMACBA) mixed crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, 2003, 15.33: 5765-5781.
- YOU, Y. M. *et al.* An organic-inorganic perovskite ferroelectric with large piezoelectric response. **Science**, v. 357, n. 6348, p. 306–309, 21 jul. 2017.
- ZHANG, W.; XIONG, R. Ferroelectric Metal À Organic Frameworks. **Chemical reviews**, 2012, 112.2: 1163-1195.
- ZHAO, X.-H. *et al.* Cation-Dependent Magnetic Ordering and Room-Temperature Bistability in Azido-Bridged Perovskite-Type Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 43, p. 16006–16009, out. 2013a.
- ZHAO, X. H. *et al.* Cation-dependent magnetic ordering and room-temperature bistability in azido-bridged perovskite-type compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 43, p. 16006–16009, 2013b.