



Eder Nascimento Silva

*Propriedades vibracionais de perovskitas
complexas ordenadas*

Fortaleza – CE

Agosto/ 2008

S579e

Silva, Eder Nascimento

Propriedades vibracionais de perovskitas complexas ordenadas/Eder Nascimento Silva.- Fortaleza: 2008. 180f.:il.

Orientador: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala

Tese (Doutorado) em Física - Universidade Federal do Ceará.

1. Física da Matéria Condensada. 2. Raman, Espectroscopia de.
3. Infravermelho, Espectroscopia de.
4. Perovskite (transition metal oxides). I. Título.

C.D.D. 530.41

Eder Nascimento Silva

*Propriedades vibracionais de perovskitas
complexas ordenadas*

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala

DOUTORADO EM FÍSICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Agosto/ 2008

Tese de doutorado sob o título *Propriedades vibracionais de perovskitas complexas ordenadas*, defendida por Eder Nascimento Silva em 22 de Agosto de 2008, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos Professores Doutores:

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará
Orientador

Roberto Luiz Moreira
Departamento de Física - Universidade Federal de Minas Gerais

Ricardo de Paula e Silva Masetti Lobo
Laboratoire Photons et Matière, UPR 5 - CNRS (Centre National
de la Recherche Scientifique), França

Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Departamento de Física - Universidade Federal do Ceará

Dedicatória

*Não só dedicar,
mas brindar e compartilhar todo o esforço,
que foi feito ao realizar este trabalho,
à minha esposa e meu filho,
Jadelma e Jimmy Eder,
pessoas que amo, que sempre amarei.*

*Aos meus pais,
Antônio Régis e Vera Lúcia
o que seria de mim sem eles?
Aos meus irmãos de sangue
Paulo, Lázaro, Dayane, Leandro, Aline, Leonardo.*

*Minha família emprestada,
não menos amada, Sra. Maria Mendes,
Jamilton, Jadiel, Jaciel, Jackeline e famílias.*

*Em memória,
de meus amigos que se foram,
Aldirene Abreu,
Sr. Benedito e Sra. Maria Guilhermina.*

Agradecimentos

Meu tempo na cidade de Fortaleza foi um período fascinante de desenvolvimento intelectual e crescimento pessoal. Este trabalho não teria sido possível sem a ajuda e apoio de muitas pessoas. Por isso gostaria de agradecer às pessoas que me ajudaram com a aquisição e tratamento dos dados:

– Ao grupo de pesquisa da Universidad Nacional de San Luis (UNSL)-San Luis-Argentina, em especial a M. S. Augsburg, Carlos Alberto Lopez, S. A. Larregola e , Maria del Carmen Viola, J. C. Pedregosa, pelo fornecimento e medidas de absorção no infravermelho das séries de amostras de perovskitas duplas.

– Ao Prof. Dr. José Antonio Eiras do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos pelas amostras de PFN;

– Ao meu orientador Dr. Alejandro Pedro Ayala que considero um grande pesquisador, persistente visionário. Normalmente como todos os bons orientadores me apoiou na pesquisa criticando minhas análises e ajudando-me a ser mais criterioso nas pesquisas. Foi e espero que seja um grande amigo que ajudou nos momentos difíceis da carreira acadêmica;

– Ao Prof. Dr. Ilde Guedes, pela valiosa colaboração e co-orientação generosa;

– Aos demais professores do Laboratório de Espalhamento de Luz: Dr. Josué Mendes Filho (Líder do Grupo e Chefe do Departamento), Dr. Paulo de Tarso, Dr. Antônio Gomes e Dr. Erivan, pelos esforços em cuidar e sempre melhorar o Laboratório de Espalhamento de Luz, diria hoje, Patrimônio Regional e sem exagero Patrimônio Nacional;

– A todos os amigos e amigas de curso e de orientação;

– A todos os funcionários do Departamento de Física, em especial às secretarias do curso de graduação e pós-graduação e da biblioteca setorial de Física;

– Meus agradecimentos especiais a minha família por me apoiar na decisão de tentar ser um “cientista”. Ao Sr. Antonio Regis e Sra. Vera Lúcia, que sempre me abençoaram mesmo que distante (São Luis) e acreditar no que pareceria impossível para o lugar que vim e sorte para alguns. Aos meus irmãos pelo respeito e acreditarem em mim, sem esta crença acredito que não teria começado esta carreira. À minha sogra e sua família, acreditem minha segunda família de irmãos e irmãs que respeito muito. À minha esposa que sofreu junto e esteve sempre comigo nos momentos difíceis nestes cinco anos. Agradeço pela dedicação de uma fiel e amável esposa. Ao meu filho (5 anos) que ainda não tem idéia das dificuldades destes cinco anos, mas que soube sorrir e me alegrar com tal ação. As dificuldades ficam tão pequenas quando estou ao lado destas duas últimas pessoas;

– A Capes e ao CNPq pelos financiamentos que contribuíram na execução deste trabalho.

*“É meu Deus, a minha rocha, nele confiarei; é o meu escudo, e a força da minha salvação, o meu alto retiro, e o meu refúgio. O meu Salvador”
(2º Samuel 22:3).*

Resumo

As perovskitas duplas $A_2B'B''O_6$ podem cristalizar em pelo menos 12 grupos espaciais diferentes, onde os octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ (ordem 1:1) alternam ao longo dos três eixos cristalográficos. Quatro perovskitas com esta ordem são estudadas neste trabalho, a saber: Sr_2CoWO_6 (I4/m), Ca_2CoWO_6 , Ca_2CoTeO_6 e Sr_2CoTeO_6 (P2₁/n). Em muitos casos, a desordem total ou parcial devido à distribuição aleatória dos cátions B' e B'' nos sítios B das perovskitas ABO_3 pode ser observada. Um exemplo de composto com desordem total é o $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (Cm), onde os cátions Fe^{3+} e Nb^{5+} possuem um fator de ocupação 1/2 nos sítios octaédricos da estrutura perovskita. Os compostos (i) $Ba_2In(In_{1/3}U_{2/3})O_6$, $Ba_2In(In_{1/3}W_{2/3})O_6$ ($Fm\bar{3}m$), $Sr_2In(In_{1/3}U_{2/3})O_6$ e $Sr_2(In_{0,87}W_{0,13})(In_{0,46}W_{0,54})O_6$ (P2₁/n) e (ii) $Ca_2(Fe_{0,73}W_{0,27})(Fe_{0,60}W_{0,40})O_6$ (P2₁/n) e $Sr_2(Fe_{0,79}W_{0,21})(Fe_{0,54}W_{0,46})O_6$, $Sr_2(Fe_{0,90}Te_{0,10})(Fe_{0,57}Te_{0,43})O_6$ (I4/m) possuem desordem parcial nos sítios dos cátions B' e/ou B'' , mas ainda assim exibem ordem 1:1. No presente trabalho, os espectros de fônons das perovskitas supracitadas são estudados através das técnicas de espalhamento Raman, transmitância e/ou reflectância difusa no infravermelho. Para analisar os espectros de fônons destes compostos, são usados métodos de teoria de grupos baseados em três sub-redes de íons, a saber: A, B' e $B''O_6$. Os graus de liberdade vibracionais das 12 perovskitas ordenadas são descritos em termos das vibrações internas do octaedro $B''O_6$ e dos modos translacionais dos cátions A e B' . Este modelo é válido quando as vibrações do octaedro $B'O_6$ são desprezíveis comparadas com as do octaedro $B''O_6$. Usamos informações cristalográficas para discutir os processos por trás das mudanças nas energias dos fônons baseado nos modos internos dos octaedros. Além disso, nossos resultados de espalhamento Raman de baixa temperatura em cerâmicas de $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, revelam anomalias pronunciadas nos espectros de fônons em torno da temperatura de Néel $T_N \sim 150$ K. Atribuimos estas anomalias ao efeito magnetoeletrico neste composto.

Abstract

The $A_2B'B''O_6$ double perovskites can crystallize in at least 12 different space groups, where the $B'O_6$ and $B''O_6$ octahedra (1:1 order) alternate along the three crystallographic axis. Four perovskites with this order are studied in this work, to know: Sr_2CoWO_6 (I4/m), Ca_2CoWO_6 , Ca_2CoTeO_6 and Sr_2CoTeO_6 (P2₁/n). In many cases, total or partial disorder due to the random distribution of the B' and B'' cations in the B sites of the ABO_3 perovskites can be observed. An example of compound with total disorder is $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (Cm), where the Fe^{3+} and Nb^{5+} cations possess an occupation factor 1/2 in the octahedral sites of the perovskite structure. The compounds: (i) $Ba_2In(In_{1/3}U_{2/3})O_6$, $Ba_2In(In_{1/3}W_{2/3})O_6$ ($Fm\bar{3}m$), $Sr_2In(In_{1/3}U_{2/3})O_6$, $Sr_2(In_{0,87}W_{0,13})(In_{0,46}W_{0,54})O_6$ (P2₁/n) and (ii) $Ca_2(Fe_{0,73}W_{0,27})(Fe_{0,60}W_{0,40})O_6$ (P2₁/n) and $Sr_2(Fe_{0,79}W_{0,21})(Fe_{0,54}W_{0,46})O_6$, $Sr_2(Fe_{0,90}Te_{0,10})(Fe_{0,57}Te_{0,43})O_6$ (I4/m) possess partial disorder in the sites of the B' and/or B'' cations, but nevertheless they exhibit 1:1 order. In the present work, the phonon spectra of the above-mentioned perovskites are studied through the Raman scattering and infrared transmittance and/or diffuse reflectance. To analyze the phonon spectra of these compounds, theory group methods are used based on three ion sub-lattices, to know: A, B' and $B''O_6$. The vibrational freedom degrees of the 12 ordered perovskites are described in terms of the internal vibrations of the $B''O_6$ octahedron and of the translational modes of the A and B' cations. This model is valid when the vibrations of the $B'O_6$ octahedron are negligible compared with the one of the $B''O_6$ octahedron. We used crystallographic information to discuss the processes behind the changes in the phonon energies based on the internal modes of the octahedra. Besides, our results of Raman scattering of low temperature in $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ceramic, reveal pronounced anomalies in the phonon spectra around Néel temperature $T_N \sim 150$ K. We attributed these anomalies to the magnetoelectric effect in this compound.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

| | |
|--|--------|
| Lista de Símbolos e Abreviações | p. 17 |
| 1 Introdução | p. 18 |
| 1.1 Perovsqita Ideal | p. 18 |
| 1.2 Perovsqitas Complexas | p. 22 |
| 1.3 Objetivos - Compostos em estudo | p. 32 |
| 1.3.1 Perovsqita complexa desordenada - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ | p. 33 |
| 1.3.2 Perovsqitas duplas ordenadas - $\text{A}_2\text{CoB}''\text{O}_6$ | p. 35 |
| 1.3.3 Perovsqitas complexas - $\text{A}(\text{Fe}_{2/3}\text{B}_{1/3}'')\text{O}_3$ | p. 39 |
| 1.3.4 Perovsqitas complexas - $\text{A}(\text{In}_{2/3}\text{B}_{1/3}'')\text{O}_3$ | p. 46 |
| 2 Espectro vibracional do $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ | p. 54 |
| 2.1 Estrutura cristalina do $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ | p. 54 |
| 2.2 Espectro vibracional do $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ | p. 58 |
| 3 Perovsqitas complexas de ordem 1:1 | p. 68 |
| 4 Teoria de grupos das perovsqitas de ordem 1:1 | p. 75 |
| 5 Espectro vibracional das perovsqitas duplas de ordem 1:1 | p. 91 |
| 5.1 Estrutura cúbica ordenada $Fm\bar{3}m$ | p. 91 |
| 5.2 Perovsqitas duplas $\text{A}_2\text{CoB}''\text{O}_6$, com $\text{A} = \text{Ca}$ e Sr e $\text{B}'' = \text{W}$ e Te | p. 94 |
| 5.3 Revisão da literatura | p. 105 |

| | |
|--|--------|
| 6 Teoria de grupos das perovskitas de ordem 1:2 | p. 114 |
| 6.1 Considerações gerais | p. 114 |
| 6.2 Teoria de grupos | p. 117 |
| 7 Espectro vibracional das perovskitas complexas $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$ | p. 125 |
| 7.1 $A(In_{2/3}B''_{1/3})O_3$, com $A = Ba, Sr, B'' = U, W$ | p. 129 |
| 7.2 $A(Fe_{2/3}B''_{1/3})O_3$, com $A = Ca, Sr, B'' = Te, W$ | p. 141 |
| 8 Conclusões e perspectivas futuras | p. 149 |
| Apêndice A – Técnicas experimentais e equipamentos utilizados | p. 154 |
| A.1 Processos de sínteses | p. 154 |
| A.1.1 Processo de aquecimento e resfriamento lento | p. 155 |
| A.1.2 Processo de aquecimento e resfriamento rápido | p. 155 |
| A.1.3 Equipamentos | p. 157 |
| A.2 Espectroscopia no infravermelho | p. 157 |
| A.3 Espectroscopia Raman | p. 158 |
| Apêndice B – Cálculo dos modos normais de vibrações de um octaedro | p. 159 |
| Apêndice C – Publicações científicas | p. 165 |
| C.1 Publicados | p. 165 |
| C.2 Submetidos - Em preparação | p. 166 |
| Referências | p. 168 |

Lista de Figuras

- 1 (a) A cela unitária cúbica da perovskita simples formada por cátions A e octaedro BO_6 . (b) Visualização de 1/4 da cela unitária, mostrando as esferas com raios iônicos (6) iguais aos do $\text{A}=\text{Sr}^{2+}$ (1,44), $\text{B}=\text{Ti}^{4+}$ (0,61) e O^{2-} (1,40 Å). Os eixos, **a1**, **a2** e **a3** são os eixos cristalográficos que coincidem com os respectivos eixos **a**, **b** e **c**. p. 19
- 2 (a) A cela unitária do FeTiO_3 na estrutura $\text{R}\bar{3}\text{H}$, mostrando ambos os octaedros de TiO_6 e FeO_6 e (b) e desconsiderando os octaedros de FeO_6 . p. 21
- 3 Coeficiente de temperatura (τ_f) como função do fator de tolerância (t) na temperatura ambiente para as perovskitas de ordem 1:1 e 1:2 com a nomenclatura simplificada $\text{AB}'\text{B}''$ ($\text{A}=\text{Sr}$ e Ba ; $\text{B}'=\text{In}$, Ca , Mn , Co , Ni , Zn , Mg , Nd , Gd ; $\text{B}''=\text{Ta}$ e Nb), reproduzidos da Ref. (11) p. 23
- 4 Projeções das estruturas (a) desordenadas- $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ e (b) ordenadas- $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ao longo da direção [001] das perovskitas complexas $\text{A}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$. A cela unitária é destacada pelo quadrado amarelo. p. 24
- 5 Vista das perovskitas duplas ao longo das direções (a) [110] da estrutura cúbica $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ de $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ (1:1) e (b) [010] de $\text{A}_3\text{B}'\text{B}''_2\text{O}_9$ - $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (2:1). Os octaedros não hachurados e hachurados são referentes aos cátions B' e B'' , respectivamente. p. 26
- 6 Projeções das celas unitárias (a) cúbica- $\text{Fm}\bar{3}\text{m}(a^0a^0a^0)$, (b) tetragonal- $\text{I}4/\text{m}(a^0a^0c^-)$ e (c) monoclinica- $\text{P}2_1/\text{n}(a^-a^-c^+)$ ao longo das direções [001] e [100]. As esferas cinzas representam os sítios A (aqui sendo o estrôncio), os octaedros BO_6 (sem hachura) exemplificados por $\text{B}' = \text{Ca}$, In e Mg e $\text{B}''\text{O}_6$ (com hachura) onde $\text{B}'' = \text{Os}$, Nb e W p. 30
- 7 (a) Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (45). O retângulo no canto superior direito representa a cela unitária. (b) Padrão de conectividade entre os oxigênios e os cátions Cu e Ti para o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ p. 31
- 8 Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ga}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (46). O retângulo no canto superior direito representa a cela unitária. p. 32
- 9 Laço de histerese elétrica do PFN na forma de cerâmica (à esquerda) e de filme fino (à direita), reproduzidos da Ref. (52). p. 33
- 10 Magnetização do PFN como função do campo magnético aplicado, reproduzidos das respectivas referências (a) (54) e (b) (55). As temperaturas $\text{Ta}=1173$ e 1273 K em (a) são as temperaturas de calcinação das amostras p. 34
- 11 Medidas dielétricas em função da temperatura no PFN, reproduzida a partir da Ref.(52). p. 35

| | | |
|----|---|-------|
| 12 | Dependência com a temperatura (a) da constante dielétrica, (b) da perda dielétrica (reproduzidos da Ref. (53)) e (c) magnetização (com campo magnético perpendicular ao plano [210] do cristal, adaptado da Ref. (58)) do PFN. | p. 36 |
| 13 | Suscetibilidade magnética (χ) e sua inversa ($1/\chi$) em função da temperatura para o $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$ (reproduzidos da Ref.(60)) . . . | p. 37 |
| 14 | Magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para o $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$ (reproduzidos da Ref.(60)) | p. 38 |
| 15 | De cima para baixo, momento magnético do cobalto e inverso da suscetibilidade magnética ($1/\chi$) em função da temperatura e magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) em 2 K para o Sr_2CoWO_6 (reproduzidos da Ref.(61)) | p. 39 |
| 16 | Momento magnético do cobalto em função da temperatura para o Ca_2CoWO_6 (reproduzidos da Ref.(62)) | p. 40 |
| 17 | Medidas de difração de nêutron na temperatura ambiente, para o $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ e $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$. Estes resultados são reproduções daqueles encontrados nas Refs. (29, 67). | p. 41 |
| 18 | Curva de histereses magnética em 5 K, para (a) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ e (b) $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$. A figura (c) mostra o detalhe da região entre $-10 \leq H/kOe \leq 10$ mostrando a irreversibilidade magnética em 5 K comparado com aquela em 50 K. (reproduzidos das Refs. (29, 67)) | p. 42 |
| 19 | (a) Espectro EPR normalizado do $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$ entre 290 e 40 K. A figura inserida em (a) mostra o espectro EPR na temperatura ambiente ajustado com apenas uma função Lorentziana. (b) Evolução com a temperatura da área do sinal (A_{EPR}) e a largura de linha de pico-a-pico (ΔH_{pp})(reproduzidos da Ref. (67)). | p. 43 |
| 20 | Espectro Mössbauer ^{57}Fe (a) na temperatura ambiente do $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$ (da Ref. (67)) e (b) do $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ nas temperatura 295, 77 e 4.2 K. (reproduzidos da Ref. (68)) | p. 44 |
| 21 | (a) Dependência da suscetibilidade magnética (χ_m) e sua recíproca ($1/\chi_m$) medidas em 1 kOe. (b) esfriamento com (Field Cooled-FC) e sem (zero field cooled-ZFC) campo aplicado. A figura inserida em (b) mostra a evolução térmica do produto $\chi_m T$ (reproduzidos da Ref. (67)). | p. 45 |
| 22 | Componentes real (χ') e imaginária (χ'') da suscetibilidade magnética AC como uma função da frequência (a,b) e do campo DC (c,d) aplicado para o $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$. As figuras inseridas em (a) mostram o detalhe da suscetibilidade máxima e sua evolução térmica ($1/\ln(\nu_0/\nu) \times T_f$) (reproduzidos da da Ref. (67)). | p. 46 |
| 23 | Calor específico versus temperatura do $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$ de 1,8 a 80 K mostrando o calor específico total, C_p , a contribuição calculada dos fônons $C_{p,pho}$ e a contribuição magnética resultante $C_{p,mag}$. A figura inserida mostra a entropia magnética calculada, S_{mag} . (reproduzidos da da Ref. (67)) . . | p. 47 |

| | | |
|----|--|-------|
| 24 | Medidas de difração de nêutron dos compostos Sr_2FeWO_6 (reproduzido da Ref. (74)) e $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (reproduzido da Ref. (76)) na temperatura ambiente. | p. 48 |
| 25 | Susceptibilidade magnética (círculos abertos) e sua inversa (círculo fechado) do Sr_2FeWO_6 (reproduzidos das Refs.(72, 73)). | p. 49 |
| 26 | Espectros Mössbauer do $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ nas temperatura 295, 77 e 4.2 K. (reproduzidos da Ref. (68)). | p. 50 |
| 27 | Dependência com a temperatura da magnetização com campo aplicado de 10 Oe (reproduzido da Ref. (32)). | p. 50 |
| 28 | Espectros Mössbauer ^{57}Fe nas temperaturas (a) 10 K e (b) 350 K do CFWO (reproduzidos da Ref. (32)). | p. 51 |
| 29 | Curvas de análise térmica DTA e TGA, reproduzido da Ref. (80) para o BIWO. | p. 52 |
| 30 | Padrões SAED do SIWO reproduzido da Ref. (80) mostrando apenas uma fase desordenada. | p. 52 |
| 31 | Padrões SAED, reproduzido da Ref. (80) para o BIWO. Indexação das duas fases observadas para o BIWO (A) desordenada e (B) ordenada. | p. 53 |
| 32 | Celas unitárias do PFN (a) cúbica ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), (b) tetragonal (P4mm) e (c) monoclinica (Cm). | p. 58 |
| 33 | Padrões de difração de raios-X e espectros de refletividade no infravermelho de perovskitas ordenadas e desordenadas (reproduzidos da Ref. (89)). | p. 60 |
| 34 | Espectros de Refletividade e Raman do PFN medidos à temperatura ambiente. | p. 62 |
| 35 | Espectros Raman do PFN medidos em várias temperaturas | p. 65 |
| 36 | Número de ondas da região abaixo de 300 cm^{-1} em função da temperatura. | p. 66 |
| 37 | Deconvolução espectral dependente da temperatura para uma região de número de ondas selecionada no espectro Raman do PFN | p. 67 |
| 38 | Diagrama esquemático indicando as relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas ABO_3 | p. 71 |
| 39 | Diagrama esquemático indicando as relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ | p. 71 |
| 40 | Seqüência dos números de ondas dos modos vibracionais (ν_1, \dots, ν_5) dos octaedros (WO_6 , TeO_6 , UO_6 , MoO_6 , TaO_6 e NbO_6) e das translações da rede ($T^1(F_{1u})$, $T^2(F_{1u})$ e $T(F_{2g})$) de várias perovskitas duplas ordenadas como função do fator de tolerância. | p. 81 |

| | | |
|----|--|--------|
| 41 | Diagrama mostrando o desdobramento dos modos internos (ν_i), externos (T) e silenciosos (S) nas doze estruturas cristalinas das perovskitas duplas de ordem 1:1. As linhas pontilhadas representam os modos internos que são silenciosos na espectroscopia vibracional. | p. 90 |
| 42 | Espectros Raman do $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ (136) e Pb_2MgWO_6 (135). | p. 92 |
| 43 | Coordenadas de simetria $S^{A_{1g}}$, S^{E_g} , $S^{T_{2g}}$ e $S^{T_{1u}}$, obtido da Ref. (132). | p. 93 |
| 44 | De baixo para cima: espectros Raman à temperatura ambiente do CCTO, SCTO, CCWO e SCWO nas regiões dos modos (a) externos (T e L), ν_5 , ν_2 e (b) ν_1 | p. 96 |
| 45 | Evolução com a temperatura dos espectros Raman do Sr_2MnWO_6 (a e b) e do Ba_2MnWO_6 (c). Reproduzido da Ref. (139) | p. 100 |
| 46 | Celas unitárias (a) monoclinica ($P2_1/n$) e (b) tetragonal ($I4/m$) dos compostos A_2CoBO_6 , projetadas nos planos ab (em cima) e ac (em baixo). As esferas pretas e cinzas representam os cátions A^{2+} e Co^{2+} , respectivamente e os octaedros representam os íons BO_6^{-6} . (134) | p. 103 |
| 47 | Espectros de transmitância no infravermelho à temperatura ambiente dos compostos A_2CoTeO_6 ($A = \text{Sr}$ e Ca) | p. 104 |
| 48 | Espectros de transmitância no infravermelho à temperatura ambiente dos compostos A_2CoWO_6 ($A = \text{Sr}$ e Ca) | p. 105 |
| 49 | Espectros de absorção e reflectividade no infravermelho do Sr_2FeWO_6 como função da temperatura. (142) | p. 107 |
| 50 | Espectros de reflectividade à temperatura ambiente de dez amostras cerâmicas de perovskitas complexas de (a) BMW, BIT, BGT e BNT e (b) BCW, BIN, BYN, BGN e BNN). (144) | p. 111 |
| 51 | Espectros Raman à temperatura ambiente do Sr_2CaWO_6 (145) e Ba_2ZnWO_6 (146) | p. 112 |
| 52 | Espectros Raman à temperatura ambiente das perovskitas complexas $\text{Sr}_2\text{InNbO}_6$ (90), $\text{Sr}_2\text{InTaO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$. (133) | p. 113 |
| 53 | Projeções da cela unitária com simetria $P2_1/c$ ($\text{Sr}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ como exemplo) ao longo dos eixos (a) [100], (b) [010], (c) [001] e (d) [101]. | p. 115 |
| 54 | Projeções da cela unitária com simetria $P\bar{3}c1$ ($\text{Ba}_3\text{Bi}_2\text{TeO}_9$ como exemplo) ao longo dos eixos (a) [100], (b) [111] e (c) [001]. | p. 115 |
| 55 | Diagrama esquemático indicando as relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas $A_3B'B_2''O_9$ | p. 119 |
| 56 | Dependência do aumento do número de modos vibracionais infravermelho e Raman ativos com o grupo espacial | p. 124 |
| 57 | Espectros Raman dos materiais $x\text{BMT} - (1 - x)\text{BMN}$ (Reproduzido da Ref. (195)) | p. 126 |

| | | |
|----|--|--------|
| 58 | Espectros Raman do BZN em várias condições de síntese (Reproduzido da Ref. (93)) | p. 127 |
| 59 | Espectros de refletividade do BMT (Reproduzido da Ref. (197)) | p. 128 |
| 60 | Espectros de refletividade do BMN (198), para diferentes temperaturas de sinterização (em °C). | p. 128 |
| 61 | Espectros de refletividade no infravermelho (quadrado) e simulado (linha) do sistema $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (Reproduzido da Ref. (199)) | p. 129 |
| 62 | Espectros Raman dos compostos BIUO, SIUO, BIWO e SIWO medidos à temperatura ambiente. | p. 133 |
| 63 | Correlação entre a frequência do modo extra (em cm^{-1}) e (a) volume da cela unitária e (b) fator de tolerância para os compostos SITO, SIWO, SIUO, BITO, BIWO e BIUO. | p. 137 |
| 64 | Espectros de transmitância no infravermelho dos compostos BIUO, SIUO, BIWO e SIWO medidos à temperatura ambiente. | p. 138 |
| 65 | Espectros infravermelho à temperatura ambiente das perovskitas $A(Fe_{2/3}B''_{1/3})O_3$, com $A = Ca, Sr, B'' = Te, W$ | p. 145 |
| 66 | Espectros Raman à temperatura ambiente das perovskitas $A(Fe_{2/3}B''_{1/3})O_3$, com $A = Ca, Sr, B'' = Te, W$ | p. 146 |
| 67 | Diagrama esquemático mostrando o método de síntese pelos processos de aquecimento/resfriamento lento e rápido. | p. 156 |
| 68 | Molécula XY_6 no sistema de referência de um cubo | p. 160 |
| 69 | Vibrações livres do grupo molecular octaedral XY_6 | p. 164 |

Lista de Tabelas

| | | |
|----|--|--------|
| 1 | Alguns dos usos práticos das perovskitas simples e complexas e suas soluções sólidas | p. 21 |
| 2 | Correspondência entre os grupos espaciais de perovskitas simples e complexas e os possíveis sistemas de inclinação dos octaedros | p. 28 |
| 3 | Distâncias das ligações interatômicas e parâmetros de rede (em Å) a 523 K, 363 K e 250 K obtidos dos refinamentos de difração de neutrons de acordo com a Ref. (26). | p. 57 |
| 4 | Análise de grupo fator para a perovskita complexa PFN. | p. 59 |
| 5 | Análise de grupo fator para os doze grupos espaciais das perovskitas duplas. | p. 76 |
| 6 | Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ e $R\bar{3}$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S). | p. 83 |
| 7 | Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $I4/m$ e $I2/m$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S). | p. 84 |
| 8 | Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $P\bar{1}$ e $P4/mnc$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S). | p. 85 |
| 9 | Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $Pn\bar{3}$ e $C2/c$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S). | p. 86 |
| 10 | Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $P2_1/n$ e $P4_2/nmm$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S). | p. 87 |
| 11 | Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $P4_2/n$ e $Pnmm$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S). | p. 88 |
| 12 | Distribuição dos graus de liberdade (Γ) das perovskitas duplas de ordem 1:1 em termos dos modos translacionais T , libracionais (L) e internos (ν_{1-6}) do octaedro $B''O_6$ em termos das representações irredutíveis dos grupo fatores dos grupos espaciais. Esta seqüência foi escolhida a fim de mostrar o aumento sistemático do número de modos vibracionais | p. 89 |
| 14 | Número de onda Raman (em cm^{-1}) para os modos observados no CCTO, SCTO, CCWO e SCWO. | p. 95 |
| 15 | Informações cristalográficas dos dados de difração de nêutrons em pó das perovskitas duplas A_2CoBO_6 | p. 97 |
| 16 | Compostos, grupos espaciais e módulo da diferença de raio iônico ($ \Delta RI(r_{B'} - r_{B''}) $) dos cátions B' e B'' e tipos de sub-redes para os compostos $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$. | p. 116 |

| | | |
|----|--|--------|
| 18 | Análise de grupo fator para as estruturas ordenadas das perovskitas $A_3B'B''O_9$ | p. 120 |
| 19 | Informações cristalograficas das perovskitas $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$, com A = Ba, Ca, Sr, $B' = \text{Fe e In}$, $B'' = \text{Te, U, W}$ | p. 131 |
| 20 | Número de ondas Raman (em cm^{-1}) das perovskitas AIBO. | p. 139 |
| 21 | Número de ondas Raman (em cm^{-1}) das perovskitas AFBO. | p. 144 |
| 22 | Razão k''/k' para os compostos em discussão. | p. 147 |
| 23 | Os compostos, suas temperaturas finais de síntese e as porcentagens de impurezas encontradas. | p. 157 |
| 24 | Tabela de caracteres para as vibrações normais da molécula BO_6 de grupo pontual O_h | p. 161 |

Lista de Símbolos e Abreviações

| | |
|----------------|---|
| PFN | $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ |
| SCWO | Sr_2CoWO_6 |
| CCWO | Ca_2CoWO_6 |
| SCTO | $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$ |
| CCTO | $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$ |
| BIUO | $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ |
| SIUO | $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ |
| SIWO | $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ |
| BIWO | $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ |
| SFWO | $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ |
| CFWO | $\text{Ca}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ |
| SFTO | $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{Te}_{1/3})\text{O}_3$ |
| Ref(s). | referência(s) |

1 Introdução

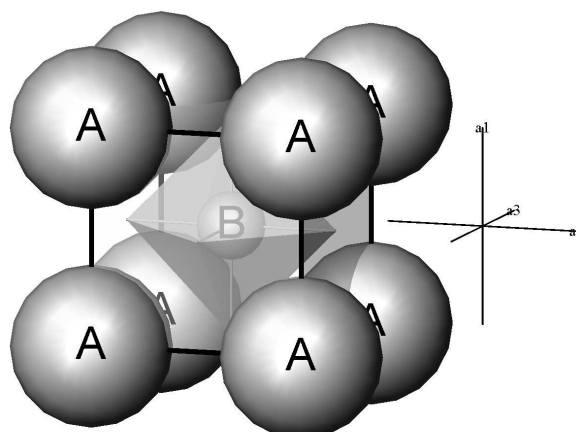
1.1 Perovsquita Ideal

O mineral CaTiO_3 foi descoberto pelo químico e mineralogista alemão Gustav Rose em 1839, que após estudar sua estrutura o nomeou como perovsquita (perovskite) em homenagem a um dignitário russo Lev Alexeievich Perovsky (1). Daí então, o nome perovsquita foi aplicado a muitos compostos sintéticos ou naturais que possuíam estrutura e estequiometria similar a ABX_3 . Embora o CaTiO_3 possua estrutura cristalina ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ (2) a estrutura perovsquita ideal é cúbica exemplificada aqui pelo SrTiO_3 (3–5) e possui o grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (O_h^1). A **Figura 1(a)** mostra a cela unitária cúbica da perovsquita simples (ABO_3) que consiste de uma disposição tridimensional de octaedros (BO_6) e cátions A coordenados por 12 oxigênios, ocupando os espaços vazios deixados pelos octaedros, numa cavidade chamada cubo-octaedro. A estrutura pode ser descrita com ou o cátion A ou o cátion B na origem. No caso mostrado na **Figura 1** o cátion A está na origem e possui a posição de Wyckoff 1a (0, 0, 0), o cátion B está na posição 1b (1/2, 1/2, 1/2) e os ânions O estão nas posições 3c(0, 1/2, 1/2). Numa perovsquita cúbica construída de esferas rígidas (A, B e O), cada cátion possui tamanho adequado para estar em contato com um ânion oxigênio, como mostrado através da **Figura 1(b)**. Esta figura mostra a visualização de 1/4 da cela unitária, mostrando as esferas com raios iônicos (6) iguais aos do $A=\text{Sr}^{2+}$ (1,44), $B=\text{Ti}^{4+}$ (0,61) e O^{2-} (1,40 Å). Observando que a linha que une os raios dos cátions A e O passa através da diagonal da face do cubo e a linha que une os raios de B e O passa perpendicular às faces do cubo, é fácil verificar através desta figura que os raios iônicos

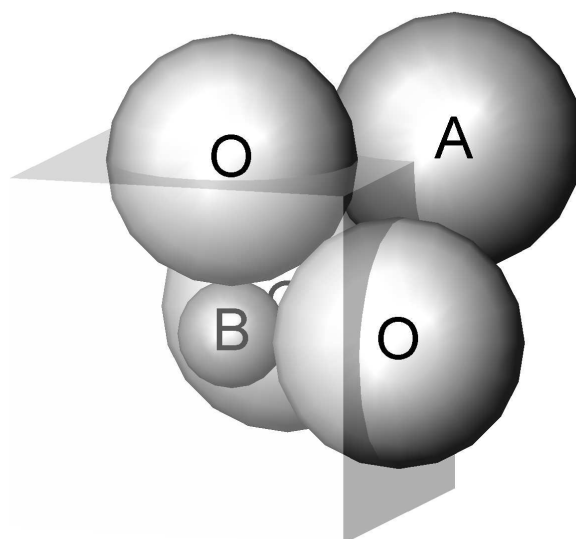
são relacionados através da seguinte equação:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (1.1)$$

onde, R_A , R_B e R_O são os respectivos raios iônicos de A, B e O.



(a)



(b)

Figura 1: (a) A célula unitária cúbica da perovskita simples formada por cátions A e octaedro BO_6 . (b) Visualização de 1/4 da célula unitária, mostrando as esferas com raios iônicos (6) iguais aos do $\text{A}=\text{Sr}^{2+}$ (1,44), $\text{B}=\text{Ti}^{4+}$ (0,61) e O^{2-} (1,40 Å). Os eixos, \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são os eixos cristalográficos que coincidem com os respectivos eixos \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} .

Em 1926, Goldschmidt (7) introduziu o conceito de *fator de tolerância*, para responder à seguinte questão: como o empacotamento ideal pode ser mudado pelo tamanho iônico e

ainda ser tolerado por uma estrutura perovskita? Matematicamente isto é descrito pela introdução de uma constante t na **Equação 1.1**, ou seja,

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}(R_B + R_O). \quad (1.2)$$

onde a constante t é conhecida como o *fator de tolerância* e pode ser usada como a medida do grau de distorção de uma perovskita com relação à cúbica ideal. Quando o raio do cátion A decresce e/ou o raio do cátion B cresce, o fator de tolerância decresce. Teoricamente, quando $t = 1$ a geometria ideal é alcançada, minimizando a tensão de ligação e permitindo uma estrutura cúbica. Mas, na prática, foi observado que ainda para uma perovskita cúbica ideal o fator de tolerância fica na faixa de $0,985 < t < 1$. Porém, se $t < 0,9$ a tensão é compensada pela inclinação e rotação dos octaedros, resultando num desvio dos ângulos B - X - B de seu valor ideal 180° permitindo as estruturas tetragonais, ortorrômbricas ou monoclinicas. Para $0,75 < t < 0,90$ o baixo padrão de conectividade dos octaedros de oxigênio conduz a uma estrutura cristalina ortorrômbrica, tipo Pnma. Para valores mais baixos de t , a estrutura pode tornar-se hexagonal do tipo *ilmenite*, como é o caso do FeTiO_3 com estruturas cristalinas $R\bar{3}R$ (8), ou $R\bar{3}H$ (9). Por outro lado, para valores $t > 1$ é esperada uma estrutura hexagonal tipo $P6_3cm$. As três estruturas supracitadas não mostram o mesmo padrão de conectividade entre os octaedros TiO_6 como no caso do SrTiO_3 . A estrutura agora forma camadas de octaedros TiO_6 intercaladas por Fe^{2+} . Ainda assim, os cátions Fe formam octaedros FeO_6 que compartilham todos os seus oxigênios com os octaedros TiO_6 (observe a **Figura 2**).

Os compostos pertencentes à família das perovskitas tem atraído o interesse dos pesquisadores por muito tempo devido ao desafio que estas estruturas oferecem aos cristalógrafos na descrição de sutis variações estruturais e aos efeitos que manipulações químicas podem produzir em suas propriedades físicas. As cerâmicas perovskitas simples e suas soluções sólidas são usadas em várias aplicações no campo das eletro-cerâmicas devido suas propriedades dielétricas e ferróicas. A **Tabela 1** apresenta algumas perovskitas simples e suas propriedades ótimas para aplicações.

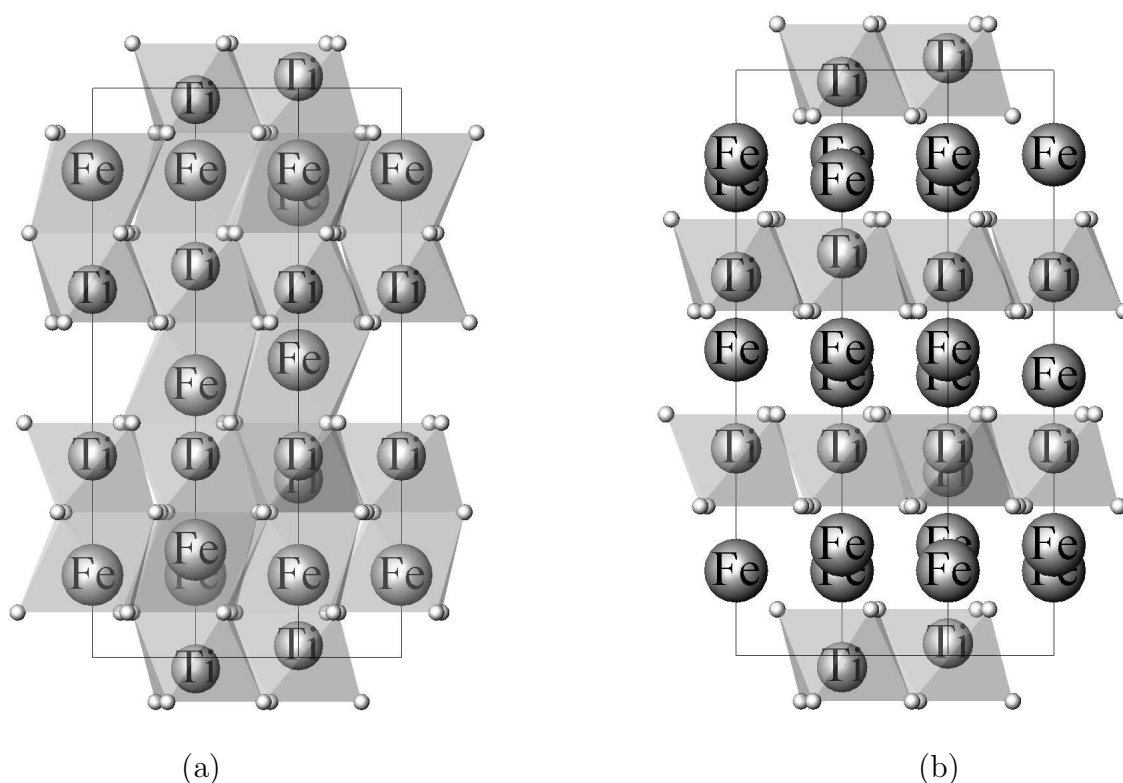


Figura 2: (a) A cela unitária do FeTiO_3 na estrutura $R\bar{3}H$, mostrando ambos os octaedros de TiO_6 e FeO_6 e (b) e desconsiderando os octaedros de FeO_6 .

Tabela 1: Alguns dos usos práticos das perovskitas simples e complexas e suas soluções sólidas

| Aplicações em dispositivos | Simples | Complexas |
|---|---|--|
| Dielétricos para microondas | BaZrO_3 , NdGaO_3 , SrTiO_3 - LaAlO_3 (STLA) e CaTiO_3 - NdAlO_3 (CTNA) | $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ $\text{Ba}((\text{Co,Zn})_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ $\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ $\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ |
| Sensores de NO _x | LaFeO_3 | |
| Resistores | BaRuO_3 | |
| Eletrodos condutores | SrRuO_3 e LaCoO_3 | |
| Supercondutores | BaBiO_3 | |
| Matriz laser | YAlO_3 | |
| Ampola magnética | YAlO_3 | |
| Ferromagnéticos | $(\text{Ca,Ln})\text{MnO}_3$ | |
| magneto-resistência colossal | $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, Ln = lantanídeo e A = alcalino terroso | |
| Capacitores | BaTiO_3 | $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ |
| Detetores piroelétricos | PbTiO_3 | $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ |
| Piezoeletrônicos, transdutores, atuadores, AFM | | $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ |
| Gerador de segundo harmônico | KNbO_3 | |
| Materiais fotorefrativos | Rh:BaTiO_3 , Fe:LiNbO_3 | |
| Microondas sintonizáveis | SrTiO_3 , KTaO_3 | |

Como um exemplo, consideremos os cerâmicos usados como um filtro/ressonador. Nestes materiais dielétricos, três propriedades importantes precisam ser otimizadas, a saber: a permissividade dielétrica ($20 < \epsilon_r < 50$, define o tamanho do ressonador), o fator de qualidade que é a medida da perda de energia quando comparado com a energia armazenada dentro do ressonador ($Q = 1/\tan\delta > 30000$ em 1 GHz) e o coeficiente de temperatura de frequência ressonante (f_0) próximo de zero ($\tau_f = \frac{1}{f_0} \frac{\Delta f_0}{\Delta T} \pm 3(MK)^{-1}$) pois é desejável que a frequência de ressonância f_0 , de um ressonador não mude apreciavelmente por uma faixa ampla de temperatura (-20 a 80 °C)(10). Baseados nas exigências acima o SrTiO₃-LaAlO₃ (STLA) e CaTiO₃-NdAlO₃ (CTNA) estão entre os poucos materiais cerâmicos sendo usados comercialmente como cavidade ressonante de microondas. Reaney *et al.*(11) postularam que nas perovskitas, o fator de tolerância controla a temperatura do início das transições de inclinação dos octaedros, e conseqüentemente τ_f , como mostrado na **Figura 3** reproduzida da presente referência. Uma extensa revisão sobre as propriedades e aplicações tecnológicas de cerâmicos dielétricos de micro-ondas (microwave dielectric ceramics) para ressonadores e filtros em rede de telefonia móvel é apresentada nas Refs. (12, 13).

Os óxidos e os fluoretos compõem a grande maioria dos compostos tipo perovskita, porém tal estrutura é encontrada também para muitas combinações de cátions e ânions, tais como os cloretos (CsPbCl₃, KMgCl₃, KMnCl₃ e TlMnCl₃) (14–16), sulfetos PbZrS₃, YScS₃ (17–19), hidratos (LiBaH₃, LiSrH₃) (20), oxinitratos (LaWO_{0,6}N_{2,4}) (21, 22) e brometos Cs₂NaYBr₆ (23). A importância das perovskitas óxidas continua a crescer à medida que são encontradas mais aplicações em diversos campos incluindo ferroeletricidade, supercondutividade de altas temperaturas, materiais exibindo efeitos de magnetoresistência colossal, condutores iônicos, etc. (24).

1.2 Perovskitas Complexas

As estruturas perovskitas apresentam grande flexibilidade em suas composições, incorporando muitos dos íons metálicos da tabela periódica. A família perovskita é es-

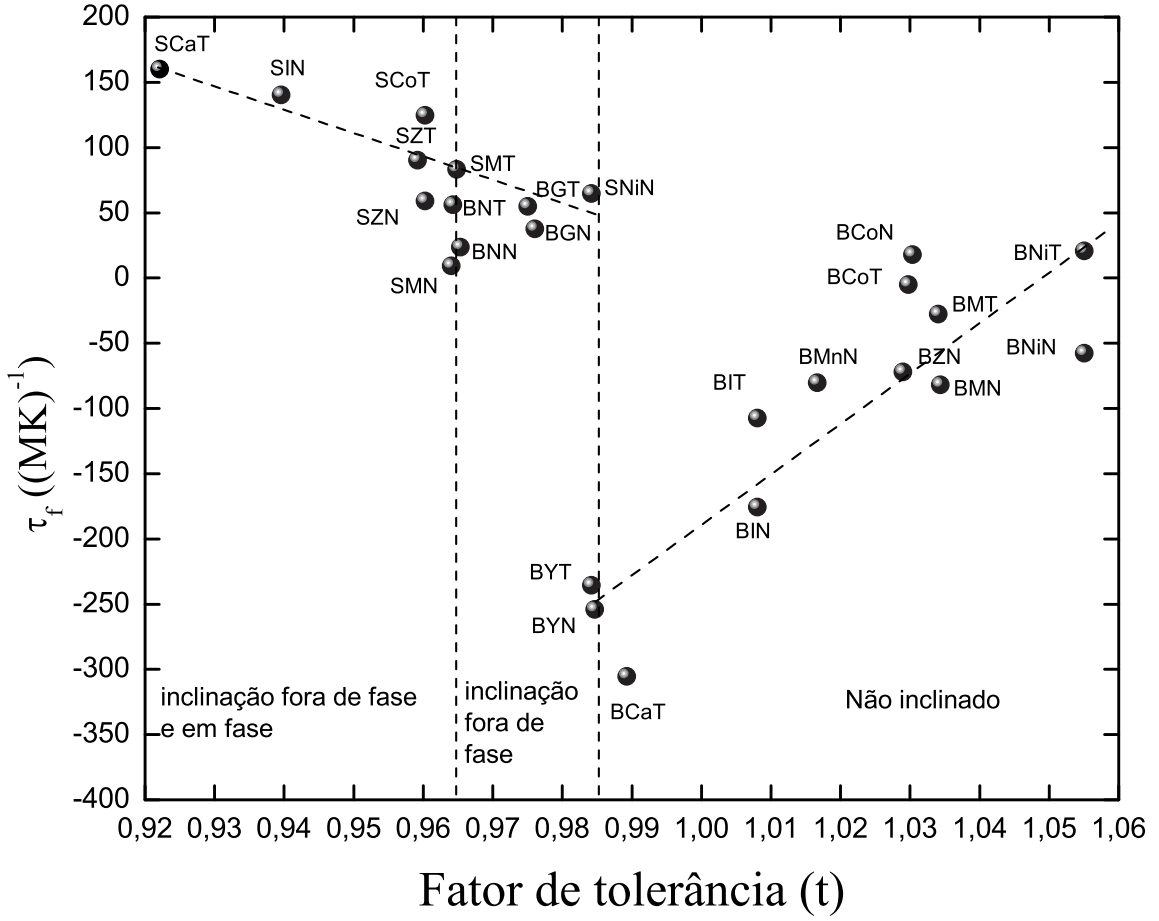


Figura 3: Coeficiente de temperatura (τ_f) como função do fator de tolerância (t) na temperatura ambiente para as perovskitas de ordem 1:1 e 1:2 com a nomenclatura simplificada $AB'B''$ (A =Sr e Ba; B' =In, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Mg, Nd, Gd ; B'' =Ta e Nb), reproduzidos da Ref. (11)

tendida pelas substituições, particularmente dos cátions A e B, possibilitando em muitos casos a melhora da eficiência das propriedades eletrônicas e magnéticas para aplicações específicas. Estas substituições podem levar a uma ordem ou desordem na estrutura perovskita. Em geral a fórmula química fica $A'_y A''_{1-y} B'_{1-x} B''_x O_3$. No caso particular, onde $A' = A''$ e $x = 1/2$, obtemos $A(B'_{1/2} B''_{1/2})O_3$. Caso B' e B'' sejam suficientemente diferentes em carga e/ou tamanho, pode ocorrer o ordenamento (ou não) destes. Como notação, neste trabalho vamos estabelecer que o cátion B'' seja de maior valência que B' . Em geral a desordem dos cátions é dada pela desordem ocupacional dos sítios B, como por exemplo, no $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ que em todas as suas fases estruturais o fator de ocupação para ambos Fe e Nb é de 50% (25, 26). Como um efeito da ordem, a cela unitária deixa de ser primitiva ($Pm\bar{3}m$) para dar lugar a uma cela unitária centrada em todas as faces

($Fm\bar{3}m$). O parâmetro da rede cúbica de face centrada a_F é dobrado com relação ao parâmetro da rede cúbica simples ($a_F = 2a_P$) e o volume conseqüentemente é multiplicado por oito ($V_F = a_F \cdot a_F \cdot a_F = a_F^3 = (2a_P)^3 = 8a_P^3 = 8V_P$). Os cátions B' e B'' ocupam posições não equivalentes com simetrias de sítios iguais, formando octaedros do tipo $B'O_6$ e $B''O_6$ que se alternam ao longo de uma dada direção. O arranjo resultante, chamado “rock salt” é essencialmente um ordenamento dos octaedros. Este tipo de ordem é conhecida também como ordenamento 1:1 e os compostos possuindo esta ordem são convenientemente chamados de perovskitas duplas ordenadas com fórmula química dada por $A_2B'B''O_6$. A **Figura 4** ilustra as celas unitárias das perovskitas complexas $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ desordenada (**Fig. 4(a)**) e ordenada (**Fig. 4(b)**).

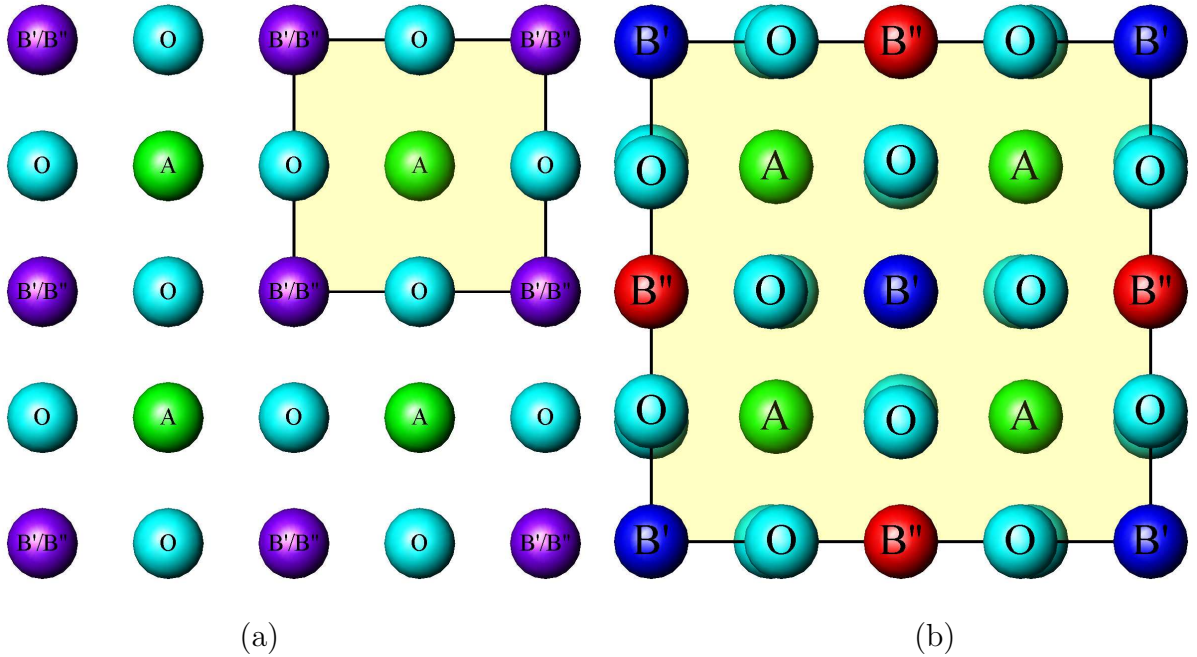


Figura 4: Projeções das estruturas (a) desordenadas- $Pm\bar{3}m$ e (b) ordenadas- $Fm\bar{3}m$ ao longo da direção $[001]$ das perovskitas complexas $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$. A cela unitária é destacada pelo quadrado amarelo.

Usando um parâmetro de ordem de longo alcance η , como introduzido na Ref. (27) para a caracterização do grau de ordem nos sítios-B das redes perovskitas duplas podemos escrever

$$A[B'_{(2+\eta)/6}B''_{(1-\eta)/6}]_{B1}[B'_{(2-\eta)/6}B''_{(1+\eta)/6}]_{B2}O_3. \quad (1.3)$$

No caso onde $\eta = 1$, temos que a equação acima pode ser reescrita na seguinte forma

$$A_2(B')_{B1}(B'_{1/3}B''_{2/3})_{B2}O_6. \quad (1.4)$$

Neste caso há compostos que são perovskitas duplas com um dos sítios B ocupados por B' e exibem uma desordem parcial intrínseca tipo $B'_{1/3}B''_{2/3}$ nos sítio B2. Este tipo de desordem foi verificado para as perovskitas de grupo espacial $Fm\bar{3}m$; $A_3Co_2B''O_9$ ($A = Sr$ e Ba e $B'' = Te$ e W) (28), $I4/m$; $Sr_3Fe_2B''O_9$ ($B'' = Te, U, Mo$) (29–31) e $P2_1/n$; $Ca_3Fe_2WO_9$ (32) e $A_3CoNb_2O_9$ ($A = Ca, Sr$) (33).

O ordenamento dos cátions B também pode ocorrer quando $x = 1/3$ (ou $= 2/3$), $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$ ($A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$), resultando em perovskitas completamente desordenadas (perovskita simples e duplas 1:1), de ordem 1:1 ou de ordem 2:1, dependendo da desordem ocorrida nos sítios dos cátions B. No caso da ordem 2:1 as fórmulas químicas das perovskitas podem ser reescritas na forma $A_3B'_2B''O_9$ ou $A_3B'B''_2O_9$. Neste tipo de ordem, a fase de alta simetria pertence ao grupo espacial hexagonal $P\bar{3}m1$, como observado para os compostos $Ba_3ZnTa_2O_9$ (34) e $Sr_3CaRu_2O_9$ (35). Nesta estrutura os octaedros também são conectados pelos vértices e sua diferença com relação à ordenação anterior é que a alternância dos octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ está na ordem de um octaedro $B'O_6$ para dois octaedros $B''O_6$. A **Figura 5** mostra estes dois tipos de ordem.

As distorções na estrutura perovskita cúbica simples podem ser atribuídas a um dos três seguintes mecanismos: distorções dos octaedros, deslocamentos dos cátions do centro dos octaedros e inclinação dos octaedros. Os dois primeiros mecanismos de distorção são conduzidos pelas instabilidades eletrônicas do íon metálico octaedral. A distorção Jahn-Teller e o deslocamento ferroelétrico são exemplos de instabilidades eletrônicas observadas no $KCuF_3$ (36) e $BaTiO_3$ (37), respectivamente, que conduzem às distorções octaedrais e deslocamento dos cátions. Podemos desconsiderar estas distorções do nosso futuro estudo dos espectros vibracionais das perovskitas duplas, desde que nenhum dos compostos que iremos estudar possuem estes tipos de distorções. A inclinação octaedral, é o tipo mais

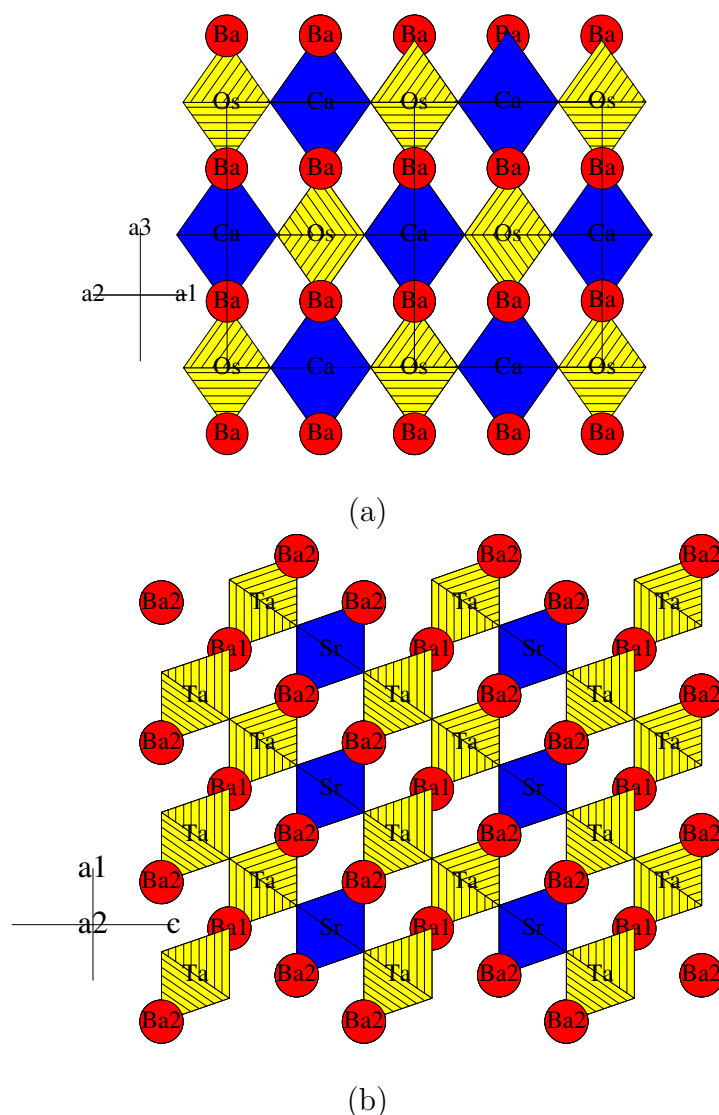


Figura 5: Vista das perovskitas duplas ao longo das direções (a) $[110]$ da estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ de $A_2B'B''O_6$ (1:1) e (b) $[010]$ de $A_3B'B''O_9$ - $P\bar{3}m1$ (2:1). Os octaedros não hachurados e hachurados são referentes aos cátions B' e B'' , respectivamente.

comum de mecanismo de distorção, que pode ser realizada mantendo a conectividade dos octaedros BO_6 através dos vértices. Esta inclinação é usualmente conduzida pela diferença entre o tamanho do cátion A e o tamanho da cavidade cubo-octaedral na rede cúbica de BO_3 compartilhando os vértices (38). Desta forma, obtém-se várias estruturas devido a combinações de inclinações octaedrais, surgindo assim à necessidade de formular um modelo que descreva estas inclinações. Em 1972, Glazer (39) desenvolveu uma conveniente notação para descrever estas inclinações. A notação de Glazer usa três letras com sobrescrito para indicar os três eixos: $a^\#b^\#c^\#$. O sobrescrito $\#$ pode assumir os valores 0, + e - para indicar nenhuma inclinação, inclinações em fase e fora de fase entre os

octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$, respectivamente. Quando a inclinação é igual em torno de dois eixos diferentes, a mesma letra é usada para ambos. Por exemplo, $a^-b^+a^-$ descreve uma distorção na qual há rotações fora de fase de igual magnitude em torno dos eixos a e c , e uma distorção em fase em torno do eixo b . A segunda e a terceira coluna da **Tabela 2** reproduzem os tipos de inclinações e as estruturas resultantes destas distorções. A quarta coluna da **Tabela 2** reproduz os grupos espaciais para todos os possíveis sistemas de inclinação com ordem 1:1 dos cátions. As duas colunas seguintes resumem resultados semelhantes para as perovskitas de ordem 1:2 e 1:3 reproduzidos das Refs. (40, 41). Estas distorções estruturais são então não só interessantes cristalograficamente, mas também porque as mesmas possuem influência crítica nas propriedades elétricas e magnéticas dos materiais perovskita (42).

Recentemente, Howard *et al.*(40) usaram métodos de teoria de grupos para determinar as estruturas das perovskitas duplas ordenadas, $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$, nas quais o ordenamento dos cátions B' e B'' nos octaedros alternados é considerado em combinação com a inclinação dos octaedros $B'O_6$ (or $B''O_6$). Os diferentes grupos espaciais identificados, são mostrados na **Tabela 2**.

De acordo com estes autores, até o ano de 2003 nenhum composto da família das perovskitas duplas havia sido sintetizado nos grupos espaciais $P4_2/nmm$, $Pnmm$, $C2/c$ e $P4_2/n$. Neste mesmo ano, Azad *et al.* observaram que os compostos $Sr_2Mn^{2+}B''^{6+}O_6$ ($B'' = W$ (43) e Mo (44)) pertencem ao grupo espacial $P4_2/n$ à temperatura ambiente.

Para visualizar melhor o efeito destas inclinações, consideraremos as estruturas com grupos espaciais $Fm\bar{3}m$, $P2_1/n$ e $I4/m$ e suas respectivas representações na notação de Glazer, $a^0a^0a^0$, $a^-a^-c^+$ e $a^0a^0c^-$. A mesma distribuição atômica é observada se olharmos ao longo de qualquer eixo da cela unitária cúbica. A **Figura 6(a)** mostra o sistema cúbico e as cadeias de octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$, de onde podemos observar que estes não possuem nenhuma inclinação entre si, ou seja estão perfeitamente alinhados. Por outro lado, para o sistema tetragonal **Figura 6(b)**) os octaedros ao longo do eixo c estão perfeitamente alinhados enquanto que estes possuem uma inclinação fora de fase em torno de tal eixo.

Tabela 2: Correspondência entre os grupos espaciais de perovskitas simples e complexas e os possíveis sistemas de inclinação dos octaedros

| N° | inclinação | simples | 1:1 | 1:2 | 1:3 |
|-----------------------------|-------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Sistema de três inclinações | | | | | |
| 1 | $a^+b^+c^+$ | Immm | Pnnn | $P\bar{1}$ | $I\bar{1}$ |
| 2 | $a^+b^+b^+$ | Immm | Pnnn | | |
| 3 | $a^+a^+a^+$ | $Im\bar{3}$ | $Pn\bar{3}$ | $P\bar{3}$ | $R\bar{3}$ |
| 4 | $a^+b^+c^-$ | Pmmn | P2/c | | |
| 5 | $a^+a^+c^-$ | P4 ₂ /nmc | P4 ₂ /n | | |
| 6 | $a^+b^+b^-$ | Pmmn | P2/c | | |
| 7 | $a^+a^+a^-$ | P4 ₂ /nmc | P4 ₂ /n | | |
| 8 | $a^+b^-c^-$ | P2 ₁ /m | $P\bar{1}$ | | P2 ₁ /c |
| 9 | $a^+a^-c^-$ | P2 ₁ /m | $P\bar{1}$ | | |
| 10 | $a^+b^-b^-$ | Pnma | P2 ₁ /n | | |
| 11 | $a^+\bar{b}^-b^-$ | | | P2₁/c | |
| 12 | $a^+a^-a^-$ | Pnma | P2 ₁ /n | | |
| 13 | $a^-b^+c^-$ | | | | P2₁/n |
| 14 | $a^-b^-c^-$ | $F\bar{1}$ | $F\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| 15 | $a^-b^-b^-$ | I2/a | $F\bar{1}$ | A2/n | C2/c |
| 16 | $a^-a^-a^-$ | $R\bar{3}c$ | $R\bar{3}$ | $P\bar{3}c1$ | $R\bar{3}c$ |
| Sistema de duas inclinações | | | | | |
| 17 | $a^0b^+c^+$ | Immm | Pnnn | | |
| 18 | $a^0b^+b^+$ | I4/mmm | P4 ₂ /nnm | C2/m | C2/m |
| 19 | $a^0b^+c^-$ | Cmcm | C2/c | | |
| 20 | $a^0b^+b^-$ | Cmcm | C2/c | | |
| 21 | $a^0b^-c^-$ | I2/m | $I\bar{1}$ | | |
| 22 | $a^0b^-b^-$ | Imma | I2/m | | Cmca |
| 23 | $a^0\bar{b}^-c^-$ | | | A2/m | |
| Sistema de uma inclinação | | | | | |
| 24 | $a^0a^0c^+$ | P4/mbm | P4/mnc | P2 ₁ /c | I4/m |
| 25 | $a^0a^0c^-$ | I4/mcm | I4/m | | P4/mnc |
| Sistema de inclinação nula | | | | | |
| 26 | $a^0a^0a^0$ | Pm3m | Fm3m | $P\bar{3}m1$ | Im3m |

Para obtermos o sistema monoclinico (**Figura 6(c)**) os octaedros ao longo do eixo c do cristal foram girados em fase enquanto que ao longo dos eixos a e b (omitido na figura) ficam girados fora de fase da mesma magnitude.

Até agora nos referimos apenas às estruturas com ordem/desordem nos sítios dos cátions B. Compostos com ordem/desordem no sítio A também podem ser observados, ainda que o ordenamento dos cátions A seja menos comum. Considerando a solução sólida $A'_y A''_{1-y} B'_{1-x} B''_x O_3$, com $y = 1/4$ e $x = 1/2$, temos $A'_{1/4} A''_{3/4} B'_{1/2} B''_{1/2} O_3$. Que pode ser reescrita também em termos da fórmula cristalográfica das perovskitas duplas como $A'_{1/2} A''_{3/2} B' B'' O_6$ ou ainda $A' A''_3 B'_2 B''_2 O_{12}$. A forma mais freqüente deste tipo de ordem (em A) é dada por um arranjo de inclinação dos octaedros descrito por $a^+ a^+ a^+$ na notação de Glazer (39), como observado no composto $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ com grupo espacial $\text{Im}\bar{3}(45)$. A **Figura 7 (a)** mostra o ordenamento dos cátions na estrutura perovskita do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Em particular, neste composto o Cu^{2+} é coordenado por quatro oxigênios à uma distância de 1,961 Å e outros quatro oxigênios a uma distância de 2,783 Å. Observe, a partir da **Figura 7(b)** que os oxigênios mais próximos ($\text{Cu-O} = 1,961 \text{ \AA}$) e os distantes ($\text{Cu-O} = 2,783 \text{ \AA}$) são compartilhados com os octaedros no “ápice” e no “plano”, respectivamente. No caso de uma perovskita dupla ordenada, de acordo com a Ref. (41) a estrutura referente a este sistema de inclinação é $\text{Pn}\bar{3}$. A **Figura 8** mostra o ordenamento dos cátions A e B (ordem 1:1) na perovskita dupla ordenada $\text{CaCu}_3\text{Ga}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (46). A presença do elemento de transição Cu^{2+} nos dois compostos supracitados favorece um sistema de inclinação $a^+ a^+ a^+$ já que este cátion favorece as distorções tipo Jahn-Teller. O Cu ocupa sítios planares quadrados (Veja a **Figura 8**) e os octaedros TiO_6 (TaO_6) mantêm-se regular com $\text{Ti - O} = 1,962 \text{ \AA}$ ($\text{Ta - O} = 1,986 \text{ \AA}$).

Um diferente padrão de ordenamento do cátion do sítio A pode ser estabilizado nos compostos $A' A'' M_2 O_6$, por uma inclinação octaedral tipo $a^+ a^+ c^-$, como por exemplo no $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$ (47), mas isto é muito raro. Mais recentemente uma nova família de compostos do tipo $A' A''_3 B'_2 B''_2 O_{12}$ com $A' = \text{Ca}$, $A'' = \text{Cu}$, $B' = \text{Ga}$ e $B'' = \text{Sb}$ e Ta (46) foi descoberta e analisada com relação ao ordenamento dos cátions A e B. Foi observado

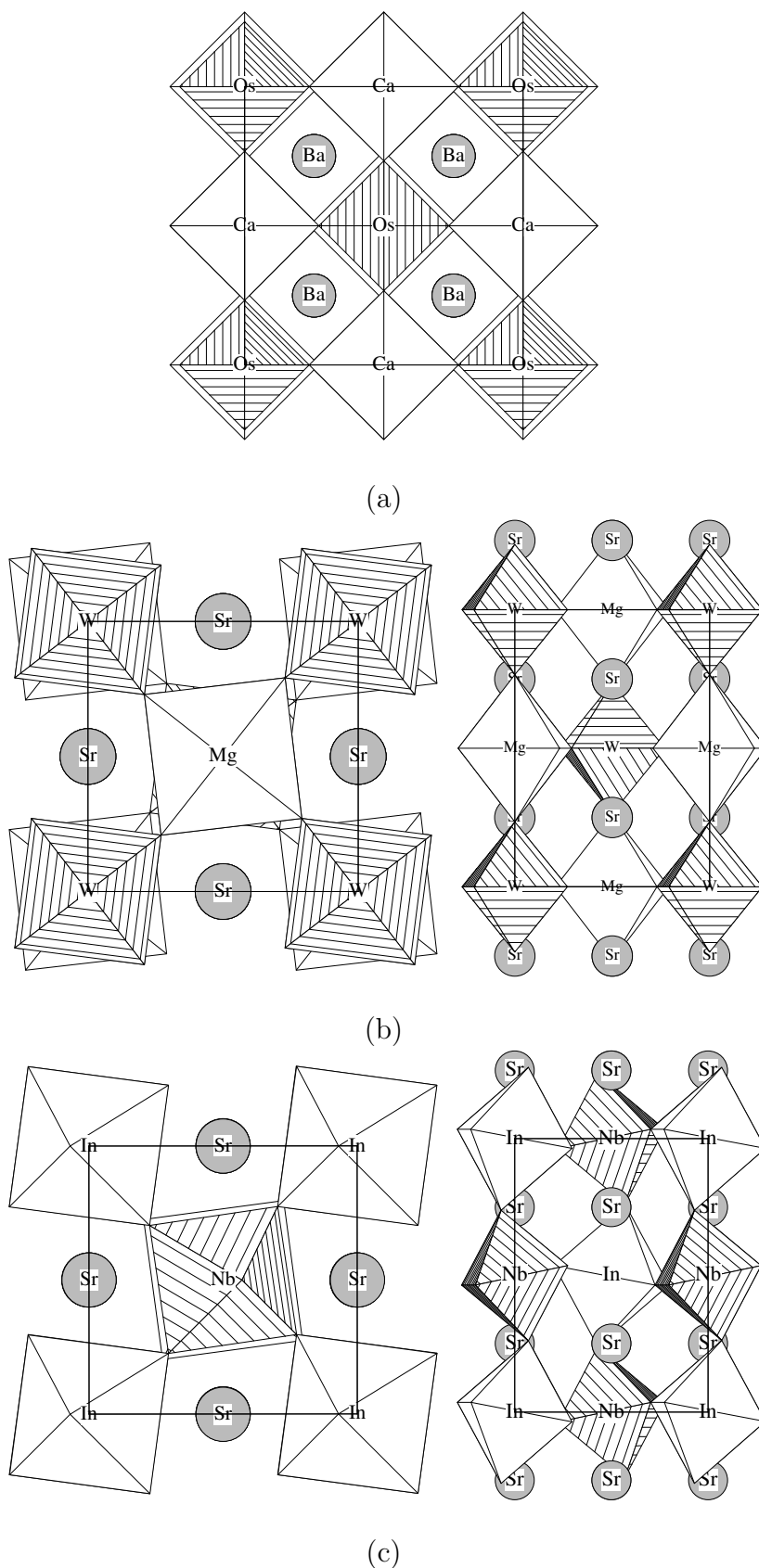


Figura 6: Projeções das celas unitárias (a) cúbica- $Fm\bar{3}m(a^0a^0a^0)$, (b) tetragonal- $I4/m(a^0a^0c^-)$ e (c) monoclinica- $P2_1/n(a^-a^-c^+)$ ao longo das direções $[001]$ e $[100]$. As esferas cinzas representam os sítios A (aqui sendo o estrôncio), os octaedros BO_6 (sem hachura) exemplificados por $B' = Ca, In$ e Mg e $B''O_6$ (com hachura) onde $B'' = Os, Nb$ e W .

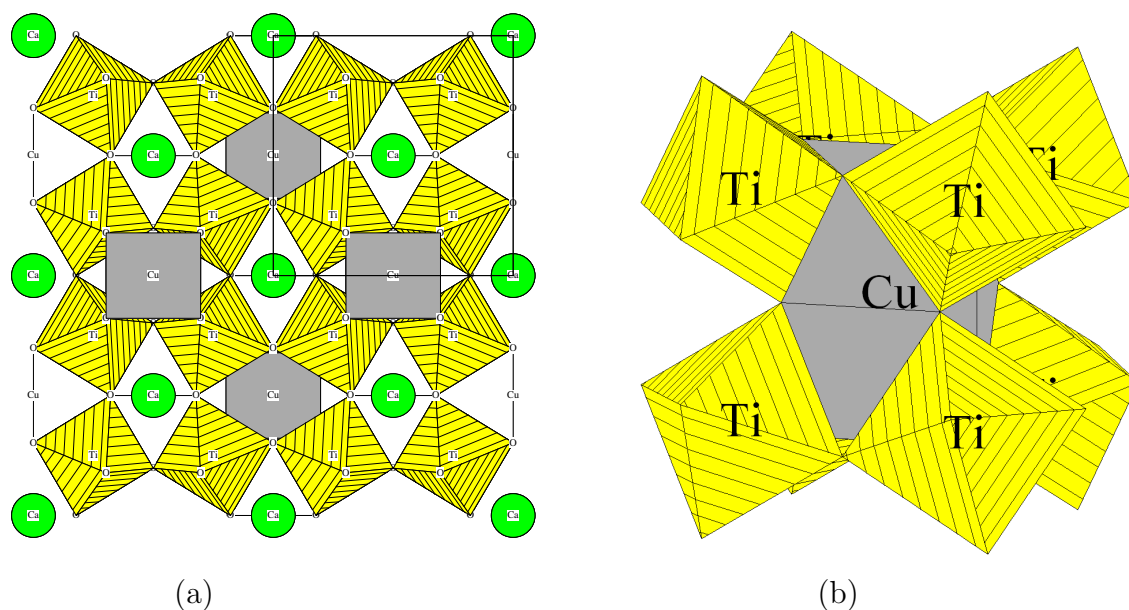


Figura 7: (a) Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (45). O retângulo no canto superior direito representa a cela unitária. (b) Padrão de conectividade entre os oxigênios e os cátions Cu e Ti para o $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

nestes compostos que houve ordem completa de A e B apenas para o caso $B'' = \text{Sb}$, ordem parcial em B ($B'' = \text{Ta}$) e uma distribuição desordenada para o composto baseado em nióbio. Ainda neste mesmo trabalho, foi observado que a desordem no composto de tântalo favorece o aumento das propriedades dielétricas, evidenciado pelo aumento da permissividade dielétrica quando o antimônio ($\varepsilon = 11$) é substituído substitui o tântalo ($\varepsilon = 24$).

A descoberta da magnetoresistência colossal (um decréscimo gigantesco da resistência em resposta ao campo magnético (48)) à temperatura ambiente no $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (49) gerou um imenso interesse nestes materiais pelas possibilidades de serem usados na confecção de sonares subaquáticos, bombas de altas pressões, controladores de vibrações ativas e na tecnologia de armazenadores magnéticos de altas densidades. As propriedades estruturais e magnéticas das perovskitas duplas ordenadas no sítio B podem ser melhoradas trocando ou o número de elétrons-d dos cátions do sítio B e/ou o tamanho dos cátions. Anterior a esta descoberta, as perovskitas complexas já eram atrativas por suas propriedades dielétricas e ferróicas, assim como as perovskitas simples. A terceira coluna da **Tabela 1** mostra as aplicações de várias perovskitas complexas, tais como $\text{Pb}_3^{2+}\text{Mg}^{2+}\text{Nb}_2^{5+}\text{O}_9$ e

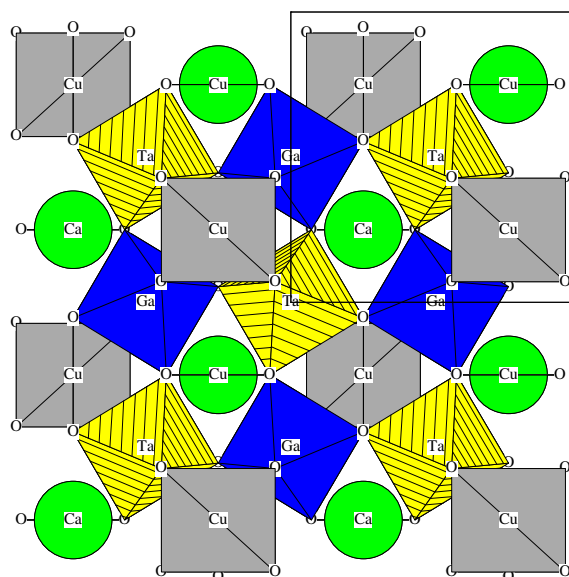
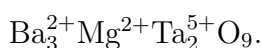


Figura 8: Estrutura cristalina do $\text{CaCu}_3\text{Ga}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (46). O retângulo no canto superior direito representa a célula unitária.



1.3 Objetivos - Compostos em estudo

Nesta seção faremos uma sucinta descrição das estruturas cristalinas e propriedades físicas dos compostos que iremos estudar neste trabalho. A descrição das estruturas cristalinas dos compostos faz-se necessária porque são de grande importância para a análise dos modos vibracionais Raman e infravermelho ativos. Além, disso algumas propriedades dos compostos tais como as ferróicas são intimamente ligadas com suas estruturas cristalinas. Neste trabalho investigaremos o espectro vibracional de três tipos de perovskitas complexas: (i) perovskitas simples desordenadas, (ii) perovskitas duplas ordenadas e (ii) perovskitas duplas desordenadas. Desta maneira, separamos esta seção em quatro subseções que apresentam as correspondentes descrições estruturais e de algumas propriedades físicas para o $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, e três famílias de compostos, começando pela série de perovskitas de ordem 1:1 $\text{A}_2\text{CoB}''\text{O}_6$ (com $\text{A} = \text{Sr}$ e Ca , $\text{B}'' = \text{Te}$ e W), posteriormente para as perovskitas $\text{A}(\text{In}_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ (com $\text{A} = \text{Ba}$ e Sr , $\text{B}'' = \text{U}$ e W) e finalmente, para as perovskitas $\text{A}(\text{Fe}_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ (com $\text{A} = \text{Sr}$ e Ca , $\text{B}'' = \text{Te}$ e W).

1.3.1 Perovskita complexa desordenada - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

O PFN é um dos potenciais materiais candidatos para aplicações em capacitores de multicamadas, dispositivos de memória e outros dispositivos eletrônicos por causa de suas excelentes propriedades dielétricas e baixa temperatura de síntese (50, 51). O caráter ferroelétrico do PFN foi estudado por vários autores, dentre eles Gao *et al.*(52) que observaram um laço de histerese tipicamente apresentado pelos materiais ferroelétricos reproduzido aqui através da **Figura 9** para amostras cerâmicas (figura à esquerda) e filmes finos (figura à direita). Foi observado que à temperatura ambiente o PFN cerâmico possui polarização elétrica espontânea de $11,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e um campo coercivo de $4,04 \text{ kV}/\text{cm}$ enquanto que filmes de PFN exibem polarização elétrica de $7,4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ e campo coercivo de $10,5 \text{ kV}/\text{cm}$. A assimetria no laço de histerese foi relacionada à barreira de Schottky que existe numa interface metal-óxido. A barreira introduz um campo elétrico interno entre os dois eletrodos, então, um campo elétrico externo induzido é necessário para compensar o campo interno.

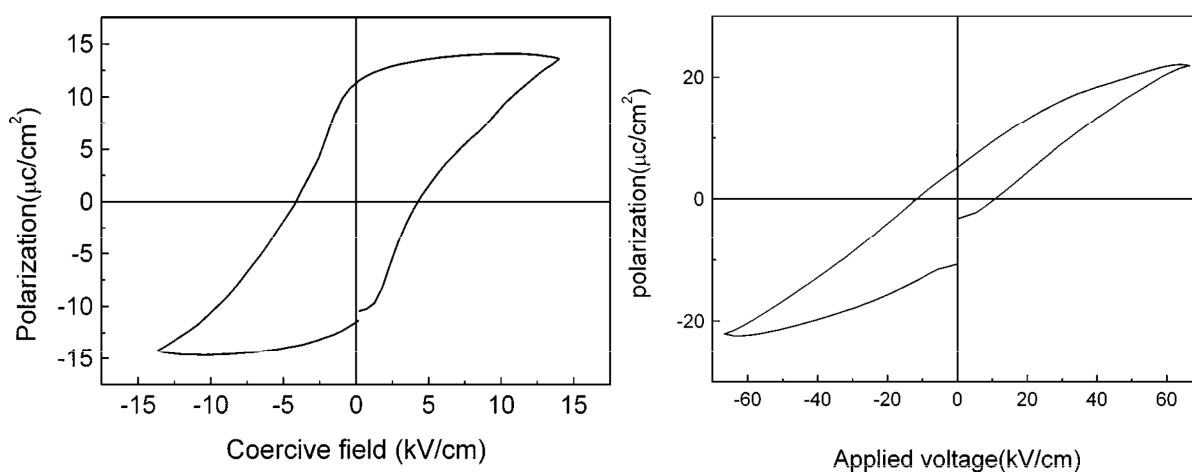


Figura 9: Laço de histerese elétrica do PFN na forma de cerâmica (à esquerda) e de filme fino (à direita), reproduzidos da Ref. (52).

A **Figura 10** é uma reprodução dos gráficos da magnetização como função do campo magnético aplicado em várias condições de temperatura, encontrada nas referências (53–55). À medida que a largura do laço de histerese aumenta o material diz ser mais ferromagnético porque isto indica um aumento do campo magnético permanente do material, no caso do PFN os autores inferiram este como sendo um ferromagnético fraco devido ao

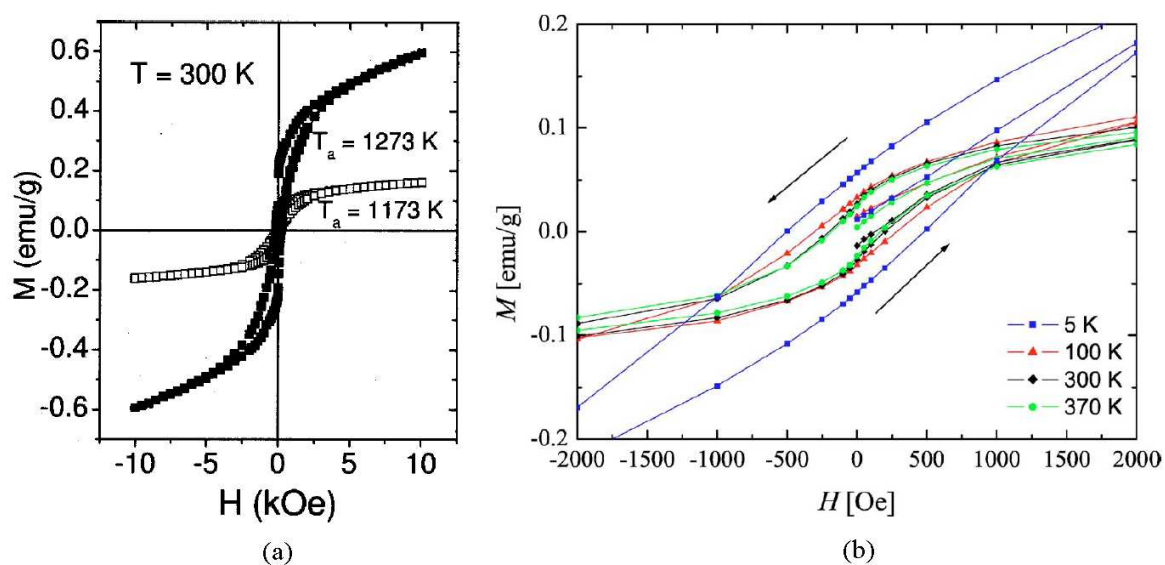


Figura 10: Magnetização do PFN como função do campo magnético aplicado, reproduzidos das respectivas referências (a) (54) e (b) (55). As temperaturas $T_a=1173$ e 1273 K em (a) são as temperaturas de calcinação das amostras

estreito laço de histerese ferromagnético neste material. A **Figura 10(a)** mostra os dados para as amostras recozidas em 1173 e 1273 K, para estes valores de temperaturas os campos magnéticos coercivos (H_C) são 115 e 198 Oe, as magnetizações remanescentes (M_r) $3,74$ e $19,60 \times 10^{-2}$ emu/g e as magnetizações espontâneas (M_S) 16 e 60×10^{-2} emu/g. Por outro lado, a **Figura 10(b)** mostra a magnetização como função do campo magnético aplicado em várias temperaturas. Foi observado que a magnetização remanescente decresce de 0,11 para 0,05 emu/g quando a temperatura aumenta de 5 K para 370 K. Acima desta temperatura o laço de histerese se mantém invariante.

Estudos de transição fase em pó e monocristais de PFN foram realizados por Bonny *et al.*(56) onde estes observaram que este material sofre duas transições de fase: uma em torno de 355 K (observada por Bokov *et al.*(57) em 380 K) que passa de uma fase ferroelétrica monoclínica ($C1m1$) para uma tetragonal ($P4mm$) também ferroelétrica e outra transição para a fase cúbica ($Pm\bar{3}m$) paraelétrica em torno de 376 K. O caráter difuso da transição de fase que ocorre na temperatura de 380 K também foi estudado (52) através de medidas da constante dielétrica na região da temperatura ambiente até 425 K sendo aplicados campos elétricos com frequências 0,1; 1; 10 e 100 KHz. Afim de visualizar este comportamento reproduzimos os resultados na **Figura 11(a)**. A **Figura**

11(b) mostra claramente uma descontinuidade na constante dielétrica em torno de 140 K. Estudos mais recentes em monocristais de PFN também confirmaram a existência de uma descontinuidade tanto na constante dielétrica (53) como na magnetização (58) em torno de T_N como reproduzido através da **Figura 12**. Além disso, este material experimenta uma transição de fase antiferromagnética na temperatura de Néel (T_N) ~ 145 K (59). Estudos do acoplamento dos parâmetros de ordem elétrica e magnética do PFN podem conduzir à percepção do mecanismo de ferroeletricidade e magnetismo nesta perovskita complexa. As anomalias observadas nas propriedades elétricas e magnéticas do PFN foram associadas à existência de algum acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas do PFN.

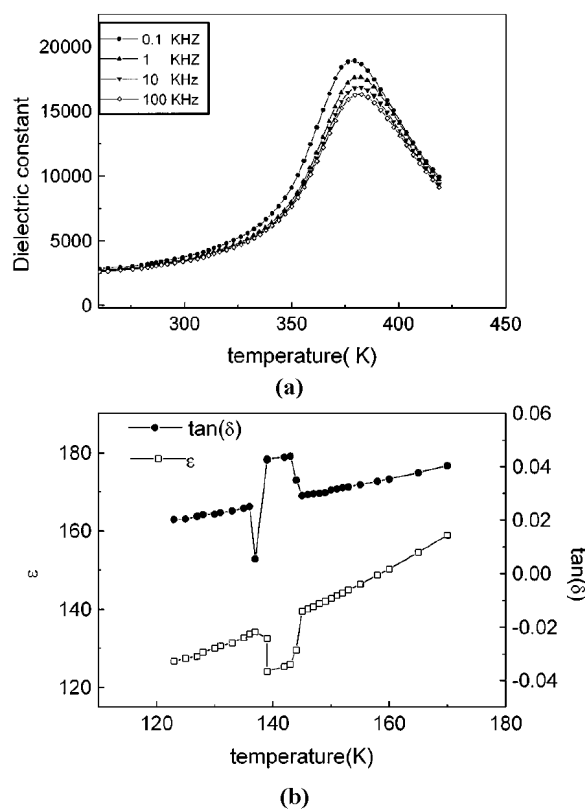


Figura 11: Medidas dielétricas em função da temperatura no PFN, reproduzida a partir da Ref.(52).

1.3.2 Perovskitas duplas ordenadas - $A_2CoB''O_6$

A série de compostos contendo Co^{2+} possui propriedades magnéticas interessantes como mostrado através das **Figuras 13-16**. Para os compostos contendo telúrio a temperaturas de Néel (T_N) e o momento magnético ordenado (μ) do Co^{2+} são 10 K e 2,37

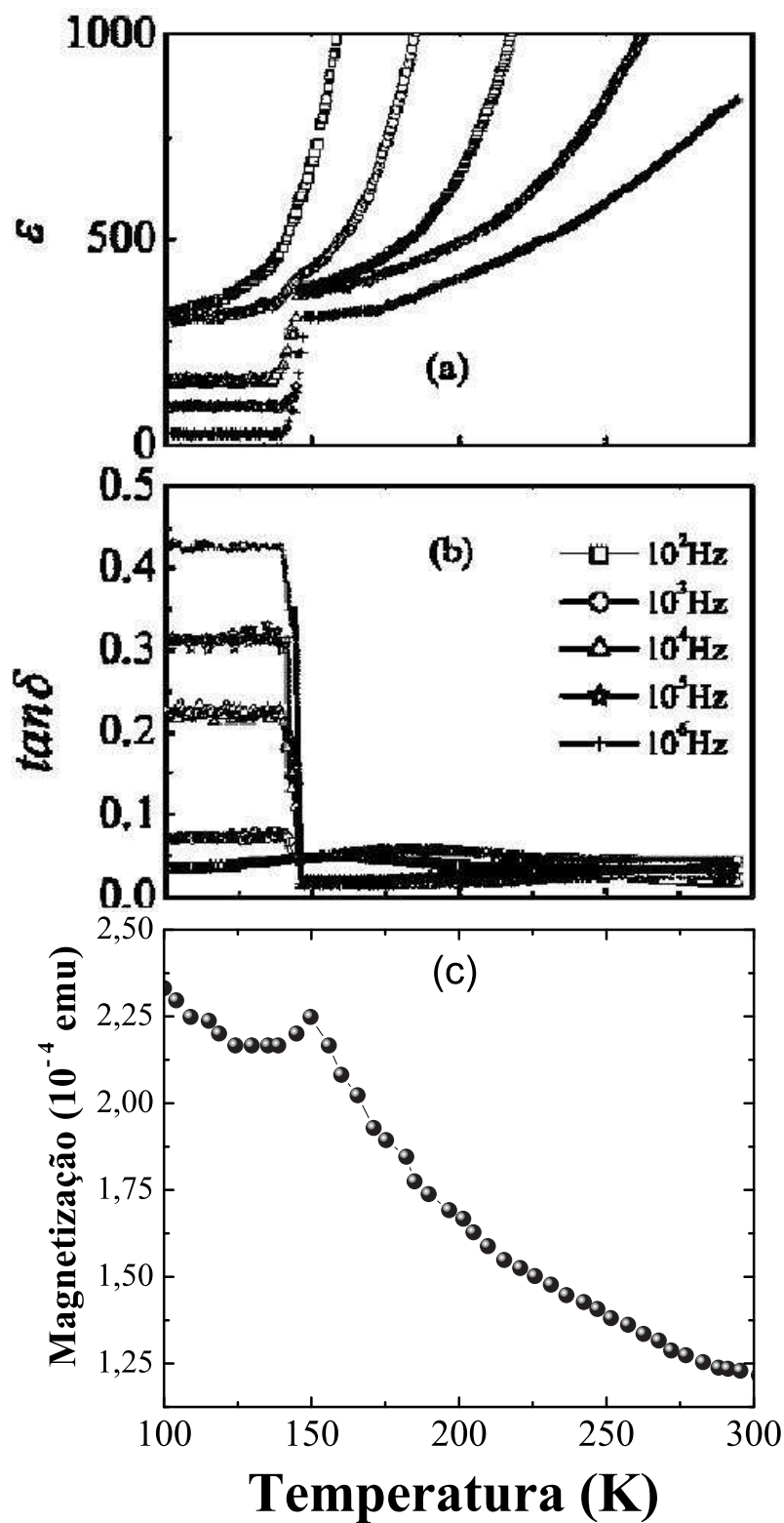


Figura 12: Dependência com a temperatura (a) da constante dielétrica, (b) da perda dielétrica (reproduzidos da Ref. (53)) e (c) magnetização (com campo magnético perpendicular ao plano [210] do cristal, adaptado da Ref. (58)) do PFN.

μ_B para o CCTO e 15 K e $2,15 \mu_B$ para o SCTO. Ambos são antiferromagneticamente ordenados abaixo de T_N , mas para o CCTO um fraco ferromagnetismo (figura inserida na **Figura 13**) é observado abaixo de 4 K, confirmado pelo ciclo de histereses observado pela **Figura 14**, marcado por uma magnetização remanescente de $0,04 \mu_B$ por fórmula unitária. Para altas temperaturas, acima de 350 K (280 K) ambos os momento efetivo (μ_{eff}) e temperatura (θ_P) paramagnéticos para o CCTO (SCTO) foram observados com valores de $5,50 \mu_B$ ($5,48 \mu_B$) e -78 K (-146 K). Por outro lado, para os compostos contendo tungstênio foi observada uma elevação na temperatura de Néel, 36 e 24 K para o CCWO e SCWO, respectivamente. Além do fato de que o momento magnético do Co^{2+} continua sendo maior para o composto contendo cálcio, no caso, CCWO ($3,00 \mu_B$) do que para o composto contendo estrôncio ($2,35 \mu_B$).

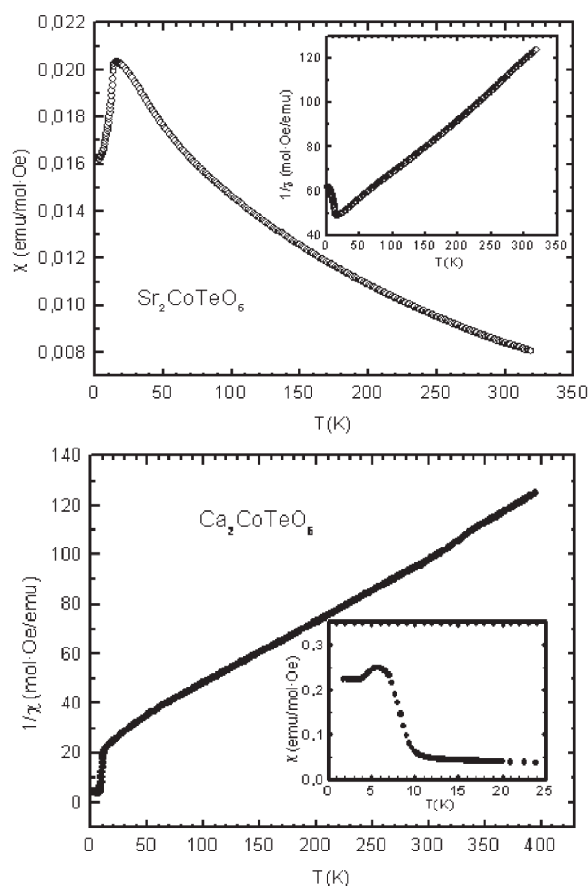


Figura 13: Suscetibilidade magnética (χ) e sua inversa ($1/\chi$) em função da temperatura para o $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$ (reproduzidos da Ref.(60))

De acordo com a literatura, através de medidas de difração de raios-X e nêutrons em pó foi mostrado que SCWO é tetragonal pertencendo ao grupo espacial $I4/m$ (61, 63–65).

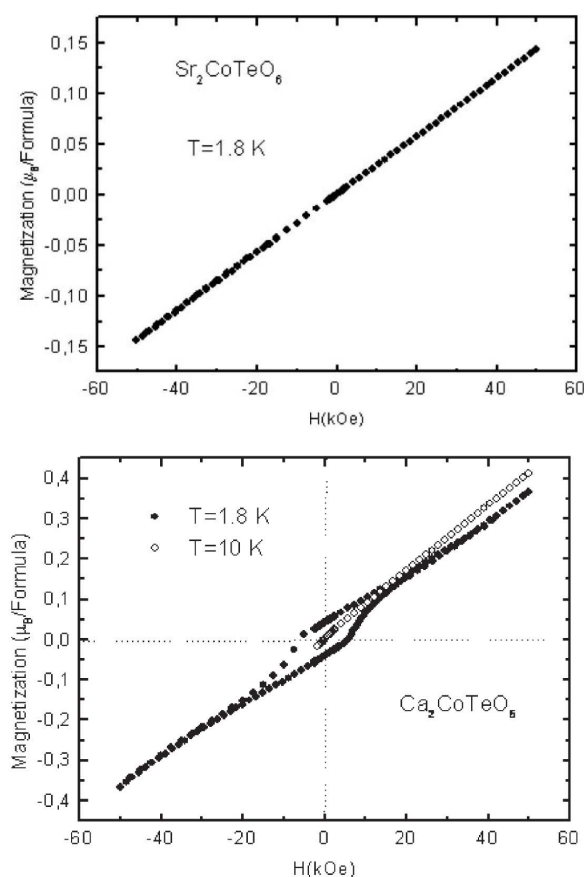


Figura 14: Magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) para o $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$ e $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$ (reproduzidos da Ref.(60))

Também foi observado, através de medidas de DSC (differential scanning calorimetry-DSC) que este composto exibe uma transição de fase de primeira ordem em torno de 260 K e outra de segunda ordem em torno de 675 K (61, 65). De acordo com medidas realizadas por Viola *et al.*(61) o SCWO sofre uma transição em 260 K da fase tetragonal $I4/m$ para a monoclínica $P2_1/n$. Na temperatura ambiente, a estrutura tetragonal do SCWO é caracterizada por um giro fora de fase de $7,24^\circ$ entre os octaedros CoO_6 e WO_6 em torno do eixo c do cristal, em baixa temperatura, na fase monoclínica os octaedros sofrem giros em fase e fora de fase de $4,77^\circ$ e $5,82^\circ$ ao longo das direções $[001]$ e $[010]+[100]$, respectivamente. Para a fase de alta temperatura a transição deve ocorrer de forma que o giro entre os octaedros sejam nulos, com predito para o grupo espacial $Fm\bar{3}m$. De acordo com Martin *et al.*(66) o SCTO exibe duas transições de fase em altas temperaturas, uma de segunda ordem da fase $P2_1/n$ para $I2/m$ em 373 K e outra de primeira ordem em 773 K da fase $I2/m$ para $Fm\bar{3}m$.

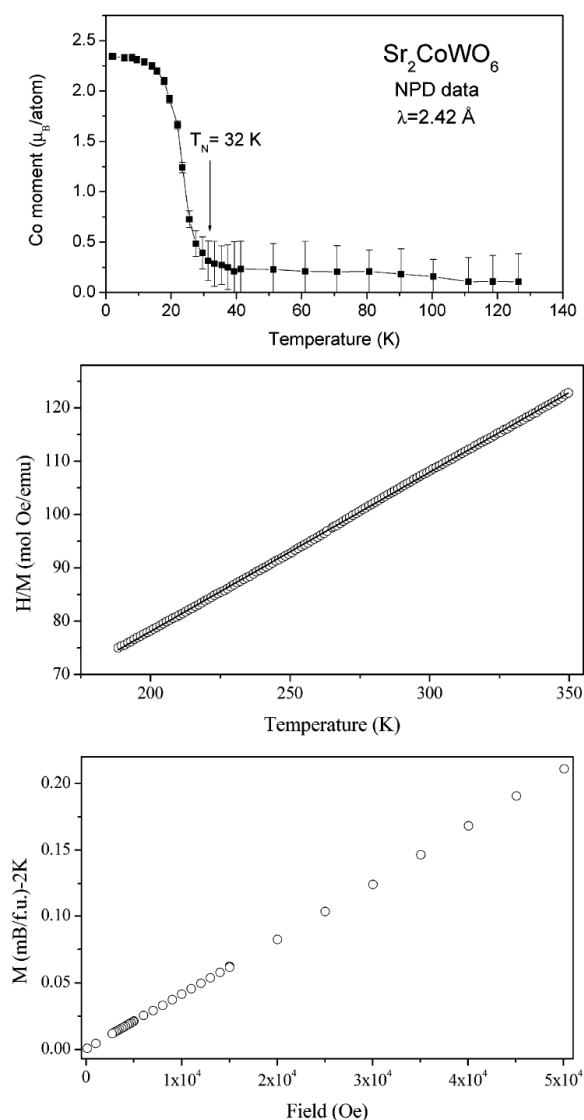


Figura 15: De cima para baixo, momento magnético do cobalto e inverso da suscetibilidade magnética ($1/\chi$) em função da temperatura e magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) em 2 K para o Sr_2CoWO_6 (reproduzidos da Ref.(61))

1.3.3 Perovskitas complexas - $\text{A}(\text{Fe}_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$

Como já foi comentado anteriormente uma perovskita $\text{A}(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ pode não possuir a ordem 1:2 entre os octaedros $\text{B}'\text{O}_6$ e $\text{B}''\text{O}_6$, mas pode possuir a ordem tipo 1:1 de forma que sua fórmula química possa ser reescrita na forma $\text{A}_2\text{B}'(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_6$. (Eq. 1.4). Ou seja, na verdade estamos tratando de uma perovskita dupla, e podemos fazer uma comparação entre as propriedades físicas destes compostos. Por exemplo, as Figuras 17-23 são reproduções das propriedades estruturais e magnéticas do $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ e do $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$ obtidas por Augsburg *et al.*(29) e Martin *et al.*(67), respectivamente.

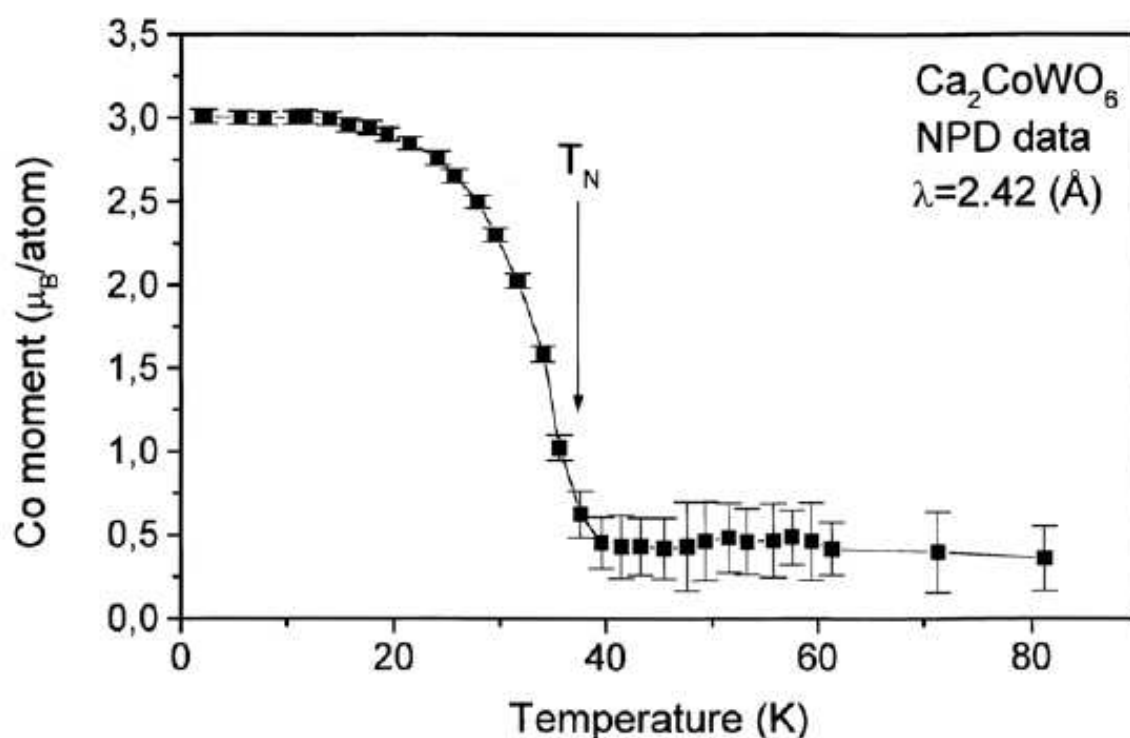


Figura 16: Momento magnético do cobalto em função da temperatura para o Ca_2CoWO_6 (reproduzidos da Ref.(62))

No caso do $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$, os autores mostraram por difração de raios-X e nêutrons que este composto pertence ao grupo espacial $I2/m$, com uma estrutura pseudo-tetragonal, com $a = 5,6080 \text{ \AA}$, $b = 5,5952 \text{ \AA}$, $c = 7,9081 \text{ \AA}$ e $\beta = 90^\circ$. Por outro lado, para o $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$, os autores mostraram por difração de raios-X e nêutrons que este composto pertence ao grupo espacial $I4/m$ com $a = b = 5,5590 \text{ \AA}$, $c = 7,8850 \text{ \AA}$. A **Figura 17** compara os dados de difração de nêutrons na temperatura ambiente para estes dois compostos, ambos medidos com radiação de mesmo comprimento de onda. É notável a semelhança entre os padrões de difração destes dois compostos, sugerindo que muitas de suas propriedades físicas possam comportamentos semelhantes.

As medidas da susceptibilidade magnética e da curva de histerese destes compostos indicam que as interações mais importantes são de natureza antiferromagnética (**Fig. 18**). As medidas de difração de nêutrons e de EPR (**Fig. 19(a)**) mostraram que o refinamento das frações de Fe e Te sobre os sítios B' e B'' é $(\text{Fe}_{0,84}\square_{0,16})_{B'}(\text{Te}_{0,87}\text{Fe}_{0,13})_{B''}$ (com 16 % de vacâncias de cátion B (\square)). A ausência de uma significativa formação de vacâncias de oxigênio é consistente com um estado de oxidação muito próximo de +3 para o Fe.

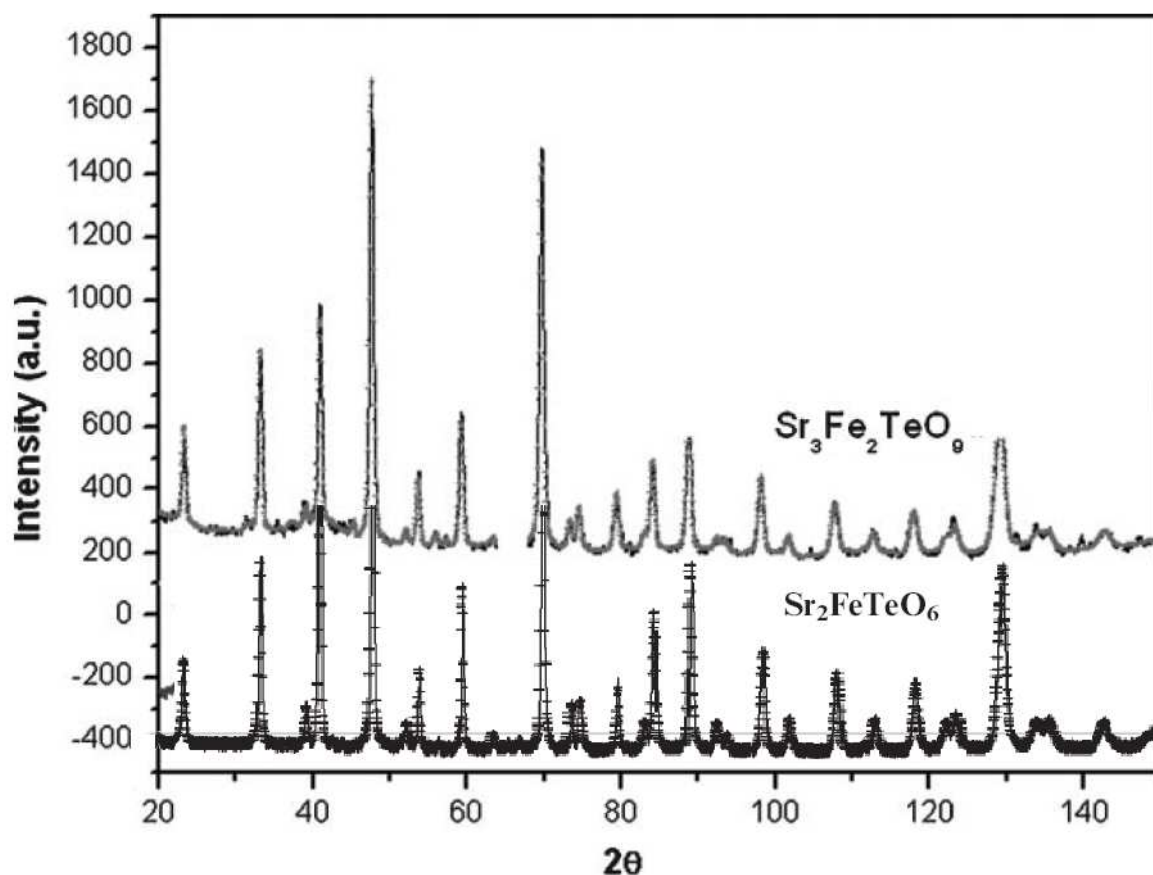


Figura 17: Medidas de difração de nêutron na temperatura ambiente, para o $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ e $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$. Estes resultados são reproduções daqueles encontrados nas Refs. (29, 67).

As desordens encontradas sobre os sítios B' e B'' implicam que cada octaedro Fe^{3+}O_6 é coordenado por seis espécies podendo ser Te, \square ou outro Fe produzindo uma distribuição estatística de caminhos de troca. O alargamento do sinal EPR (**Fig. 19(b)**) e a presença de vários sinais no espectro Mössbauer ^{57}Fe (**Fig. 20(b)**) na temperatura ambiente pode ser relacionado a esta distribuição estatística dos ambientes de coordenação em torno do Fe^{3+} . A ausência de picos magnéticos nos dados de difração de nêutrons em 4 K, a divergência abaixo de 40 K das susceptibilidades FC e ZFC (**Fig. 21**), a dependência com a frequência das susceptibilidades magnéticas AC χ' e χ'' (**Fig. 22**) e a ausência de um pico λ tri-dimensional nas medidas de calor específico (**Fig. 23**) são todos consistente com um comportamento tipo spin-glass, como esperado da variedade de interações magnéticas frustradas originadas das vacâncias e desordem dos sítios observados.

Da mesma forma, faremos uma comparação entre as propriedades física do $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ e Sr_2FeWO_6 . O Sr_2FeWO_6 foi primeiramente preparado e caracterizado por Blasse (69)

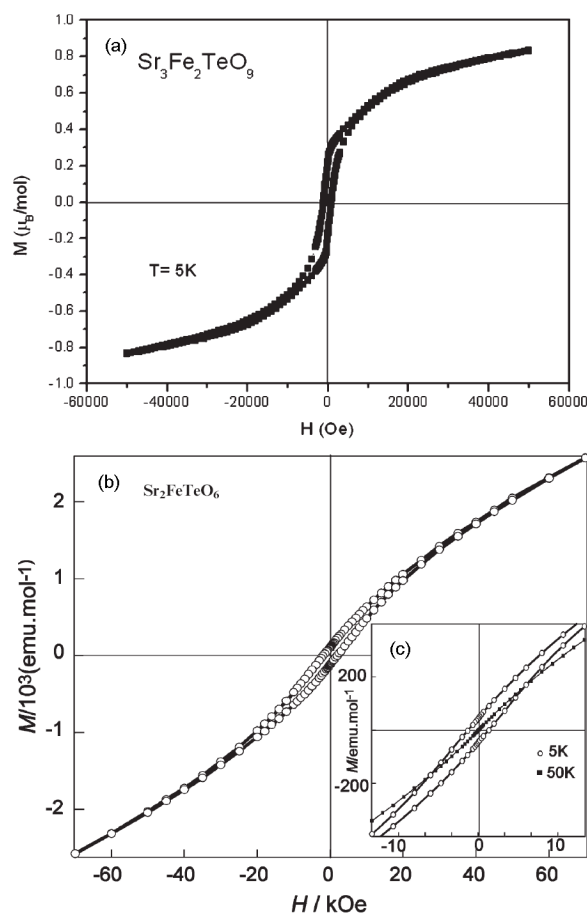


Figura 18: Curva de histereses magnética em 5 K, para (a) $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ e (b) $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$. A figura (c) mostra o detalhe da região entre $-10 \leq H/k\text{Oe} \leq 10$ mostrando a irreversibilidade magnética em 5 K comparado com aquela em 50 K. (reproduzidos das Refs. (29, 67))

como possuindo estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ com parâmetro de rede $a = 7,96 \text{ \AA}$. Depois Nakagawa *et al.*(70) obteve uma cela unitária tetragonal com grupo espacial $I4/m$ e parâmetros de rede $a = 7,925 \text{ \AA}$ e $c = 7,985 \text{ \AA}$. Até aí as diferenças poderiam ser entendidas como simplesmente um melhor refinamento das distorções tetragonais em relação à estrutura cúbica. Depois disso, Fu e Li (71) em 1995 e Kawanaka *et al.*(72, 73) em 2000 refinaram uma estrutura tetragonal mas com parâmetros de redes $a = 5,570 \text{ \AA}$, $c = 7,909 \text{ \AA}$ e $a = 5,605 \text{ \AA}$, $c = 7,947 \text{ \AA}$, respectivamente que são significativamente menores que o encontrado por Nakagawa. Este composto sofre uma transição para a estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ em 673 K (71). Recentemente, Azad *et al.*(74) propôs que este composto pertence ao grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, com parâmetros de rede muito próximos aos de a uma estrutura tetragonal $a = 5,6480 \text{ \AA}$, $b = 5,6088 \text{ \AA}$, $c = 7,9362 \text{ \AA}$ e $\beta = 89,99^\circ$. Como podemos

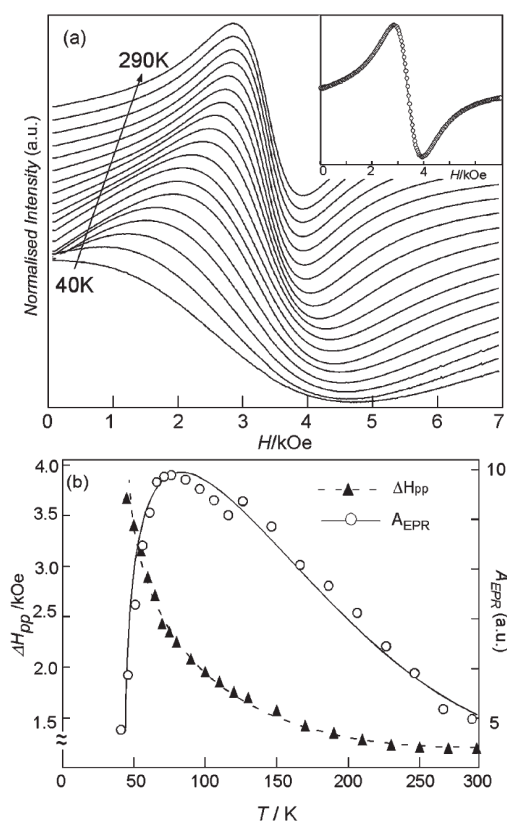


Figura 19: (a) Espectro EPR normalizado do $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$ entre 290 e 40 K. A figura inserida em (a) mostra o espectro EPR na temperatura ambiente ajustado com apenas uma função Lorentziana. (b) Evolução com a temperatura da área do sinal (A_{EPR}) e a largura de linha de pico-a-pico (ΔH_{pp}) (reproduzidos da Ref. (67)).

observar, há muitas contradições a respeito da estrutura cristalina deste composto. No caso do $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ a primeira estrutura cristalina proposta também foi baseada numa cela unitária cúbica de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ de uma perovskita dupla. Foi observado uma desordem ocupacional nos sítios 4a e 4b dos cátions Fe^{3+} e W^{6+} , podendo sua fórmula química ser re-escrita na forma, $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{0,787}\text{W}_{0,213})_{4a}(\text{Fe}_{0,547}\text{W}_{0,453})_{4b}\text{O}_6$ e com parâmetro de cela $a = 7,888 \text{ \AA}$ (75). Ivanov *et al.* (76) num trabalho mais atual, usando difração de nêutrons em pó, observou que este composto pertence ao grupo espacial $I4/m$ com parâmetros de rede $a = 5,5865 \text{ \AA}$, $c = 7,9090 \text{ \AA}$ e fatores de ocupação dos cátions Fe^{3+} e W^{6+} sendo aproximadamente os mesmos daqueles observados por Matzen *et al.* (75), e sua fórmula química $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{0,79}\text{W}_{0,21})_{2a}(\text{Fe}_{0,54}\text{W}_{0,46})_{2b}\text{O}_6$. A **Figura 24** compara os resultados de difração de nêutrons na temperatura ambiente dos compostos monoclinico Sr_2FeWO_6 (74) e tetragonal $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (76). De acordo com Ivanov *et al.* (76), este composto também sofre uma transição para a estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ em 700 K.

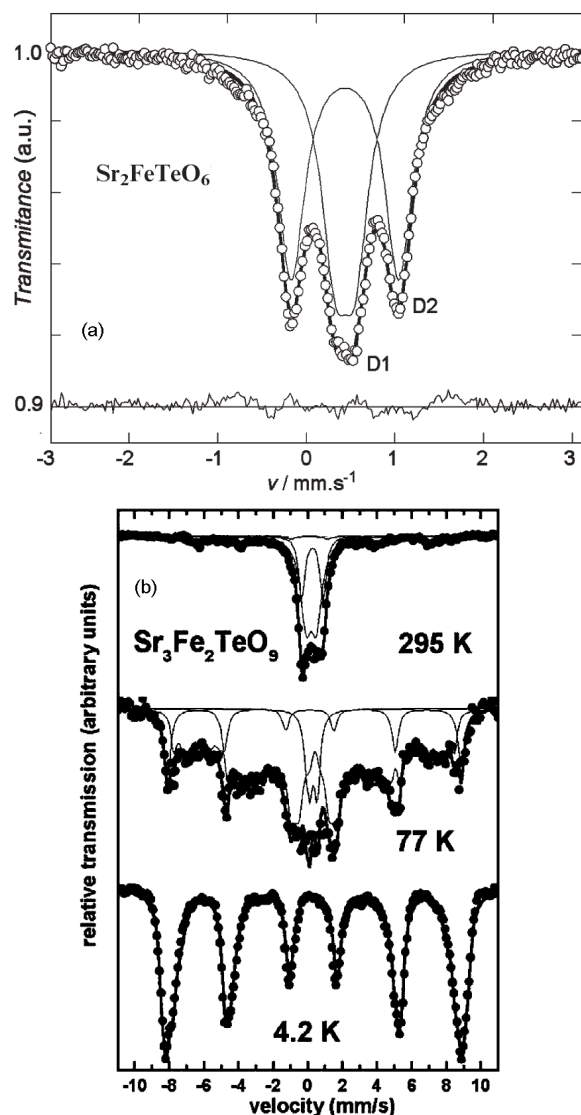


Figura 20: Espectro Mössbauer ^{57}Fe (a) na temperatura ambiente do $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$ (da Ref. (67)) e (b) do $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ nas temperatura 295, 77 e 4.2 K. (reproduzidos da Ref. (68))

No que diz respeito às propriedades magnéticas destes dois compostos, a **Figura 25** mostra o comportamento térmico da susceptibilidade magnética do Sr_2FeWO_6 (72, 73) e sua inversa na região de temperatura abaixo de 300 K enquanto que a **Figura 26** reproduz os espectros Mössbauer do $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ nas temperatura 295, 77 e 4.2 K (Ref. (68)). De acordo com Azad *et al.*(74) o momento magnético do ferro na estrutura do Sr_2FeWO_6 é $3,86 \mu_B$. De posse da desordem ocupacional nos sítios do ferro, Ivanov *et al.*(76) encontrou que os momentos magnéticos do ferro nos sítios 2a e 2b correspondem a $3,33$ e $-2,56 \mu_B$, respectivamente.

Finalmente para a série dos compostos contendo ferro, nos resta comentar algumas

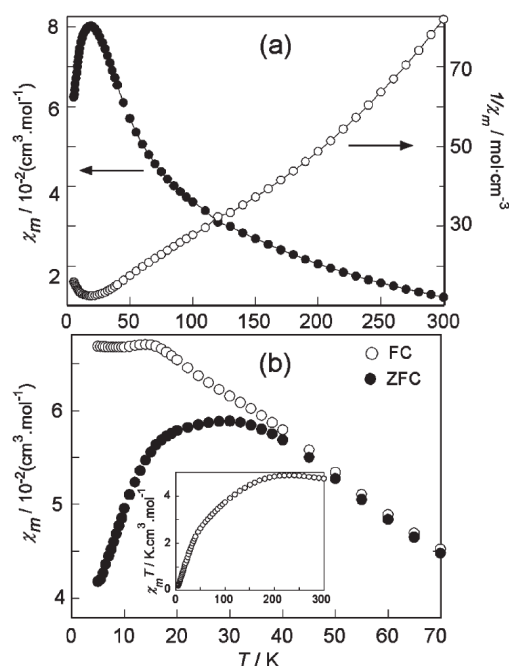


Figura 21: (a) Dependência da suscetibilidade magnética (χ_m) e sua recíproca ($1/\chi_m$) medidas em 1 kOe. (b) esfriamento com (Field Cooled-FC) e sem (zero field cooled-ZFC) campo aplicado. A figura inserida em (b) mostra a evolução térmica do produto $\chi_m T$ (reproduzidos da Ref. (67)).

propriedades estruturais e físicas do $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (CFWO). Ivanov *et al.* (32) usaram medidas de difração de nêutrons em pó para mostrar que a estrutura cristalina do CFWO é monoclinica de grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$ com parâmetros de rede $a = 5,4180 \text{ \AA}$, $b = 5,5093 \text{ \AA}$, $c = 7,7031 \text{ \AA}$ e $\beta = 90,04^\circ$. A ordem parcial dos B, dos cátions Fe^{3+} e W^{6+} nos sítios $2a$ e $2b$ foi determinada de forma que a formula química deste composto possa ser escrita como $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0,73}\text{W}_{0,27})_{2a}(\text{Fe}_{0,60}\text{W}_{0,40})_{2b}\text{O}_6$. As **Figuras 27** e **28** mostra as medidas da magnetização em função da temperatura e os espectros Mössbauer em duas temperaturas indicadas. A medida da magnetização (**Fig. 27**) é consistente com uma ordem ferrimagnética com um valor da magnetização relativamente pequena $0,01 \mu_B/\text{Fe}$ e mostra uma descontinuidade em 340 K. O duplete observado acima da temperatura transição magnética indica um estado paramagnético (**Fig. 28(a)**). A exibição de um sexteto (**Fig. 28(b)**) indica a existência de uma ordem magnética. Este comportamento de sexteto é consistente com muitos espectros de baixa temperatura obtidos para outras perovskitas duplas ordenadas (68).

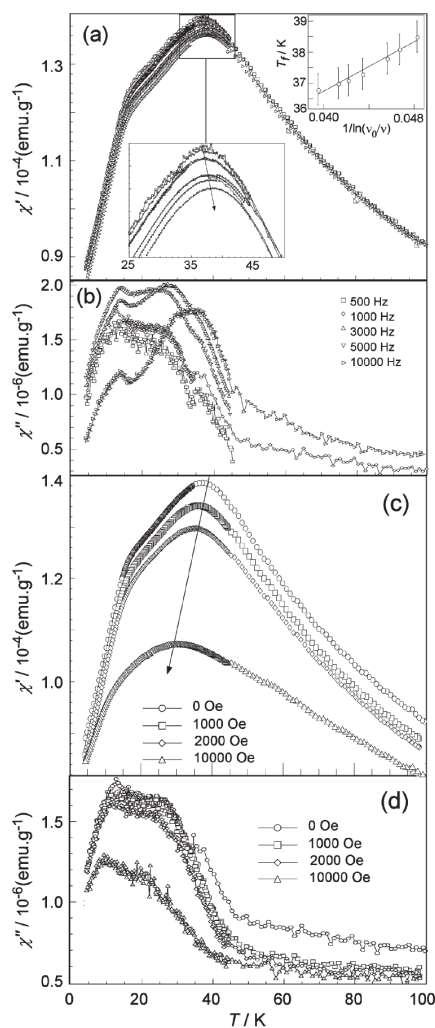


Figura 22: Componentes real (χ') e imaginária (χ'') da suscetibilidade magnética AC como uma função da frequência (a,b) e do campo DC (c,d) aplicado para o $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$. As figuras inseridas em (a) mostram o detalhe da suscetibilidade máxima e sua evolução térmica ($1/\ln(\nu_0/\nu) \times T_f$) (reproduzidos da da Ref. (67)).

1.3.4 Perovskitas complexas - $\text{A}(\text{In}_{2/3}\text{B}_{1/3}'')\text{O}_3$

No que diz respeito aos compostos contendo índio e urânio, poucas informações a respeito de suas propriedades físico-químicas foram reportadas até hoje. O artigo mais antigo que reporta a estrutura cristalina de alguns compostos contendo urânio e índio é o de Sleight e Ward (77) para o $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{UO}_9$ (Ref. (78)), Ba_2InUO_6 e Sr_2InUO_6 possuem o grupo espacial $Fm\bar{3}m$, com parâmetros de rede 8,512 Å (8,496 Å), 8,521 Å e 8,33 Å, respectivamente. De forma contrária para $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{WO}_9$ Galasso (79) propôs par que este possui uma estrutura cristalina cúbica ordenada com parâmetro de rede 8,321 Å. Mais tarde, Fuentes *et al.* (80) observaram por meio de medidas de microscopia eletrônica de alta

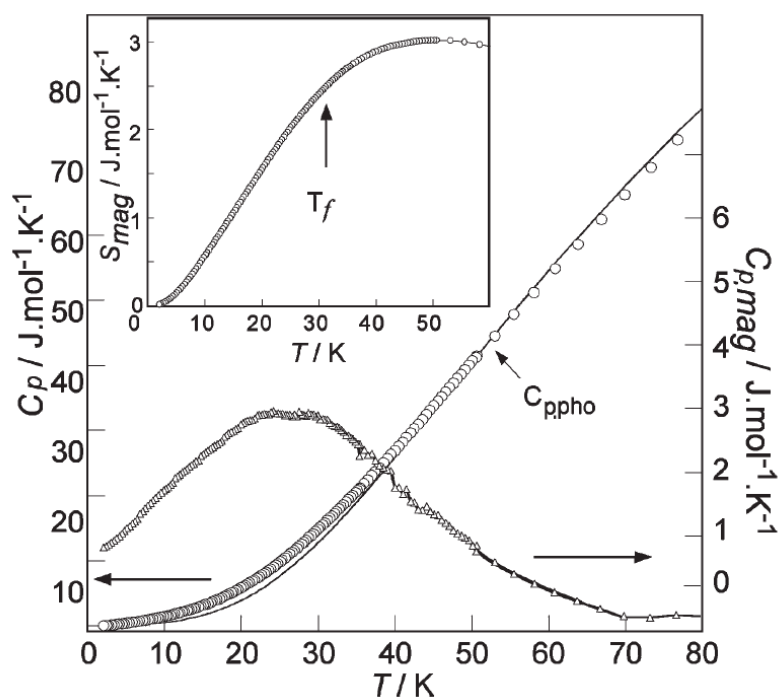


Figura 23: Calor específico versus temperatura do $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$ de 1,8 a 80 K mostrando o calor específico total, C_p , a contribuição calculada dos fônons $C_{p,pho}$ e a contribuição magnética resultante $C_{p,mag}$. A figura inserida mostra a entropia magnética calculada, S_{mag} . (reproduzidos da da Ref. (67))

resolução e raios-X que o BIWO possui uma mistura de fases ordenada (70 % de $Fm\bar{3}m$, com $a = 8,315 \text{ \AA}$) e desordenada (21 % de $Pm\bar{3}m$, com $a = 4,1573 \text{ \AA}$) e uma menor quantidade da fase parasita Ba_3WO_6 (9 %). Para o $\text{Sr}_3\text{In}_2\text{WO}_9$, os autores observaram uma estrutura cristalina ortorrômbica $Pnma$ com parâmetros de rede $a = 5,7673$, $b = 8,1413$ e $c = 5,7541 \text{ \AA}$. A **Figura 29** reproduz as curvas de análise térmica DTA e TGA, reproduzido da Ref. (80) para o BIWO, mas que é semelhante para o SIWO. Vários eventos endo- e exotérmicos foram observados por volta das temperaturas indicadas na figura. Por outro lado as **Figuras 31** e 30 reproduzem os padrões de difração de elétrons para o BIWO e SIWO, respectivamente. Para o BIWO são mostrados dois padrões, pois foram observados duas fases desordenada (**Fig. 31 (A)**) e ordenada (**Fig. 31 (B)**). Uma vez que os pontos projetados para uma estrutura com cela unitária primitiva são diferentes de um padrão para uma cela centrada em todas as faces é fácil de observar as diferenças através destas figuras. Para o SIWO, apenas um padrão indexado como desordenado foi observado pelos autores.

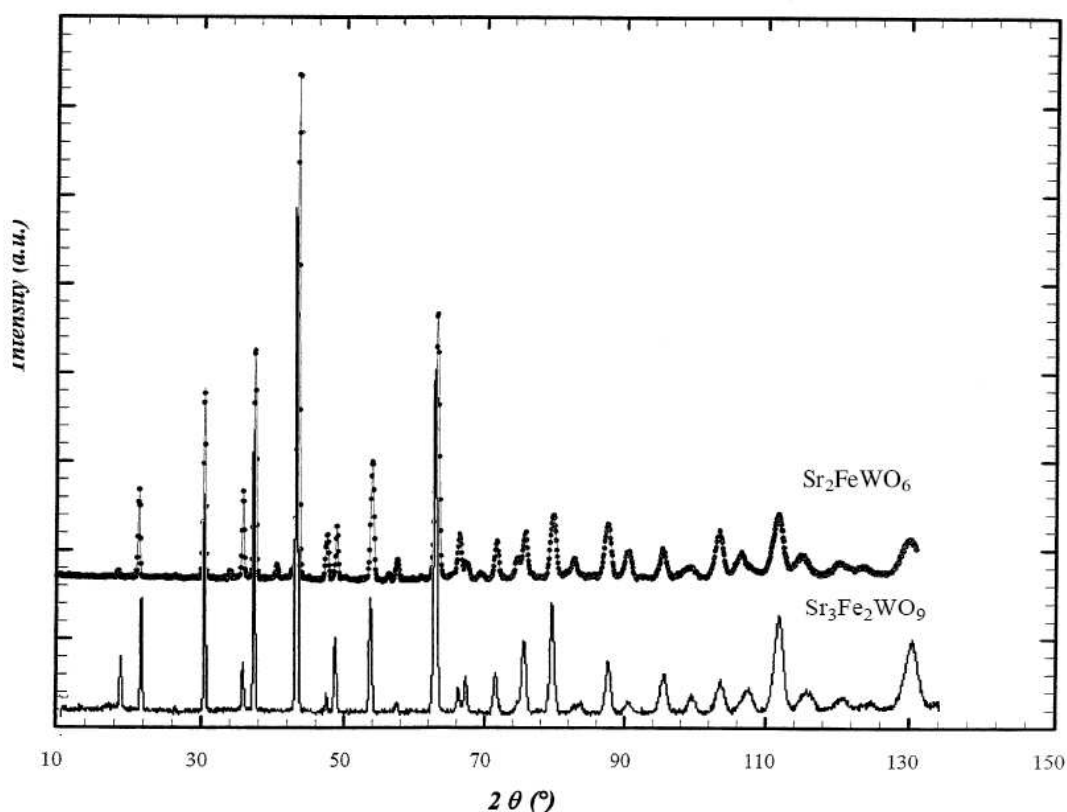


Figura 24: Medidas de difração de nêutron dos compostos Sr_2FeWO_6 (reproduzido da Ref. (74)) e $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ (reproduzido da Ref. (76)) na temperatura ambiente.

Como ainda há várias contradições a respeito das estruturas cristalinas destes compostos, o grupo de pesquisa colaborador deste trabalho, e responsável pelo fornecimento das amostras, está trabalhando na resolução das estruturas destes compostos usando técnicas de difração de raios-X e de nêutrons. Resultados preliminares mostram que os compostos contendo bário (BIUO e BIWO), são indexados por uma cela unitária primitiva cúbica, ou seja há uma desordem total na ocupação dos sítios-B pelo índio e tungstênio (ou urânio). Por outro lado, os compostos contendo estrôncio (SIUO e SIWO) foram indexados numa cela unitária monoclinica ordenada.

O PFN é o único composto a ser analisado aqui que possui uma estrutura cristalina completamente desordenada. Como há várias discrepâncias entre, por exemplo, o padrão mostrado no espectro de refletividade no infravermelho e as estruturas cristalinas publicadas para este composto, no **Capítulo 2** analisaremos a compatibilidade entre o espectro de fônons completo (espectros Raman e de refletividade no infravermelho) e as várias estruturas propostas para o mesmo. O **Capítulo 3** deste trabalho, resume algumas in-

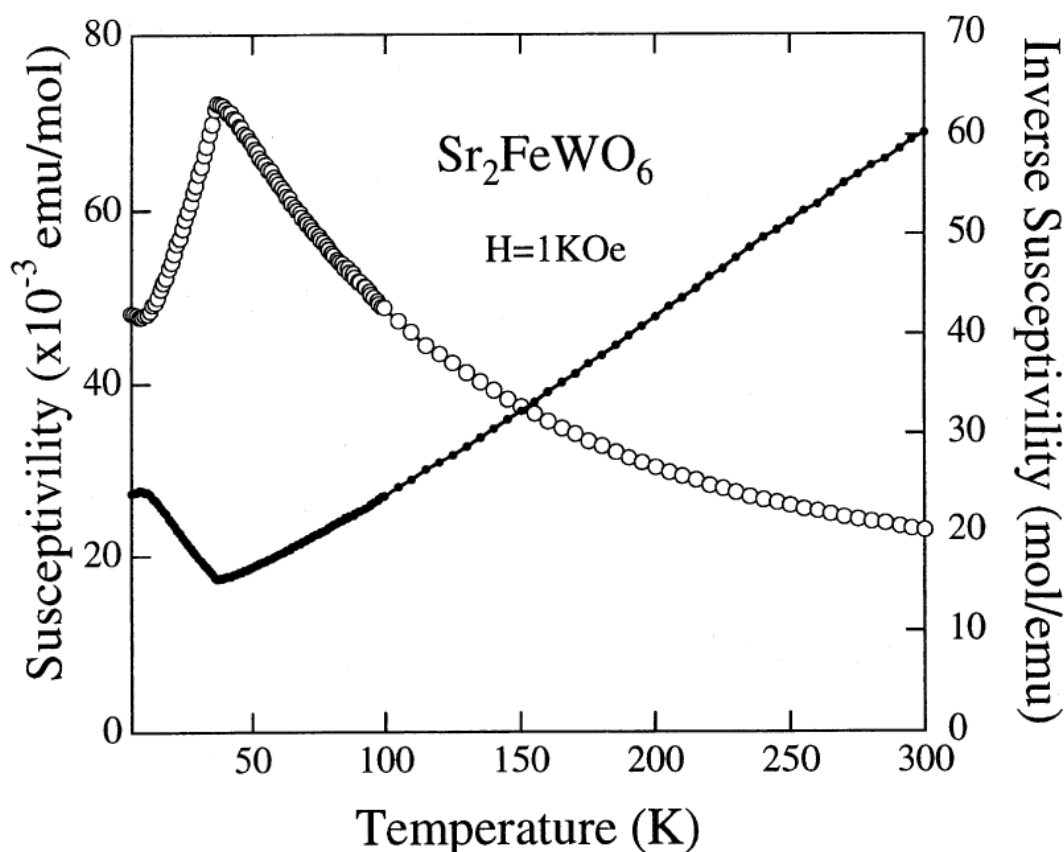


Figura 25: Susceptibilidade magnética (círculos abertos) e sua inversa (círculo fechado) do Sr_2FeWO_6 (reproduzidos das Refs.(72, 73)).

formações estruturais das perovskitas duplas ordenadas. Isto se faz necessário, pois em muitos casos as distorções estruturais são tão baixas que as técnicas de difração de raios-X não são conclusivas da determinação das estruturas. De posse de todas as informações estruturais obtidas da literatura, faremos então uma análise de teoria de grupos (**Capítulo 4**) para as várias estruturas cristalinas destes compostos. Em todos os compostos que serão estudados o cátion B'' possui valência $6+$, possibilitando analisar os espectros de fônons como sendo dominados em grande parte pelas vibrações dos octaedros $B''O_6$. A contagem dos modos vibracionais internos dos octaedros pode ser de grande ajuda para a análise dos espectros vibracionais destes materiais, como veremos no **Capítulo 5**. Ao final deste capítulo selecionaremos alguns compostos cujos espectros vibracionais foram reportados na literatura, porém não analisados em termos do mesmo modelo, para propor uma nova designação dos fônons em termos das vibrações específicas dos octaedros. Na segunda parte do nosso trabalho, que compreende os **Capítulos 6 - 7**, trataremos de com-

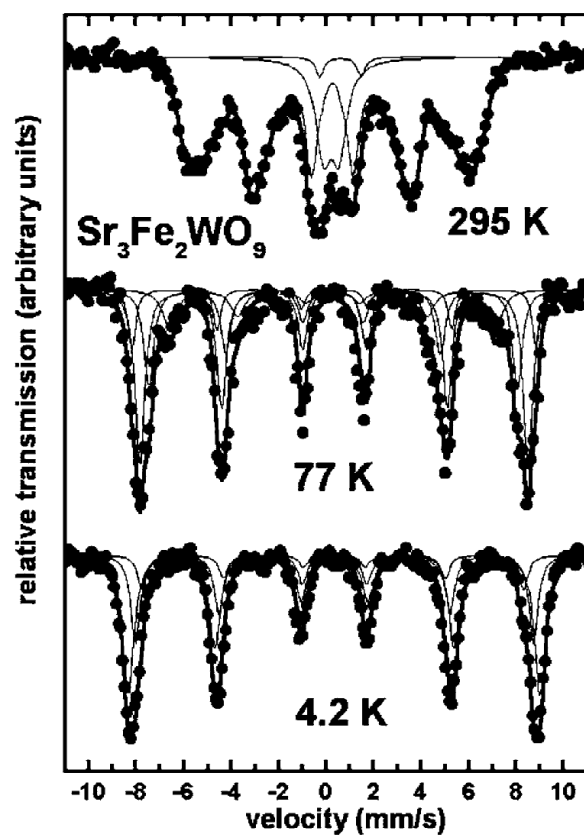


Figura 26: Espectros Mössbauer do $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ nas temperatura 295, 77 e 4.2 K. (reproduzidos da Ref. (68)).

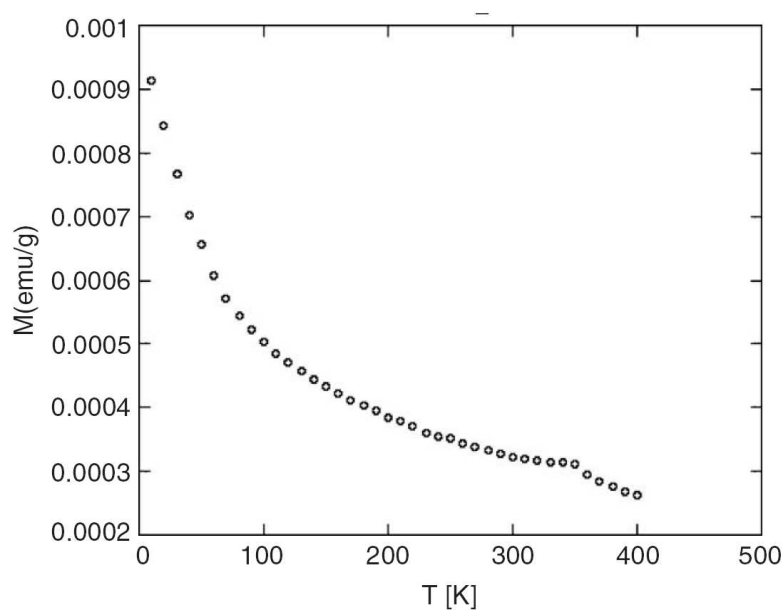


Figura 27: Dependência com a temperatura da magnetização com campo aplicado de 10 Oe (reproduzido da Ref. (32)).

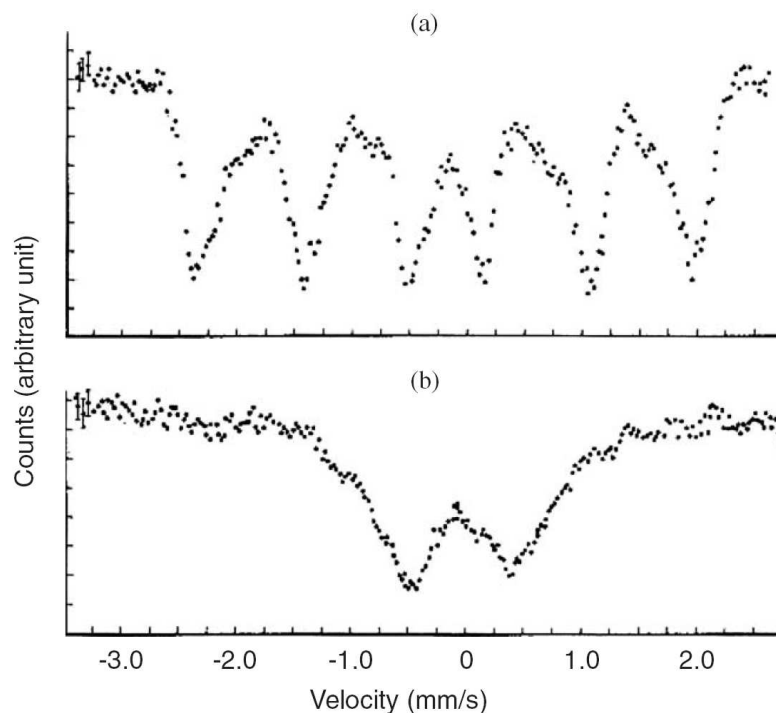


Figura 28: Espectros Mössbauer ^{57}Fe nas temperaturas (a) 10 K e (b) 350 K do CFWO (reproduzidos da Ref. (32)).

postos que forma sintetizados afim de obter uma estrutura de ordem 1:2, mas que foram reduzidas para a ordem 1:1 ou que são completamente desordenadas. Desta maneira buscaremos informações a respeito destas estruturas a fim de compreender suas coordenações (no **Capítulo 6**) e incluiremos as análises de teoria de grupos para as estruturas de ordem 1:2 (**Capítulo 6**). Com os conhecimentos acumulados nos capítulos precedentes seremos capazes de entender os espectros vibracionais dos compostos que possuem algum grau de desordem em sua estrutura, como será feito no **Capítulo 7**. Finalmente, no **Capítulo 8** apresentaremos as conclusões alcançados neste trabalho e tentaremos correlacionar as energias dos fônons das perovskitas ordenadas com os das ordenadas e suas distorções estruturais.

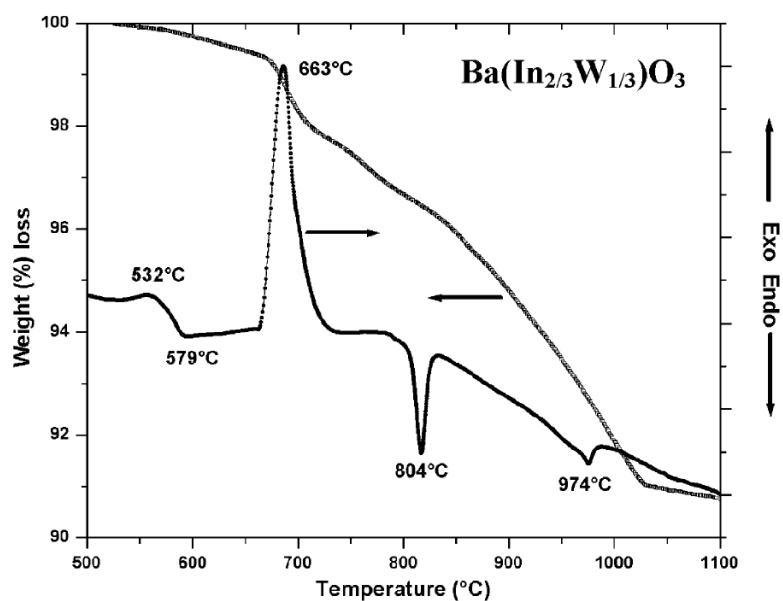


Figura 29: Curvas de análise térmica DTA e TGA, reproduzido da Ref. (80) para o BIWO.

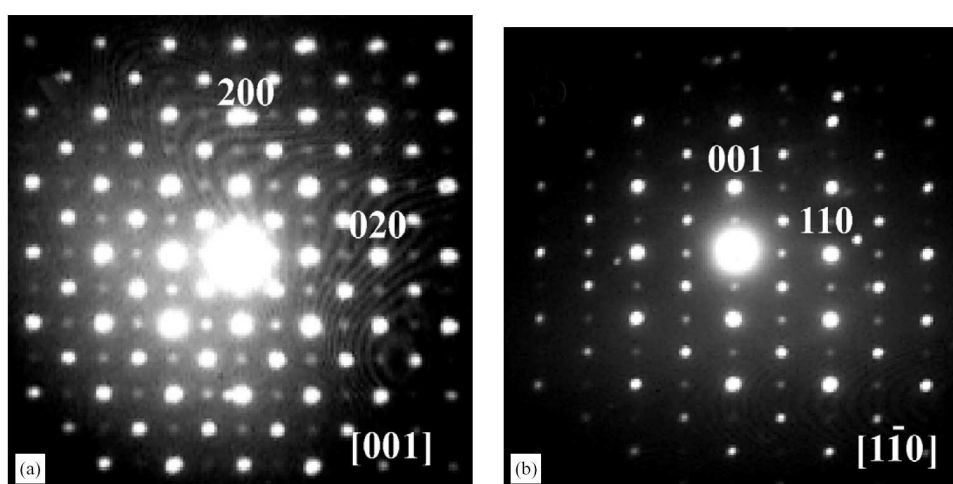


Figura 30: Padrões SAED do SIWO reproduzido da Ref. (80) mostrando apenas uma fase desordenada.

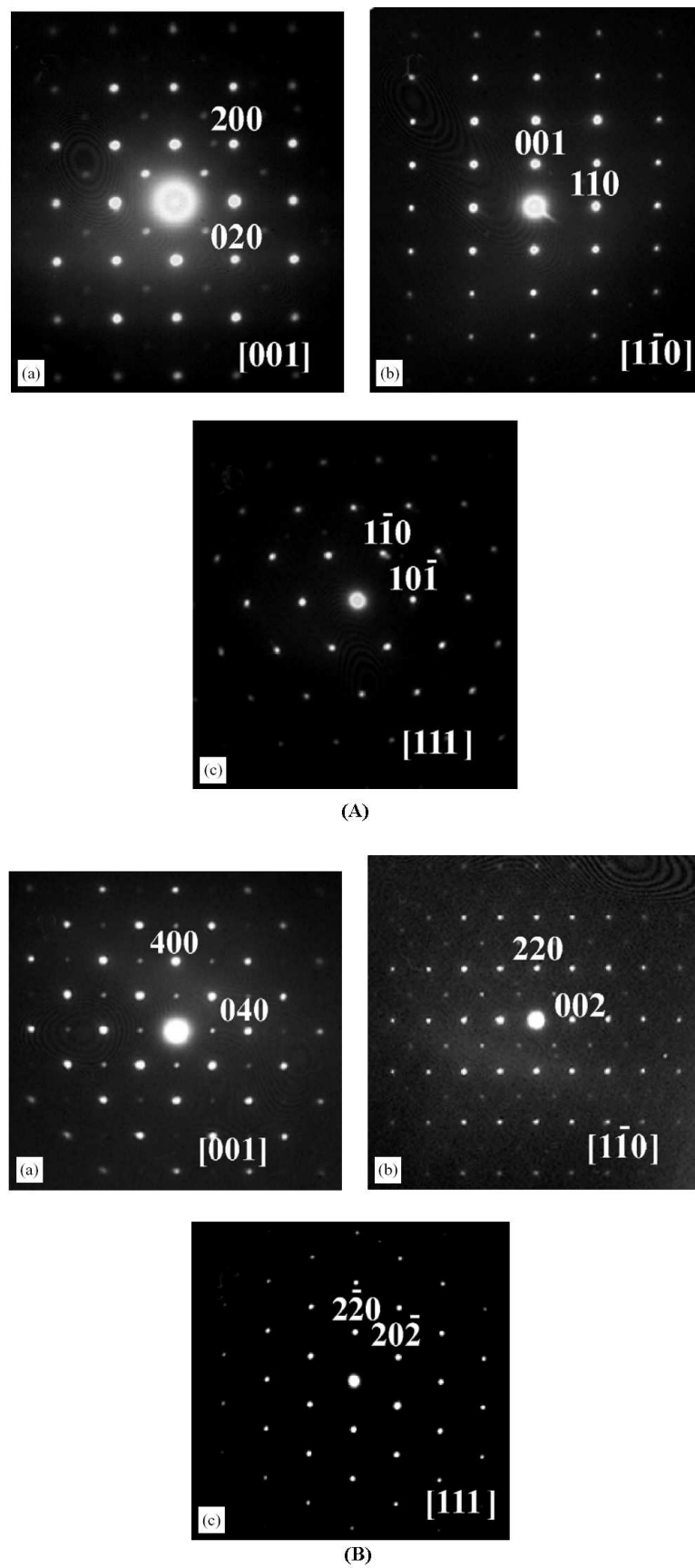


Figura 31: Padrões SAED, reproduzido da Ref. (80) para o BIWO. Indexação das duas fases observadas para o BIWO (A) desordenada e (B) ordenada.

2 *Espectro vibracional do* *$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$*

O objetivo fundamental deste Capítulo é o estudo do espectro de fônons na temperatura ambiente de uma perovsqita complexa desordenada, o PFN. Afim de realizamos este estudo, inicialmente realizaremos uma revisão bibliográfica das estruturas cristalinas e de algumas informações acerca dos fônons do PFN. Tentaremos correlacionar os fônons observados com os modos de vibração calculados por métodos de teoria de grupos, das estruturas cristalinas, reportadas para este composto e com as vibrações fundamentais de uma molécula octaedral tipo Fe/NbO₆. Por fim, analisaremos a estabilidade da estrutura cristalina do PFN via espectroscopia Raman em baixa temperatura. Como sabemos, este composto é um material magnetoelétrico, ou seja, é comprovado o acoplamento entre algum parâmetro de ordem magnético e elétrico. Assim, além de investigar o espectro de fônons de uma perovsqita desordenada, procuraremos evidências deste acoplamento através dos espectros Raman medidos em baixas temperaturas.

2.1 **Estrutura cristalina do $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$**

Desde que o ordenamento ferroelétrico na rede perovsqita origina-se principalmente dos deslocamentos dos íons A e B, se íons magnéticos são introduzidos no sítio octaedral B, um efeito magnético pode aparecer. No PFN a ordem elétrica é favorecida pelo Pb²⁺ no sítio A e Nb⁵⁺ no sítio B. Por outro lado, o Fe³⁺ no sítio octaedral B fornece momento magnético necessário para o ordenamento magnética. O PFN, foi primeiramente

sinterizado por Smolenskii (81) em 1958 que encontrou uma estrutura ferroelétrica à temperatura ambiente. Em 1960 Agranovskaya (25) determinou a estrutura cristalina do PFN à temperatura de 523 K como pertencente ao grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$ (O_h^1) com uma fórmula por cela unitária ($Z = 1$) e parâmetros de rede $a = 4,01 \text{ \AA}$. Nesta estrutura todos os íons estão localizados em posições especiais, ou seja, os íons de chumbo estão na origem $(0, 0, 0)$ em sítio com simetria $1a$ (O_h) e os íons de ferro e nióbio compartilham com um fator de ocupação 0,5 as posições $(1/2, 1/2, 1/2)$ com simetria de sítio $1b$ (O_h) enquanto que os íons de oxigênio ocupam as posições especiais $(1/2, 1/2, 0)$ cuja simetria é $3c$ (D_{4h}). Como já foi comentado anteriormente no capítulo anterior o PFN sofre uma transição de fase ferroelétrica - paraelétrica a $\cong 393 \text{ K}$. A simetria da fase ferroelétrica foi determinada como romboédrica $R3m$ (82, 83). A estrutura cristalina foi refinada a partir dos resultados de difração de nêutrons em pó em 1984 (84). Entretanto numerosos resultados discrepantes apareceram após monocristais de PFN terem sido sintetizados. Num estudo feito por Brunskill *et al.* (85) encontrou indicações de uma segunda transição ferróica com temperatura crítica $T_{C2} \cong 353 \text{ K}$. A simetria mais provável da nova fase, estável entre 353 K e 393 K, foi em princípio suposta ser ortorrômbica ou monoclínica, baseados em informações de microscopia com luz polarizada. Medidas de difração de raios-X de alta resolução realizadas mais tarde nos mesmos cristais por Ehses e Schmid (86), revelaram o desdobramento das reflexões de Bragg entre 353 K e 393 K como correspondente a uma estrutura tetragonal. A existência de uma segunda transição no $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ainda permanece sobre discussão até hoje. Em particular a mesma não foi observada em dois estudos realizados em cerâmicos, isto é, nas análises de difração de raios-X e nêutrons, antes mencionadas realizadas por Mabud em 1984 (84) e nos experimentos de difração de raios-X e Mössbauer realizadas por Darlington em 1991 (87).

Considerando a simetria das duas outras fases bem estabelecidas, Darlington (87) propôs uma simetria tetragonal ao invés de uma romboédrica em baixa temperatura, enquanto que um estudo de difração de raios-X em monocristal realizado em 433 K mostrou o desvio da simetria cúbica $Pm\bar{3}m$ bem acima da citada temperatura de Curie de 393 K como se uma distorção residual estivesse presente (88).

Com o mais recente e completo estudo das transições de fase no $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, realizado por Bonny (56) por difração de raios-X em monocristal e difração de pó com radiação síncrotron, todos os resultados contraditórios foram reunidos numa nova e consistente notação. Por causa das dificuldades bem conhecidas em preparar cerâmicas estequiométricas de perovskitas baseados em chumbo, e por causa da proximidade das duas transições de fase no PFN os autores sugeriram que os resultados podem ser fortemente dependentes da amostra quando os experimentos são executados em pó. Então nos estudos deles usaram somente monocristais ou pó obtidos por moagem. Seus resultados dão evidências claras da existência das duas transições de fase ferróicas unindo as três fases. Os sistemas cristalinos das três fases foram determinados respectivamente como monoclinico ($T < 355$ K), tetragonal ($355K < T < 376$ K) e cúbico ($T > 376$ K). A fase tetragonal foi associada ao grupo não centrossimétrico $P4mm$ por causa das suas propriedades ferroelétricas. A simetria monoclinica foi indicada como Cm , com uma estrutura baseada numa cela diagonal com volume duas vezes o da cúbica simples. Daí, devido a falta de dados estruturais Lampis *et al.*(26), apresentaram os refinamentos dos dados de difração de raios-X e nêutrons em pó das três estruturas do PFN através do método de refinamento Rietveld. A **Tabela 3** reproduz os parâmetros de redes para cada fase e as distâncias das ligações dos cátions aos ânions de oxigênio. A **Figura 32** mostra a cela unitária de cada uma das fases.

A **Tabela 4** mostra os sítios de simetria que cada átomo ocupa nas respectivas estruturas cristalinas e a distribuição dos modos em termos das representações irredutíveis (RI) do grupo fator calculado através de métodos da teoria de grupos. Desde que a transição de fase em altas temperaturas foi detectada como sendo uma transição que envolve estruturas que possuem relações do tipo grupo-subgrupo ($O_h \rightarrow C_{4v}$), devemos esperar que as RI da estrutura cúbica estejam correlacionadas com às da estrutura tetragonal de acordo com: $T_{1u} \rightarrow A_1 + E$ e $T_{2u} \rightarrow B_1 + E$. Por outro lado para as transições envolvendo os grupos espaciais $P4mm$ e Cm as correlações são dadas por: $A_1 \rightarrow A'$, $B_1 \rightarrow A''$, $E \rightarrow A' + A''$.

Para a fase de alta temperatura $Pm\bar{3}m$, três fônons tipo F_{1u} são esperados no espectro

Tabela 3: Distâncias das ligações interatômicas e parâmetros de rede (em Å) a 523 K, 363 K e 250 K obtidos dos refinamentos de difração de neutrons de acordo com a Ref. (26).

| Distância | cúbico | tetragonal | monoclínico |
|-----------|-------------|---------------------------|--|
| | a = 4,01 Å | a = 4,007 Å e c = 4,013 Å | a = 5,676 Å, b = 5,668 Å c = 4,015 Å e $\beta = 89,8^\circ$ |
| Fe/Nb - O | 2,005(1)x6 | 1,89(4)x1 | 1,99(2)x2 |
| | | 2,004(1)x4 | 2,00(4)x1 |
| | | 2,13(4)x1 | 2,01(4)x1 |
| | | < 2,008 > | 2,03(1)x2 |
| | | | < 2,008 > |
| Pb - O | 2,836(1)x12 | 2,801(8)x4 | 2,55(2)x2 |
| | | 2,835(1)x4 | 2,77(2)x1 |
| | | 2,870(9)x4 | 2,833(1)x2 |
| | | < 2,835 > | 2,84(2)x2 |
| | | | 2,85(2)x2 |
| | | | 2,91(2)x1 |
| | | | 3,13(2)x2 |
| | < 2,840 > | | |
| O - O | 2,836(1)x12 | 2,73(2)x4 | 2,66(1)x1 |
| | | 2,833(1)x4 | 2,73(3)x2 |
| | | 2,94(2)x4 | 2,78(3)x2 |
| | | < 2,834 > | 2,842(1)x2 |
| | | | 2,90(3)x2 |
| | | | 2,96(3)x2 |
| | | | 3,00(1)x1 |
| | < 2,839 > | | |

infravermelho enquanto que nenhum fônon deve ser observado no espectro Raman. Isto deve-se ao fato de que os cátions Pb e Fe/Nb estão localizados num sítio de simetria O_h , contribuindo cada um apenas com três modos de vibrações degenerados F_{1u} , enquanto que o átomo de oxigênio está num sítio de simetria D_{4h} contribuindo com nove modos de vibrações degenerados $2F_{1u} \oplus F_{2u}$. Na fase intermediária (363 K) cujo grupo espacial é $P4mm$, ocorre um abaixamento da simetria do sítio dos átomos de chumbo e ferro/níbio para C_{4v} . Por outro lado, o átomo de oxigênio também sofre redução de simetria e passa a ocupar duas posições não equivalentes de simetrias C_{4v} e C_{2v}^v que serão rotulados neste trabalho como O1 e O2, respectivamente. Esta fase é uma fase polar, ou seja, o cristal perde o centro de inversão que faz com que surjam representações irreduzíveis que são ativas em ambas as espectroscopias Raman e infravermelho (A_1 e E) e somente Raman ativa (B_1). Assim, o total de graus de liberdade da fase cúbica ($4F_{1u} \oplus F_{2u}$) torna-

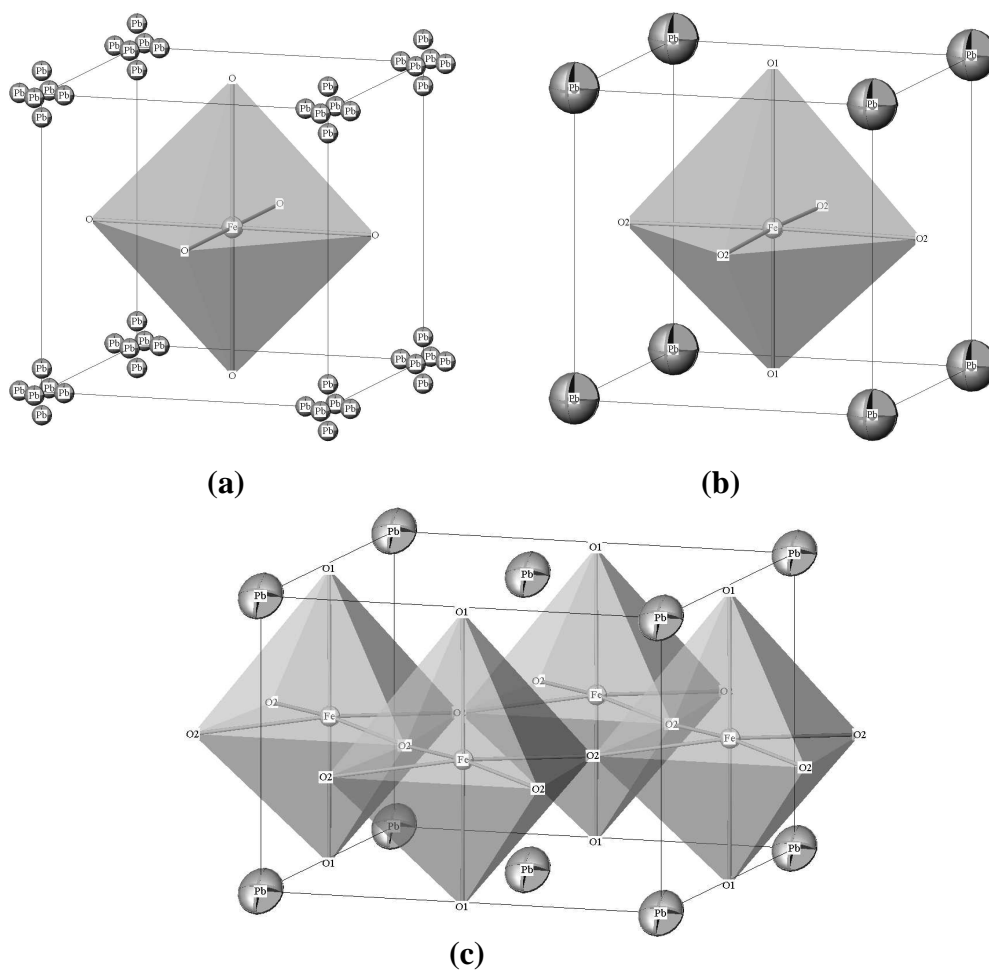


Figura 32: Celas unitárias do PFN (a) cúbica ($Pm\bar{3}m$), (b) tetragonal ($P4mm$) e (c) monoclinica (Cm).

se $4A_1 \oplus B_1 \oplus 5E$. Caso a distorção na estrutura seja significativa faz com que haja um aumento no número de fônons no cristal, como pode ser visto através da **Tabela 4**. Seguindo o abaixamento da temperatura, à temperatura ambiente a fase também é polar (Cm), neste caso, os átomos de chumbo, ferro, nióbio e um dos átomos de oxigênio passam a ocupar o sítio C_S enquanto que o oxigênio O2 ocupa o sítio de simetria C_1 (veja a **Tabela 4**). Devido a redução de simetria, os $4A_1 \oplus B_1 \oplus 5E$ graus de liberdade da estrutura tetragonal tornam-se em $9A' \oplus 6A''$ graus de liberdade na estrutura monoclinica.

2.2 Espectro vibracional do $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$

A **Figura 33** reproduzida da Ref. (89) mostra os padrões de difração de raios-X das perovskitas: $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (BFN), $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN), $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PIN),

Tabela 4: Análise de grupo fator para a perovskita complexa PFN.

| Átomo | Sim. de Wyckoff | Simetria | Representações irreduzíveis |
|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--|
| $Pm\bar{3}m (O_h^1)$ | | | |
| Pb | 1a | O_h | T_{1u} |
| Fe/Nb | 1b | O_h | T_{1u} |
| O | 3c | D_{4h} | $2T_{1u} \oplus T_{2u}$ |
| $\Gamma_{ac} = T_{1u}$ | $\Gamma_s = T_{2u}$ | $\Gamma_{iv} = 3T_{1u}$ | |
| $P4mm (C_{4v}^1)$ | | | |
| Pb | 1a | C_{4v} | $A_1 \oplus E$ |
| Fe/Nb | 1b | C_{4v} | $A_1 \oplus E$ |
| O1 | 1b | C_{4v} | $A_1 \oplus E$ |
| O2 | 2c | C_{2v}^v | $A_1 \oplus B_1 \oplus 2E$ |
| | $\Gamma_{ac} = A_1 \oplus E$ | $\Gamma_{iv} = 3A_1 \oplus 4E$ | $\Gamma_R = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 4E$ |
| $C1m1 (C_S^3)$ | | | |
| Pb | 2a | C_S | $2A' \oplus A''$ |
| Fe/Nb | 2a | C_S | $2A' \oplus A''$ |
| O1 | 2a | C_S | $2A' \oplus A''$ |
| O2 | 4b | C_1 | $3A' \oplus 3A''$ |
| | $\Gamma_{ac} = 2A' \oplus A''$ | $\Gamma_{iv} = 7A' \oplus 5A''$ | $\Gamma_R = 7A' \oplus 5A''$ |
| ac=acústico | s=silencioso | iv=infravermelho | R=Raman |

$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST-O (ordenada), PST-D (desordenada), PST-DV (desordenada com alto número de vacâncias)) de onde os autores estudaram o caráter de ordem-desordem das referida amostras. Das medidas de difração de raios-X foi confirmada a presença das reflexões características de uma super-rede somente para as amostras de PST (as porcentagens 18, 60 e 90 %, mostradas na figura, foram calculadas através das intensidades dos picos característicos da super-rede).

A mesma figura mostra os espectros de refletividade no infravermelho à temperatura ambiente dos referidos compostos (também reproduzidos da Ref. (89)). Podemos observar através desta, dois padrões de espectros: (i) para BFN e PFN, os espectros exibem três bandas largas; (ii) para PIN, PMN e para todas de PST, os espectros exibem quatro bandas. A banda adicional para este último conjunto espectros vem da divisão em duas componentes da banda centrada em torno de 250 cm^{-1} . O primeiro e o segundo padrão de espectros possuem um número de bandas que estão de acordo com o número de modos infravermelho esperados pela teoria de grupos para as estruturas perovskitas $Pm\bar{3}m$ e $Fm\bar{3}m$, respectivamente. A divisão do modo centrado em 250 cm^{-1} , correlaciona-se bem

com o modo translacional adicional esperado na estrutura cristalina cúbica ordenada, enquanto que as demais bandas com centros em torno de 350 e 600 cm^{-1} são os modos $\nu_4(NbO_6)$ e $\nu_3(NbO_6)$. Os autores interpretaram os resultados de difração junto com os resultados de refletividade no infravermelho como sendo padrões para estruturas completamente ordenadas (para o PST) e/ou com uma fração de região ordenada (PIN e PMN) e completamente desordenadas (BFN e PFN).

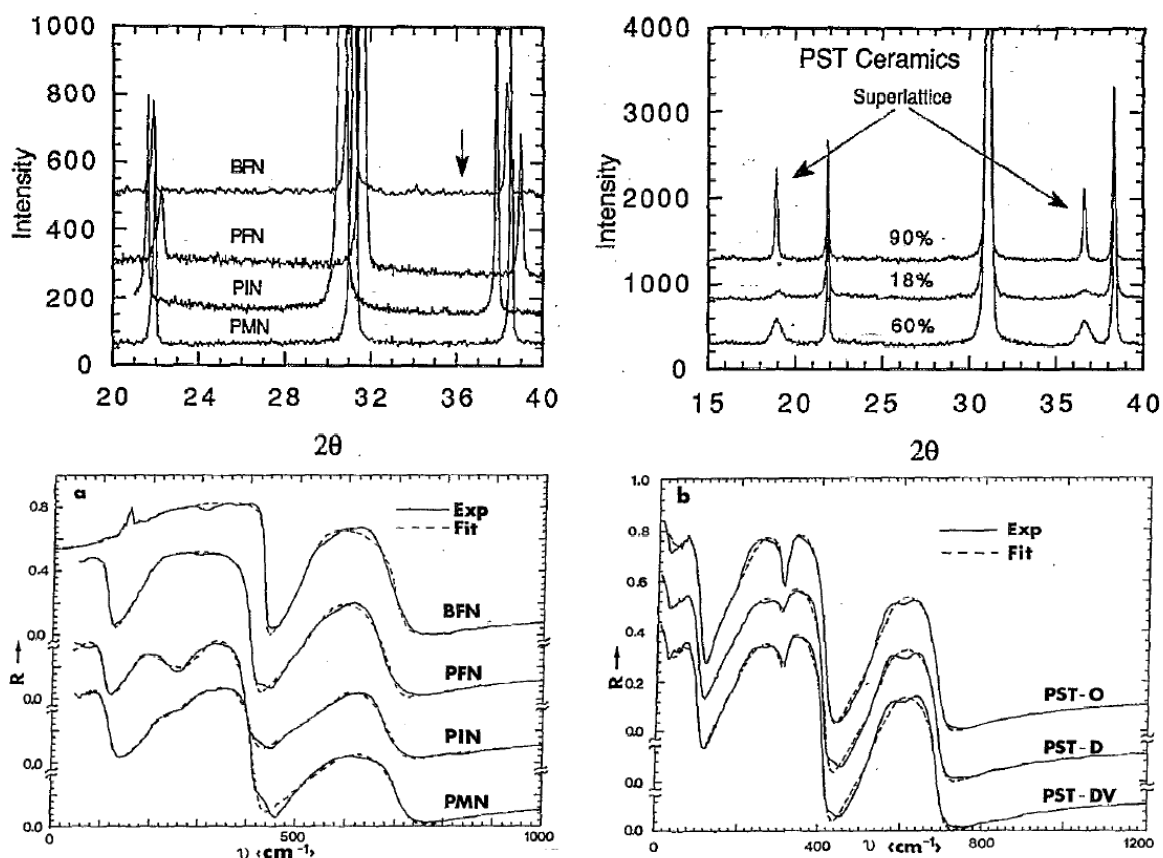


Figura 33: Padrões de difração de raios-X e espectros de refletividade no infravermelho de perovskitas ordenadas e desordenadas (reproduzidos da Ref. (89)).

A **Figura 34** mostra os espectros de Refletividade no infravermelho e espalhamento Raman do PFN medidos à temperatura ambiente. O espectro de refletividade no infravermelho do PFN medido por nós concorda muito bem com aquele reportado na literatura (89). O espectro Raman mostrado na **Figura 34** exibe dez bandas localizadas em 140 , 203 , 217 , 267 , 297 , 425 , 440 , 560 , 707 e 786 cm^{-1} . Baseado numa estrutura perovskita complexa e no padrão do espectro de Refletividade no infravermelho do PFN, foi suposto que a estrutura deste é favorável a uma estrutura cúbica $Pm\bar{3}m$, mas o espectro Raman

mostrado na **Figura 34**, contraria tal suposição desde que nenhum fônon deveria ser observado em seu espectro Raman. A medida do laço de histerese mostrado na **Figura 9** é suficiente para rejeitar a idéia de um grupo pontual cúbico centrossimétrico porque este efeito não pode ser observado em cristais centrossimétricos. Resta-nos agora discutir o espectro Raman baseado na estrutura monoclinica polar de grupo espacial Cm . Neste grupo espacial todas as representações irreduzíveis $7A' \oplus 5A''$ são ambas Raman e infravermelho ativas (ver **Tab. 4**), portanto devemos observar os mesmos fônons em ambas as espectroscopias. Observa-se através da **Figura 34**, que as bandas observadas no espectro infravermelho possuem energias muito próximas das observadas no espectro Raman. Ainda assim, a análise dos modos torna-se mais complexa, porque não dispomos de medidas polarizadas, para a determinação das componentes transversais (TO) e longitudinais (LO) dos modos vibracionais do PFN.

Podemos discutir então o espectro de fônons do PFN baseado nas vibrações das sub-redes de Pb e dos octaedros $(Fe/Nb)O_6$. Embora haja uma desordem ocupacional nos sítios dos cátions Fe^{3+} e Nb^{3+} , o espectro de refletância no infravermelho é característico de uma perovsquita complexa, exibindo bandas largas. Como comentado anteriormente, as bandas com centros em torno de 350 e 600 cm^{-1} , devem-se aos movimentos de dobramentos assimétricos dos ângulos O - Fe/Nb - O (ν_4) e estiramentos assimétricos das ligações Fe/Nb-O (ν_3) dos octaedros NbO_6 , respectivamente, enquanto que abaixo desta região, as bandas são designadas aos modos de vibração da rede cristalina.

Em relação ao espectro Raman do PFN, outras perovsquitas complexas ordenadas com octaedro NbO_6 em suas estruturas, tais como o Sr_2InNbO_6 (90), Ca_2AlNbO_6 (91), $Ba_3MgNb_2O_9$ (92) e $Ba_3ZnNb_2O_9$ (93), possuem bandas típicas das vibração internas de um octaedro (ver **Apêndice B**). Estas vibrações devem-se aos modos tipo ν_1 (estiramento simétrico de B - O), ν_2 (estiramento assimétrico de B - O) e ν_5 (dobramento de O - B - O) que são localizados nas regiões em torno de $770-813$, $477-680$ e $380-643\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Levando em conta que estas energias são muito próximas daquelas observadas no espectro Raman do PFN, podemos designar as bandas em torno de 430 ,

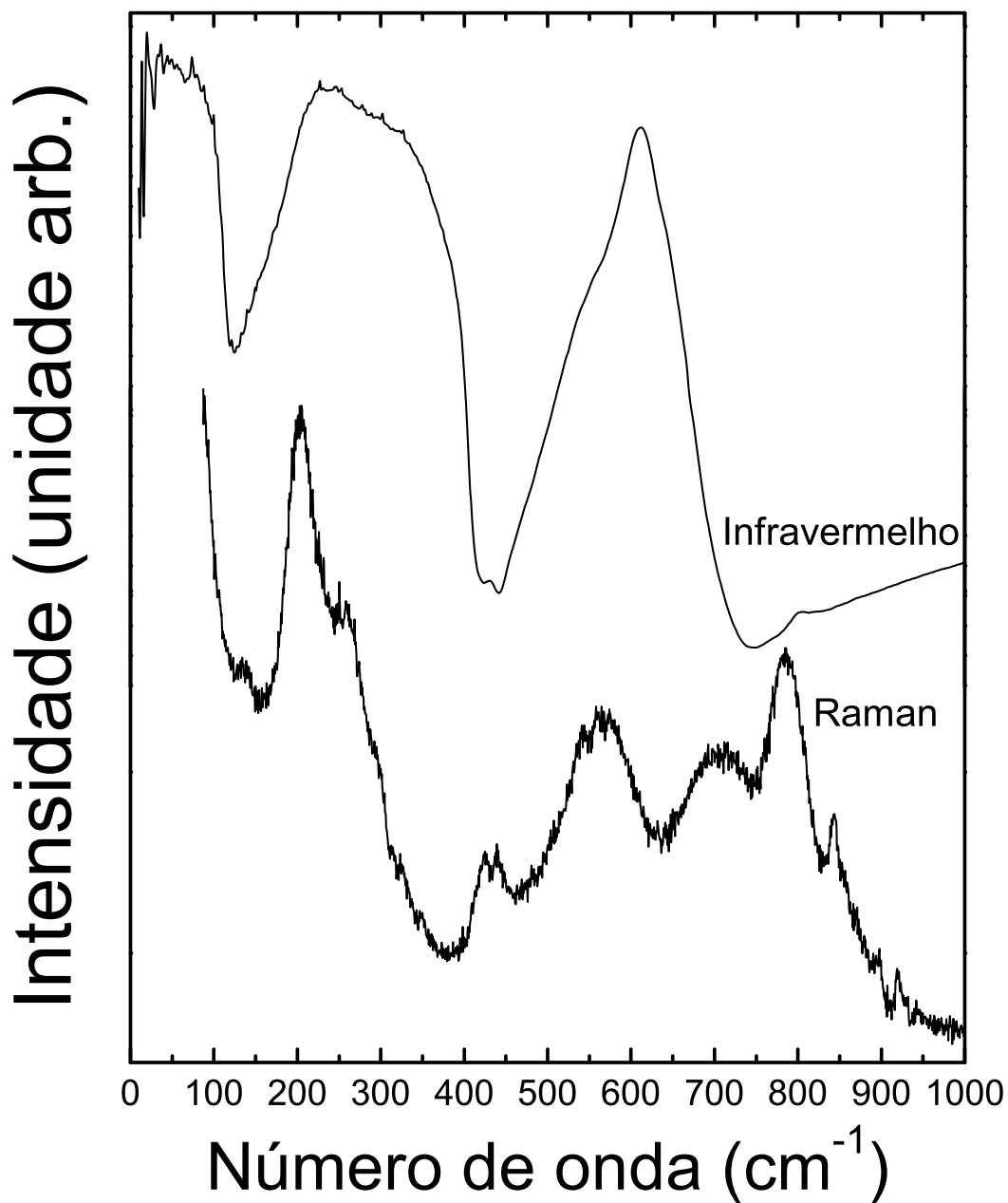


Figura 34: Espectros de Refletividade e Raman do PFN medidos à temperatura ambiente.

560 e 786 cm^{-1} como sendo os modos ν_5 , ν_2 e ν_1 , respectivamente, do octaedro NbO_6 . As vibrações abaixo de 400 cm^{-1} são os modos de vibração da rede cristalina de caráter translacional. Podemos observar também uma banda adicional em torno de 700 cm^{-1} . O máximo desta banda coincide com o ponto de inflexão da banda correspondente ao modo ν_3 na parte de alto número de onda. Desde que as bandas características do octaedro NbO_6 já foram identificadas, podemos propor que esta banda tem origem do vazamento da componente longitudinal do modo ν_3 , permitido devido à falta do centro de inversão na estrutura do PFN. Outros vazamentos são observados, tais como a coincidência do modo Raman ν_2 com $\nu_3(TO)$ e o modo de intensidade fraca em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}(\nu_1)$ no espectro infravermelho. Outras bandas fracas são observadas acima de 820 cm^{-1} que não tem origem nos modos Raman de primeira ordem, mas podendo ser devido a modos de combinação ou a impurezas.

A fim de investigar a transição de fase magnética sofrida pelo PFN, medimos seu espectro Raman em baixa temperatura, como mostrado na **Figura 35**. A evolução dos espectros com a temperatura não mostra nenhuma mudança significativa na assinatura do espectro Raman do PFN. Para a região abaixo de 300 cm^{-1} , depois de uma inspeção cuidadosa feita através do ajuste das bandas usando um conjunto de lorentzianas, mostra uma descontinuidade à temperatura de Néel $T_N \sim 150 \text{ K}$, como mostrado na **Figura 36**.

Recentemente, um estudo da evolução térmica do espectro Raman do BiFeO_3 (BFO), revelou anomalias em algumas bandas de baixa frequência em torno da temperatura de transição da fase antiferromagnética para a paramagnética ($T_N \sim 360 \text{ }^\circ\text{C}$). Assim como no BFO, no PFN esta suposta transição magnética não é acompanhada de uma transição de fase estrutural, suportada pelo fato de que a assinatura Raman é mantida através de tal transição. Sob resfriamento as observações mais importantes são as diminuições nas energias dos fônons entre 200 e 240 cm^{-1} e o aumento na energia daquele em 140 cm^{-1} próximo de T_N . A **Figura 37** mostra algumas representativas deconvoluções espectrais da região onde as anomalias são observadas. Observa-se a instabilidade das bandas de mais baixa energia, tal como aquela em torno de 150 cm^{-1} .

A aproximação usual para o entendimento da frequência de fônons dependente do spin para o BFO e de outros materiais foi baseada no modelo de Baltensperger e Helmann (94), que considera a modulação da integral de troca magnética pelo deslocamento iônico dos modos dos fônons envolvidos. Tal hipótese pode ser considerada para explicar também as anomalias observadas no PFN. A observação das anomalias em torno da temperatura de Néel sugere que o acoplamento spin-fônon é um mecanismo contribuinte, mas não é o único mecanismo que pode ser considerado.

Um segundo argumento é o fato de que duas regiões existentes, observados pelas retas antes e depois da temperatura T_N , é o acoplamento entre outros parâmetros de ordem que mudam com a temperatura. No caso dos materiais multiferróicos, como o PFN e o BFO podemos esperar uma contribuição devido ao acoplamento dos parâmetros de ordem ferroelétrico e/ou ferroelástico. Um acoplamento magnetoelétrico em termos da teoria de Landau foi discutido por Smolenskii e Chupis (95), que expressaram o potencial termodinâmico como segue:

$$F = F_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 - PE + \alpha M^2 + \frac{\beta}{2} M^4 - MH + \gamma P^2 M^2 + \dots \quad (2.1)$$

onde P e M são a polarização e a magnetização, respectivamente. O acoplamento entre os parâmetros de ordem magnética e elétrica é descrito pelo termo $\gamma P^2 M^2$. Mais trabalho experimental e teórico é preciso para identificar inequivocamente os mecanismos físicos conduzindo às anomalias encontradas no PFN. Cálculos de primeiros princípios do espectro de fônons com modelos incluindo interações de supertroca magnética bem como as instabilidades da rede podem conduzir a um melhor entendimento do acoplamento magnetoelétrico no PFN.

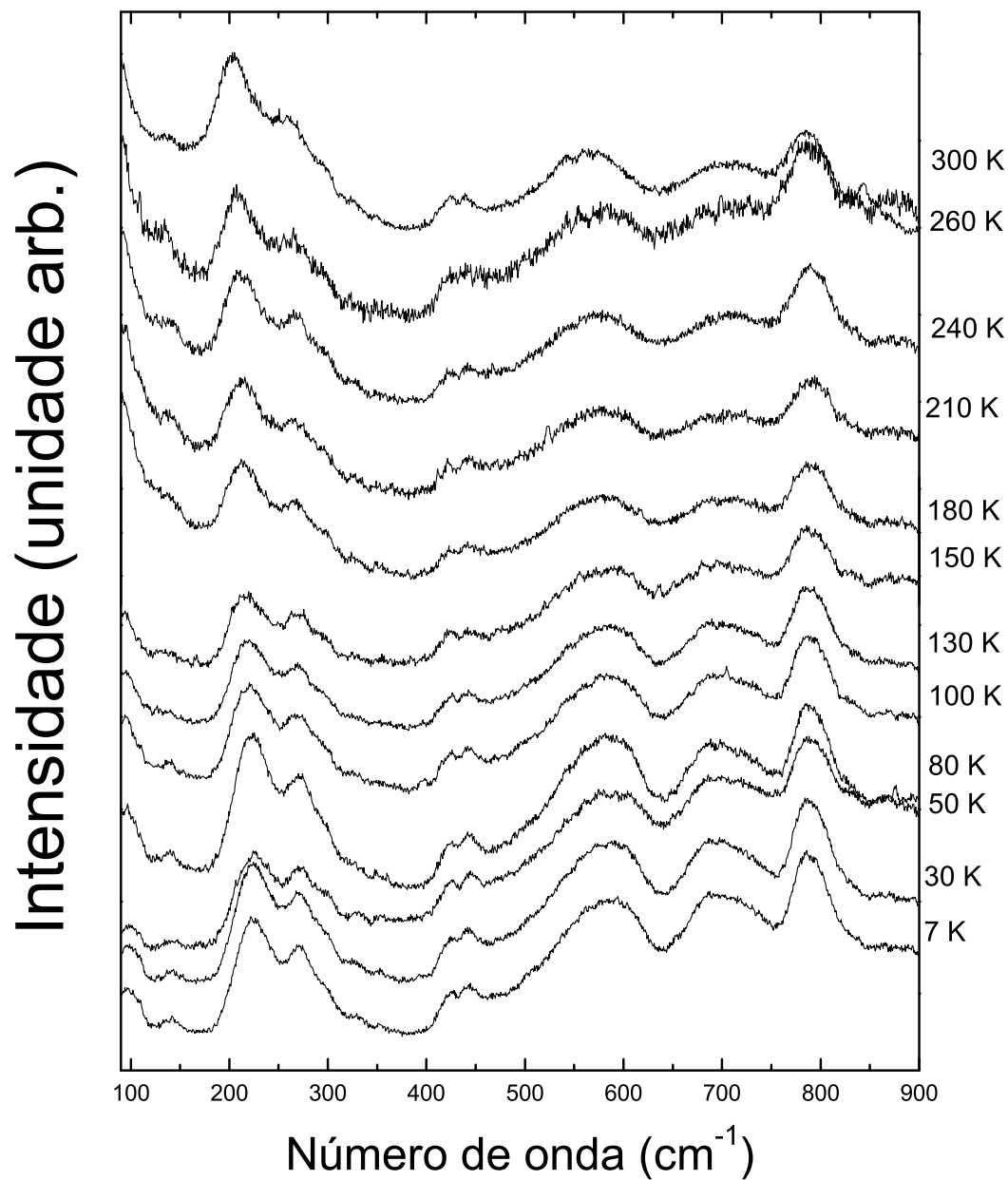
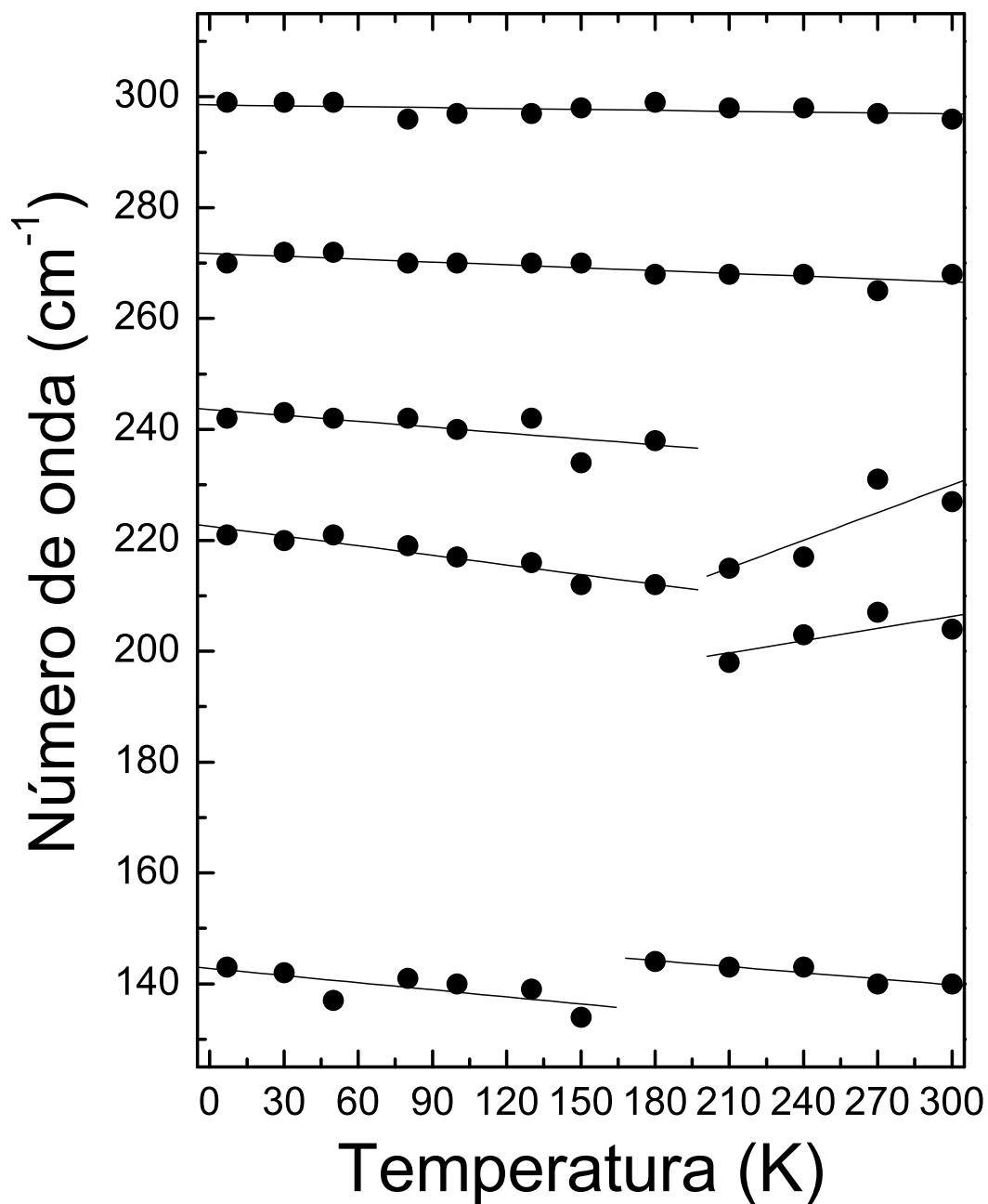


Figura 35: Espectros Raman do PFN medidos em várias temperaturas

Figura 36: Número de ondas da região abaixo de 300 cm^{-1} em função da temperatura.

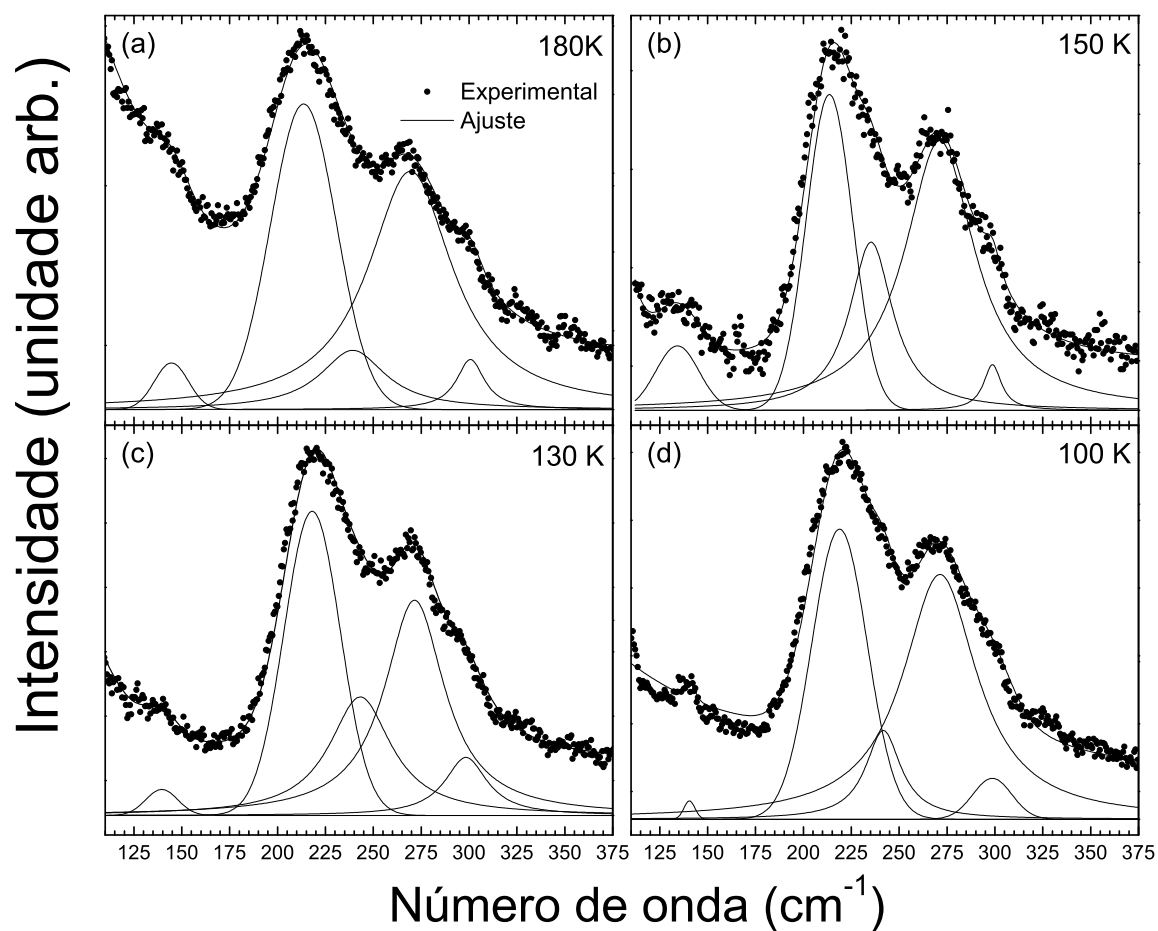


Figura 37: Deconvolução espectral dependente da temperatura para uma região de número de ondas selecionada no espectro Raman do PFN

3 Perovskitas complexas de ordem 1:1

Como já mencionamos no primeiro capítulo, a estrutura de uma perovskita dupla ordenada no sítio B ($A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$), é derivada daquela dos compostos perovskita simples (ABO_3), sob ocupação dos sítios octaedrais com duas espécies de cátions diferentes (B' e B'') numa maneira ordenada, tal que o octaedro $B'O_6$ seja circundado por seis octaedros $B''O_6$ conectando vértices com estes, e vice versa. O dobramento da perovskita ideal por imposição da ordem destacada acima guia a outra estrutura cúbica, de grupo espacial $Fm\bar{3}m$, com o dobro do tamanho da aresta da cela unitária da perovskita ABO_3 . Seu volume é então 8 vezes maior que a cela cúbica primitiva.

Métodos de teoria de grupos para a análise cristalográfica da estrutura perovskita foram intensivamente usados. Woodward desenvolveu um programa chamado POTATO (Program Originated To Analyze Tilted Octahedra) (96) e usou-o para realizar uma descrição completa de várias celas unitárias dos grupos espaciais propostos por Glazer (38, 97). Anterior a este trabalho Leinenweber e Parise (47) afirmaram que o grupo espacial de perovskitas ABO_3 para os sistemas de inclinações $a^+a^+c^-$ e $a^+a^+a^-$ propostos por Glazer como $Pm\bar{3}n$ deveria ser corrigido para $P4_2/nmc$. Ambos os grupos espaciais propostos por Glazer e Leinenweber foram encontrados pelos cálculos de Woodward, apresentando posições atômicas muito próximas que dificultavam deste ponto de vista a definição do grupo espacial, mas segundo este autor, com base na hipótese de que os compostos tendem a cristalizar num grupo espacial mais simétrico, ele adotou o grupo espacial proposto por Leinenweber. Além disso, O'Keeffe e Hyde (98) sugeriram que

distorções octaédricas eram necessárias para manter a conectividade entre os octaedros em alguns sistemas de inclinações. Suposições estas confirmadas por Woodward (97) como sendo os sistemas de inclinações 4-7, 17 e 18 da **Tabela 2** do **Capítulo 1**. Treze grupos espaciais de perovskitas duplas ordenadas $A_2B'B''O_6$ foram propostos por Woodward (97), dos quais doze foram confirmados posteriormente por Howard *et al.*(40) que também estão apresentados na **Tabela 2**. O grupo espacial P2/c foi excluído da lista porque apresentava inclinação em fase e fora de fase em torno do mesmo eixo. Além disso, Howard e Stokes argumentaram que diferentes sistemas de inclinações descritos no mesmo grupo espacial nunca foram obtidos na prática, por isso apenas um sistema de inclinação, o mais geral, foi escolhido para cada um dos doze grupos espaciais (40, 99).

O ISOTROPY (100) é outro programa bastante utilizado (40, 41, 99, 101) para analisar os possíveis sistemas de inclinações dos octaedros compartilhados $B'O_6$ e $B''O_6$, levando em conta a ordem e a desordem octaédrica e ainda analisando as relações de grupo-subgrupo. Na verdade o ISOTROPY é um programa que aplica métodos de teoria de grupos para análises de simetrias estruturais, particularmente as mudanças nas simetrias que podem ocorrer numa transição de fase. De acordo com a Teoria de Landau (102) para as transições de fase, a energia livre de um cristal de grupo espacial (G_0) pode ser expandida em potências do parâmetro de ordem, um vetor n -dimensional na representação espacial. Ocorre uma transição de fase quando o mínimo de energia ocorre num valor não nulo do parâmetro de ordem. Simetria é perdida na transição, e a simetria do grupo espacial resultante G_1 é agora um subgrupo do grupo “gerador” G_0 e consiste de todos os elementos do grupo espacial que deixam o parâmetro de ordem invariante. G_1 neste caso é chamado um subgrupo isotrópico. Os pontos Γ , M e R, na notação de Miller e Love (103), são um dos quatorze pontos da primeira zona de Brillouin para o grupo espacial $Pm\bar{3}m$ que são associados aos respectivos vetores $\vec{k} = 0, 0, 0$, $\vec{k} = 1/2, 1/2, 0$ e $\vec{k} = 1/2, 1/2, 1/2$. Nesta notação as representações irreduzíveis para o ponto Γ são Γ_1^+ , Γ_2^+ , Γ_3^+ , Γ_1^- , Γ_2^- , Γ_3^- , e na notação do grupo pontual são A_{1g} , A_{2g} , E_g , F_{1g} , F_{2g} , A_{1u} , A_{2u} , E_u , F_{1u} , F_{2u} . As representações irreduzíveis relevantes M_3^+ e R_4^+ , são exemplos das do ponto M e R, para os quais os parâmetros de ordem associados são vetores, e as três

componentes de cada vetor correspondem aos modos com inclinações dos octaedros em fase (M_3^+) e fora de fase (R_4^+) em torno dos três eixos da perovskita. As transições de fase em relação às mudanças ocorridas devido às inclinações octaedrais nas perovskitas ABO_3 e $A_2B'B''O_6$, são mostradas nas **Figuras 38 e 39**, respectivamente, onde as linhas tracejadas ligando um grupo a seu subgrupo indica que a transição de fase correspondente é exigida pela teoria de Landau (102) para ser de primeira ordem. Por exemplo, $Pn\bar{3}$ (a, b, c) é um subgrupo de $Pn\bar{3}$ (a, a, a), pois mudanças infinitesimais nos parâmetros (a, b, c) pode chegar aos parâmetros (a, a, a). Em contraste, $P4_2/nm$ (0, a, a) não é um subgrupo de $Pn\bar{3}$, pois (a, a, a) não pode ser obtido por mudanças infinitesimais de (0, a, a). Em estudos de transição de fase nos compostos $Ba_2Ca^{2+}B''^{6+}O_6$ ($B''=W, Re$ and Os) (104) em baixas temperaturas foi observado que o composto baseado em ósmio (Os) não sofre mudança em sua fase cúbica ($Fm\bar{3}m$) enquanto que para o composto baseados em renio- Re (tungstênio-W) este vai da fase cúbica- $Fm\bar{3}m$ ($I4/m$) para a tetragonal- $I4/m$ (monoclínica- $I2/m$, numa base diferente daquela apresentada na **Figura 39**, ver Ref. (40)) em torno de 17 K.

A família das perovskitas duplas de ordem 1:1 foi intensivamente revisada desde a descoberta do efeito de magnetoresistência no Sr_2FeMoO_6 (49), Sr_2FeReO_6 (105) e muitos outros compostos ferri/ ferromagnéticos $A_2FeB''O_6$ ($A = Ca, Sr, Ba$ e $B'' = Mo$ e Re). Estes compostos possuem não somente alto grau de ordem, mas também mistura de valência entre os cátions do sítio B, como por exemplo, Fe e Mo/Re (106–112). O alto grau de ordem nos compostos $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ é alcançado somente se a diferença de carga entre os cátions B é grande o suficiente (113). Conseqüentemente, somente os compostos do tipo $A_2B^IB^{VII}O_6$ (tipo I-VII) e $A_2B^{II}B^{VI}O_6$ (tipo II-VII) são perfeitamente ordenados, enquanto que entre os compostos tipo $A_2B^{III}B^VO_6$ (tipo III-V) vários níveis de ordenamento são observados. Para o último caso, o grau de ordem é fortemente dependente das condições de síntese (113, 114), mas também depende dos cátions particulares A, B' e B'' . Uma sub-família particular existente nos compostos tipo III-V, que ultimamente vem se destacando como perovskitas duplas magnéticas são aquelas aonde o sítio B é ocupado por um cátion pertencente ao grupo dos lantanídeo, ou seja $A_2Ln^{3+}B''^{5+}O_6$,

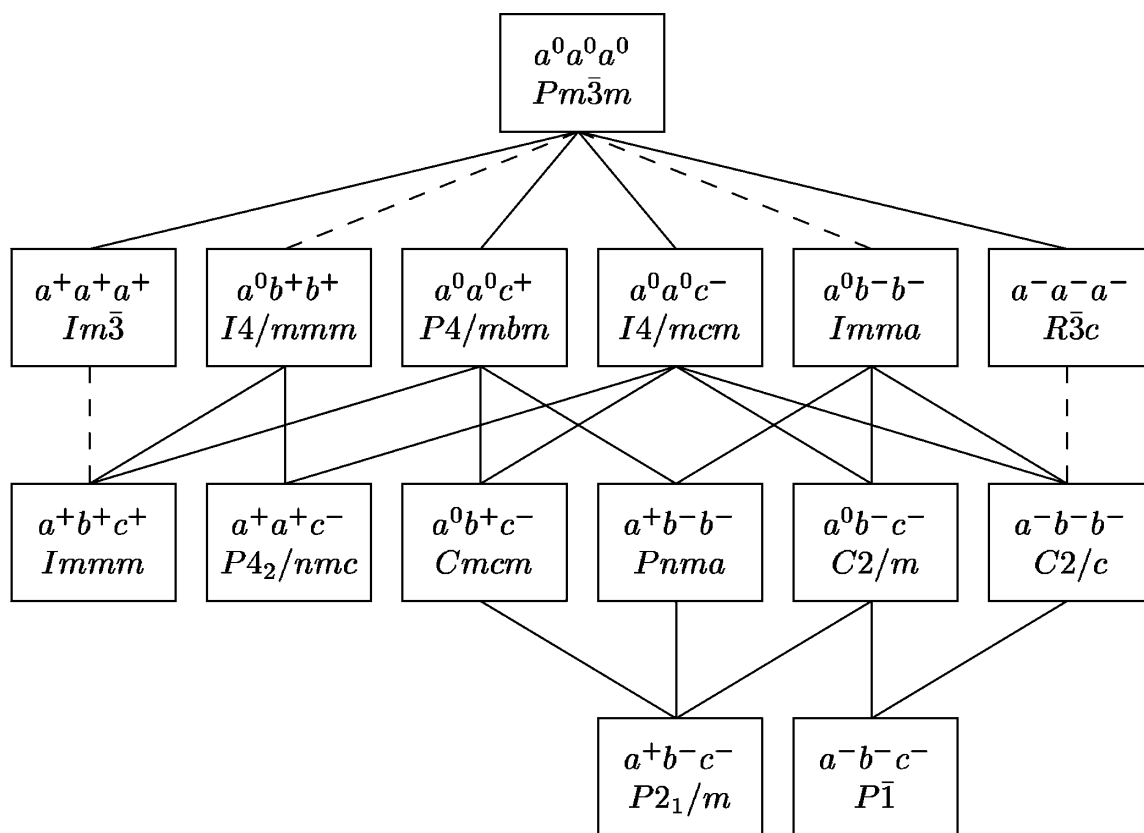


Figura 38: Diagrama esquemático indicando as relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas ABO_3 .

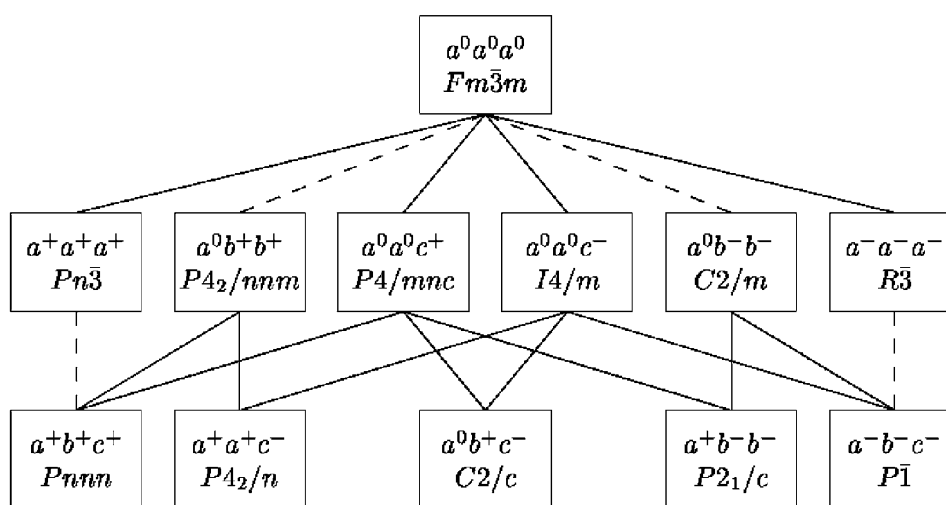


Figura 39: Diagrama esquemático indicando as relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas $A_2B'B''O_6$.

com $B'' = \text{Nb, Ru, Sb, Ta, Re, Ir e Bi}$. Foi estabelecido empiricamente que para muitos dos sistemas conhecidos o grau de ordem dos cátions B aumenta quando o tamanho do cátion decresce (113).

Em contraste, o ordenamento dos cátions tipo A é tipicamente observado somente em perovskitas deficientes de ânion (115), tais como o supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (116, 117), perovskitas duplas como $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+x}$ (118–120), ou perovskitas triplas tais como $\text{YBa}_2\text{LnBaFe}_3\text{O}_{8+x}$ (121). São raros os exemplos de ordenamentos de cátions no sítio A numa estequiometria $A'A''B'_2B''O_6$ e $A'A''B'B''O_6$, onde não haja nem vacâncias de ânions ou de cátions A. Com base neste problema, Knapp *et al.* (122) estudaram os detalhes cristalográficos que resultam de uma combinação de (a) ordenamento em camadas dos cátions do sítio A, (b) ordenamento do rock-salt dos cátions B e (c) distorções das inclinações octaédrais das perovskitas NaLaB'B''O_6 com $B' = \text{Mg e Sc}$ e $B'' = \text{Nb, Sb, Te, V e W}$. Naquele trabalho, os autores demonstraram que em tais perovskitas o ordenamento dos cátions A em camadas cria uma instabilidade de ligações que é compensada por uma distorção Jahn-Teller de segunda ordem do cátion B'' e que estas duas distorções são cooperativas, uma vez que a remoção de uma leva ao desaparecimento da outra. Há também casos onde os sítios A são ocupados por cátions trivalentes, em especial por um elemento lantanídeo (Ln), e os cátions ocupando os sítios B' (B'') sendo ora monovalente ora bivalente (pentavalente ou tetravalente) com a fórmula geral $\text{Ln}_2B'B''O_6$, como por exemplo, $B' = \text{Na}^{1+}, \text{Li}^{1+}, \text{Ni}^{2+}, \text{e Co}^{2+}$ e $B'' = \text{Ir}^{5+}, \text{Os}^{5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Mn}^{4+}$.

Anderson *et al.* (123) usaram informações cristalográficas de mais de 300 compostos com estruturas perovskitas duplas $A'A''B'B''O_6$, reportadas entre 1950 e 1993, para investigar os fatores que influenciam o arranjo dos cátions B' e B'' , tais como o tamanho, a carga e a configuração eletrônica dos cátions B e a razão entre o tamanho dos cátions A e B (A/B). Estes compostos são classificados em três grandes grupos de acordo com o arranjo dos cátions B' e B'' : desordenados (*random*), ordenados (*rock salt*) e de camada (*layered*). Os autores concluíram que a distribuição na ordem 1:1 dos cátions B'^{n+} e B''^{m+} é mais favorável quando a diferença de carga ($m - n$) é maior ou igual a 2, e em poucos

casos onde $m - n < 2$ as estruturas são ordenadas ($\text{Ba}_2\text{PrPtO}_6$ e CaLaMnCoO_6). O arranjo em camadas aparece somente quando a diferença de carga é 2. Apesar do grande número de estruturas perovskitas complexas ordenadas e desordenadas apresentadas na referida referência, até então havia um impasse na determinação da estrutura de alguns compostos tais como $\text{Ba}_2\text{InSbO}_6$, $\text{La}_2\text{MgIrO}_6$, $\text{Pb}_2\text{InNbO}_6$ e $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ (ver Refs. 5, 13, 16-18, 24, 33 e 34 da Ref. (123)). Estes compostos estão inseridos ora numa estrutura desordenada ora numa estrutura ordenada 1:1.

As amplas possibilidades de estequiometrias e grupos espaciais dos compostos pertencentes da família das perovskitas duplas é o que as torna ainda mais complexas como vimos na seção acima. Muitas famílias das perovskitas duplas são submetidas a distorções quando o átomo bivalente que ocupa o sítio A ou íons que ocupam os sítios B' e B'' são trocados por outros de tamanho diferente e as conduzem para várias estruturas diferentes o que acontece com a família $\text{A}_2\text{Ni}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$ (Ca ($P2_1/n$), Sr ($I4/m$) e Ba ($Fm\bar{3}m$)) (124). Como estes cátions possuem valências iguais, suas estruturas cristalinas são determinadas pelos seus tamanhos. Os raios iônicos dos cátions Ca, Sr e Ba numa coordenação cubo-octaedral (CN = 12), são respectivamente, 1,35 Å, 1,44 Å e 1,60 Å. Isto não ocorre para as quatro componentes $\text{A}_2\text{Cu}^{2+}\text{B}''^{6+}\text{O}_6$ (A = Ba, Sr; B'' = W, Te) da família das perovskitas duplas (125), onde todos os compostos desta série pertencem ao grupo espacial $I4/m$. Em compostos do sistema $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ baseados em elementos monovalentes ocupando o sítio B' e o sítio B'' ocupado por elemento heptavalente tais como aqueles da família $\text{Ba}_2\text{B}'^{1+}\text{Os}^{7+}\text{O}_6$ (B' = Li, Na)(126), foi mostrado que cristalizam no sistema cúbico - $Fm\bar{3}m$. A presença de elementos monovalentes também é encontrada numa família de perovskitas duplas baseadas em elementos da série dos lantanídeos (Ln) tal como $\text{Ln}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ (com Ln = La, Pr, Nd e Sm, B' = Na, Li e B'' = Ir, Os and Sb) (127–129) que cristalizam no sistema monoclinico $P2_1/n$. Uma segunda família com quatro componentes baseada em elementos sódio-lantânio $\text{NaLaM}'\text{M}''\text{O}_6$ (M' = Mg, Sc; M'' = W, Te, Nb and Sb) foi sintetizada para as combinações Sc/Sb, Sc/Nb e Mg/Te, Mg/W, os quais cristalizam nos grupos espaciais cúbico ($Fm\bar{3}m$), tetragonal ($P4/nmm$) e monoclinico ($C2/m$), respectivamente (122). Por outro lado, Bian *et al.*(130) ao estudar

as propriedades estruturais e dielétricas de microondas na série de compostos cerâmicos $\text{La}_{(2-x)/3}\text{Na}_x(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ observaram que o composto com $x = 0,5$ (LaNaMgWO_6) pertence ao grupo espacial $\text{P}2_1$, contrariando os resultados de Knapp *et al.*(122). Baseados nestas informações, dentro de uma série de compostos, a troca dos cátions dos sítios A ou B pode ou não induzir uma mudança de fase na estrutura cristalina do composto.

4 *Teoria de grupos das perovskitas de ordem 1:1*

Como o objetivo fundamental deste trabalho é o estudo do espectro vibracional das perovskitas duplas ordenadas, é importante fazermos um estudo de teoria de grupos de cada uma das estruturas possíveis. Por isso, neste Capítulo calcularemos o número de modos vibracionais no centro da primeira zona de Brillouin ($\Gamma = 0$) em termos das representações irredutíveis dos grupos pontuais usando o método de análise do grupo fator proposto por Rousseau (131) para cada uma das doze estruturas das perovskitas duplas de ordem 1:1 (40). Os resultados são mostrados através da **Tabela 5**, onde as duas primeiras colunas correspondem às espécies de átomos e suas respectivas ocupações de sítios (na notação de Wyckoff) na cela unitária assim como suas respectivas simetrias. A terceira coluna mostra a distribuição dos graus de liberdade em termos das representações irredutíveis dos grupos fatores. Para cada grupo espacial, são fornecidos separadamente as distribuições dos modos vibracionais que são ativos nas espectroscopias infravermelho (Γ_{iv}) e Raman (Γ_R) assim como os modos acústicos (Γ_{ac}) e silenciosos (Γ_S).

Tabela 5: Análise de grupo fator para os doze grupos espaciais das perovskitas duplas.

| Átomo | Sim. Wyckoff/sítio | Representações irreduzíveis |
|---|--------------------|--|
| Fm$\bar{3}$m (O$_h^5$) | | |
| A | 8c / T $_d$ | $F_{1u} \oplus F_{2g}$ |
| B' | 4a / O $_h$ | F_{1u} |
| B'' | 4b / O $_h$ | F_{1u} |
| O | 24e / C $_{4v}$ | $A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u}$ |
| $\Gamma_{iv} = 4F_{1u}; \quad \Gamma_R = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g}; \quad \Gamma_{ac} = F_{1u}; \quad \Gamma_s = F_{2u} \oplus F_{1g}$ | | |
| R$\bar{3}$ (S$_6^2$) | | |
| A | 2c / C $_3$ | $A_g \oplus A_u \oplus E_g \oplus E_u$ |
| B' | 1a / S $_6$ | $A_u \oplus E_u$ |
| B'' | 1b / S $_6$ | $A_u \oplus E_u$ |
| O | 6f / C $_1$ | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 5A_u \oplus 5E_u; \quad \Gamma_R = 4A_g \oplus 4E_g; \quad \Gamma_{ac} = A_u \oplus E_u$ | | |
| I4/m (C$_{4h}^5$) | | |
| A | 4d / S $_4$ | $A_u \oplus B_g \oplus E_g \oplus E_u$ |
| B' | 2a / C $_{4h}$ | $A_u \oplus E_u$ |
| B'' | 2b / C $_{4h}$ | $A_u \oplus E_u$ |
| O1 | 4e / C $_4$ | $A_g \oplus A_u \oplus E_g \oplus E_u$ |
| O2 | 8h / C $_s$ | $2A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus B_u \oplus E_g \oplus 2E_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 4A_u \oplus 5E_u; \quad \Gamma_R = 3A_g \oplus 3B_g \oplus 3E_g; \quad \Gamma_{ac} = A_u \oplus E_u; \Gamma_s = B_u$ | | |
| I2/m (C$_{2h}^3$) | | |
| A | 4i / C $_s$ | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| B' | 2a / C $_{2h}$ | $A_u \oplus 2B_u$ |
| B'' | 2d / C $_{2h}$ | $A_u \oplus 2B_u$ |
| O1 | 4i / C $_s$ | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| O2 | 8j / C $_1$ | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| $\Gamma_{ac} = A_u \oplus 2B_u; \quad \Gamma_{iv} = 6A_u \oplus 9B_u; \quad \Gamma_R = 7A_g \oplus 5B_g$ | | |
| I$\bar{1}$ (C$_i^1$) | | |
| A | 4i / C $_1$ | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| B' | 2a / S $_6$ | $3A_u$ |
| B'' | 2g / S $_6$ | $3A_u$ |
| O1 | 4i / C $_1$ | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O2 | 4i / C $_1$ | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O3 | 4i / C $_1$ | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| $\Gamma_{ac} = 3A_u; \quad \Gamma_{iv} = 15A_u; \quad \Gamma_R = 12A_g$ | | |

Tabela 5: (continuação)

| Átomo | Sim. Wyckoff/sítio | Representações irredutíveis |
|---|--------------------|---|
| P4/mnc (D_{4h}^6) | | |
| A | 4d / D_2' | $A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus 2E_g \oplus 2E_u$ |
| B' | 2a / C_{4h} | $A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus 2E_u$ |
| B'' | 2b / C_{4h} | $A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus 2E_u$ |
| O1 | 4e / C_4 | $A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus 2E_g \oplus 2E_u$ |
| O2 | 8h / C_s^h | $2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus 2A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u}$ $\oplus 2B_{2g} \oplus B_{2u} \oplus 2E_g \oplus 4E_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 4A_{2u} \oplus 11E_u$; $\Gamma_R = 3A_{1g} \oplus 3B_{1g} \oplus 2B_{2g} \oplus 6E_g$ $\Gamma_{ac} = A_{2u} \oplus E_u$; $\Gamma_s = 4A_{1u} \oplus 4A_{2g} \oplus 2B_{1u} \oplus B_{2u}$ | | |
| Pn$\bar{3}$ (T_h^2) | | |
| A1 | 2a / T | $F_g \oplus F_u$ |
| A2 | 6d / D_2 | $3F_g \oplus 3F_u$ |
| B' | 4b / S_6 | $A_u \oplus E_u \oplus 3F_u$ |
| B'' | 4c / S_6 | $A_u \oplus E_u \oplus 3F_u$ |
| O | 24h / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u \oplus 9F_g \oplus 9F_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 18F_u$; $\Gamma_R = 3A_g \oplus 3E_g \oplus 13F_g$; $\Gamma_{ac} = F_u$; $\Gamma_s = 5A_u \oplus 5E_u$ | | |
| C2/c (C_{2h}^6) | | |
| A1 | 4e / C_2 | $A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$ |
| A2 | 4e / C_2 | $A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$ |
| B' | 4c / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| B'' | 4d / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| O1 | 8f / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O2 | 8f / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O3 | 8f / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| $\Gamma_{ac} = A_u \oplus 2B_u$; $\Gamma_{iv} = 16A_u \oplus 17B_u$; $\Gamma_R = 11A_g \oplus 13B_g$ | | |
| P2$_1$/n(C_{2h}^5) | | |
| A | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| B' | 2a / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| B'' | 2b / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| O1 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O2 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O3 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| $\Gamma_{ac} = A_u \oplus 2B_u$; $\Gamma_{iv} = 17A_u \oplus 16B_u$; $\Gamma_R = 12A_g \oplus 12B_g$ | | |

Tabela 5: (continuação)

| Átomo | Sim. Wyckoff/sítio | Representações irreduzíveis |
|--|----------------------------------|--|
| P4₂/nnm (D_{4h}¹²) | | |
| A1 | 2a / D' _{2d} | A _{2u} ⊕ B _{2g} ⊕ E _g ⊕ E _u |
| A2 | 2b / D' _{2d} | A _{2u} ⊕ B _{2g} ⊕ E _g ⊕ E _u |
| A3 | 4c / D ₂ | A _{2g} ⊕ A _{2u} ⊕ B _{2g} ⊕ B _{2u} ⊕ 2E _g ⊕ 2E _u |
| B' | 4f / C' _{2h} | A _{1u} ⊕ 2A _{2u} ⊕ 2B _{1u} ⊕ B _{2u} ⊕ 3E _u |
| B'' | 4e / C' _{2h} | A _{1u} ⊕ 2A _{2u} ⊕ 2B _{1u} ⊕ B _{2u} ⊕ 3E _u |
| O1 | 8m / C _s ^d | 2A _{1g} ⊕ A _{1u} ⊕ A _{2g} ⊕ 2A _{2u} ⊕ B _{1g} ⊕ 2B _{1u} ⊕ 2B _{2g} ⊕ B _{2u} ⊕ 3E _g ⊕ 3E _u |
| O2 | 16n / C ₁ | 3A _{1g} ⊕ 3A _{1u} ⊕ 3A _{2g} ⊕ 3A _{2u} ⊕ 3B _{1g} ⊕ 3B _{1u} ⊕ 3B _{2g} ⊕ 3B _{2u} ⊕ 6E _g ⊕ 6E _u |
| Γ_{iv} = 11A_{2u} ⊕ 18E_u; Γ_R = 5A_{1g} ⊕ 4B_{1g} ⊕ 8B_{2g} ⊕ 13E_g Γ_{ac} = A_{2u} ⊕ E_u; Γ_s = 6A_{1u} ⊕ 5A_{2g} ⊕ 9B_{1u} ⊕ 7B_{2u} | | |
| P4₂/n (C_{4h}⁴) | | |
| A1 | 2a / S ₄ | A _u ⊕ B _g ⊕ E _g ⊕ E _u |
| A2 | 2b / S ₄ | A _u ⊕ B _g ⊕ E _g ⊕ E _u |
| A3 | 4e / C ₂ | A _g ⊕ A _u ⊕ B _g ⊕ B _u ⊕ 2E _g ⊕ 2E _u |
| B' | 4c / C _i | 3A _u ⊕ 3B _u ⊕ 3E _u |
| B'' | 4d / C _i | 3A _u ⊕ 3B _u ⊕ 3E _u |
| O1 | 8g / C ₁ | 3A _g ⊕ 3A _u ⊕ 3B _g ⊕ 3B _u ⊕ 3E _g ⊕ 3E _u |
| O2 | 8g / C ₁ | 3A _g ⊕ 3A _u ⊕ 3B _g ⊕ 3B _u ⊕ 3E _g ⊕ 3E _u |
| O3 | 8g / C ₁ | 3A _g ⊕ 3A _u ⊕ 3B _g ⊕ 3B _u ⊕ 3E _g ⊕ 3E _u |
| Γ_{iv} = 17A_u ⊕ 18E_u; Γ_R = 10A_g ⊕ 12B_g ⊕ 13E_g; Γ_{ac} = A_u ⊕ E_u; Γ_s = 16B_u | | |
| Pnnn (D_{2h}²) | | |
| A1 | 2a / D ₂ | B _{1g} ⊕ B _{1u} ⊕ B _{2g} ⊕ B _{2u} ⊕ B _{3g} ⊕ B _{3u} |
| A2 | 2b / D ₂ | B _{1g} ⊕ B _{1u} ⊕ B _{2g} ⊕ B _{2u} ⊕ B _{3g} ⊕ B _{3u} |
| A3 | 2c / D ₂ | B _{1g} ⊕ B _{1u} ⊕ B _{2g} ⊕ B _{2u} ⊕ B _{3g} ⊕ B _{3u} |
| A4 | 2d / D ₂ | B _{1g} ⊕ B _{1u} ⊕ B _{2g} ⊕ B _{2u} ⊕ B _{3g} ⊕ B _{3u} |
| B' | 4f / C _i | 3A _u ⊕ 3B _{1u} ⊕ 3B _{2u} ⊕ 3B _{3u} |
| B'' | 4e / C _i | 3A _u ⊕ 3B _{1u} ⊕ 3B _{2u} ⊕ 3B _{3u} |
| O1 | 8m / C ₁ | 3A _g ⊕ 3A _u ⊕ 3B _{1g} ⊕ 3B _{1u} ⊕ 3B _{2g} ⊕ 3B _{2u} ⊕ 3B _{3g} ⊕ 3B _{3u} |
| O2 | 8m / C ₁ | 3A _g ⊕ 3A _u ⊕ 3B _{1g} ⊕ 3B _{1u} ⊕ 3B _{2g} ⊕ 3B _{2u} ⊕ 3B _{3g} ⊕ 3B _{3u} |
| O3 | 8m / C ₁ | 3A _g ⊕ 3A _u ⊕ 3B _{1g} ⊕ 3B _{1u} ⊕ 3B _{2g} ⊕ 3B _{2u} ⊕ 3B _{3g} ⊕ 3B _{3u} |
| Γ_{iv} = 18B_{1u} ⊕ 18B_{2u} ⊕ 18B_{3u}; Γ_R = 9A_g ⊕ 13B_{1g} ⊕ 13B_{2g} ⊕ 13B_{3g} Γ_{ac} = B_{1u} ⊕ B_{2u} ⊕ B_{3u}; Γ_s = 15A_u | | |
| <i>iv</i> = infravermelho; <i>R</i> = Raman; <i>ac</i> = acústico; <i>s</i> = silencioso | | |

Como sabemos, as espectroscopias Raman e infravermelho fornecem o espectro de fônons óticos dos cristais. Contudo, estas técnicas são geralmente complementares, e no

caso das estruturas polares alguns fônons poderiam ser observados por ambos os métodos. No entanto, elas podem fornecer individualmente os mesmos modos dos fônons. É importante notar que todas as doze estruturas referidas são centrossimétricas e, portanto, não polares. Na presença de um centro de inversão, o princípio de exclusão mútua exige os modos vibracionais ativos Raman não sejam infravermelho ativos, e vice versa. Devido a isto só as representações irreduzíveis pares com relação ao centro de inversão (g, gerade) podem ser Raman ativas e as ímpares (u, ungerade) ativas no infravermelho. Para ilustrar, tomaremos como exemplo o grupo espacial $Fm\bar{3}m$, onde a distribuição total dos modos de vibrações em termos das representações irreduzíveis do grupo fator O_h é $A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 5F_{1u} \oplus 2F_{2g} \oplus F_{2u}$. Deste total, os modos tipo A_{1g} , E_g e F_{2g} são Raman ativos enquanto que dos 5 modos que transformam como as translações da rede (F_{1u}), quatro são ativos na espectroscopia no infravermelho e um corresponde aos modos acústicos triplamente degenerados. Por outro lado, os modos restantes F_{1g} e F_{2u} são inativos na espectroscopia vibracional, sendo referidos como modos silenciosos. Os demais 11 grupos espaciais das perovskitas duplas de ordem 1:1 obedecem às mesmas regras supracitadas.

Apesar de ser possível classificar os modos vibracionais em termos das representações irreduzíveis do grupo fator de cada uma das doze estruturas ordenadas 1:1, em muitos casos, inclusive neste trabalho, as amostras são obtidas na forma cerâmica e/ou policristalina. Devido a isto não é possível utilizar as regras de seleção das representações irreduzíveis, e, através do uso de luz polarizada, obter uma classificação precisa dos modos vibracionais. Uma alternativa para extrair maiores informações do espectro vibracional está na análise dos modos internos dos grupos moleculares presentes na estrutura cristalina. Em geral as energias típicas destes modos de vibração são bem estabelecidas (132). Primeiramente, através deste método devemos saber qual a coordenação de todos os átomos na cela unitária. Como já foi discutido no **Capítulo 1**, nas estruturas da família das perovskitas duplas de ordem 1:1, os cátions B' e B'' possuem coordenação octaedral enquanto que os cátions A possuem coordenação cubo-octaedral. Ainda assim, isto não é suficiente para fazermos uma discussão completa do espectro vibracional da perovskita dupla. De acordo com a Ref. (132) os espectros Raman e infravermelho de

muitos óxidos de perovskitas duplas ordenadas com $A^{II} = \text{Sr}, \text{Ba}$ e Pb ; $B^{III} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$ e Ca e $B^{VI} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Te}$ e U , foram medidos. Todos estes compostos possuem grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Nestas perovskitas, ambos os espectros Raman e infravermelho são caracterizados por quatro bandas bem definidas. Estes autores associaram as bandas de altos números de onda ($k > 350 \text{ cm}^{-1}$) em ambos os espectros Raman e infravermelho às vibrações quase isoladas dos íons de oxigênio nos octaedros $B^{VI}O_6$, enquanto que os modos de baixo número de onda foram classificados como modos translacionais (externos). Esta classificação tem como base o fato de que as ligações do tipo $B'' - O$ são mais fortes que as ligações $B' - O$. Assim, podemos pensar na estrutura como sendo composta de uma rede de octaedros quase isolados $B^{VI}O_6$ mais duas sub-redes de cátions A e B. Esta hipótese será decisiva, na explicação das contribuições dos movimentos octaedrais na parte de altos números de ondas. É com base nisto que toda a discussão do espectro vibracional das perovskitas duplas de ordem 1:1 será feita. A **Figura 40** mostra a seqüência dos números de ondas dos modos de estiramentos ν_1, ν_2 e ν_3 , dos modos de deformações angulares ν_4 e ν_5 e dos modos da rede $T^1(F_{1u}), T^2(F_{1u})$ e $T(F_{2g})$. As energias dos modos foram obtidos das Refs. (132–134).

No entanto, devemos saber quantos e quais os tipos de modos internos que são permitidos num octaedro livre para depois realizar cálculos de teoria de grupo baseado numa redução de simetria do octaedro dentro da cela unitária correlacionando com a estrutura cristalina das perovskitas duplas ordenadas. Os cálculos das vibrações de uma molécula tipo XY_6 são apresentados no **Apêndice B**. Também neste apêndice é apresentada uma notação opcional, que será de grande utilidade para nossa discussão futura dos espectros vibracionais de perovskitas duplas ordenadas, que é a dos ν_i . Este método permite fazer vários diagramas de correlação correspondentes a cada uma das doze estruturas referidas. A **Equação B.11** mostra a distribuição total dos graus de liberdade da molécula livre em termos das representações irreduzíveis do grupo pontual O_h , a saber, $\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 3F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u}$, onde os três graus de liberdade de uma representação F_{1u} (**Equação B.12**) e os da F_{1g} (**Equação B.13**) correspondem, respectivamente, às translações e às rotações do grupo molecular. As-

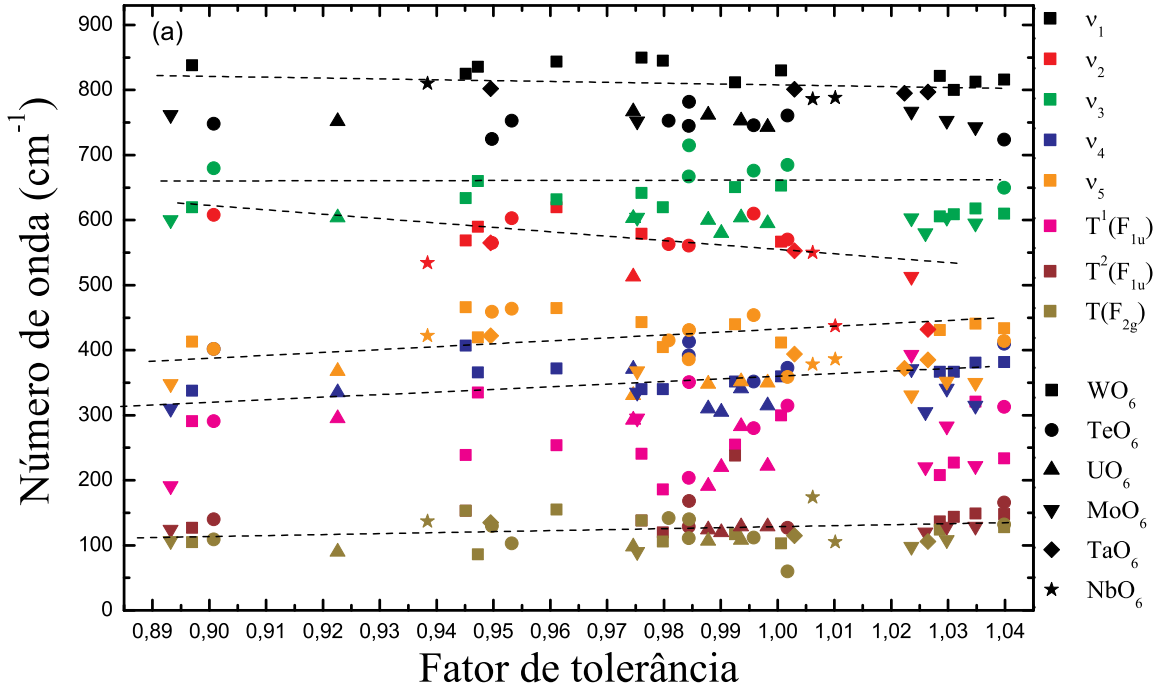


Figura 40: Seqüência dos números de ondas dos modos vibracionais (ν_1, \dots, ν_5) dos octaedros (WO_6 , TeO_6 , UO_6 , MoO_6 , TaO_6 e NbO_6) e das translações da rede ($T^1(F_{1u})$, $T^2(F_{1u})$ e $T(F_{2g})$) de várias perovskitas duplas ordenadas como função do fator de tolerância.

sim os graus de liberdade vibracionais (**Equação B.14**) pertencem às representações $\Gamma_v = A_{1g}(\nu_1) \oplus E_g(\nu_2) \oplus 2F_{1u}(\nu_3, \nu_4) \oplus F_{2g}(\nu_5) \oplus F_{2u}(\nu_6)$.

Quando um octaedro é colocado numa estrutura cristalina, o campo cristalino interage com este causando-lhe deformações que podem reduzir sua simetria. Daí, a idéia é fazer a correlação entre a simetria do octaedro livre, sua simetria no cristal e a simetria da cela unitária. As **Tabelas 6-11** mostram os diagramas de correlação dos modos internos dos octaedros nas doze estruturas das perovskitas duplas de ordem 1:1. Com o auxílio das tabelas encontradas na Ref.(131) podemos identificar os modos que possuem atividade no infravermelho como aqueles que transformam como as componentes de um tensor de primeira ordem, os quais são representados pelos símbolos T_x , T_y e T_z , e estão associados às translações ao longo dos eixos principais x , y e z , respectivamente. Do total de modos que transformam de acordo a esta regra de seleção, um de cada T deve ser subtraído como referência aos modos acústicos que são as translações rígidas da cela unitária nas três direções cristalográficas. Os modos Raman ativos são aqueles que transformam como as componentes de um tensor de segunda ordem, e são simbolizados, por exemplo, α_{xx} ,

corresponde à componente xx do tensor polarizabilidade. Observe que todas as estruturas são centrossimétricas e os octaedros são colocados em sítios também centrossimétricos. Este fato faz com que a paridade do modo vibracional relativo ao centro de inversão seja mantido através das diferentes estruturas cristalinas. Assim, devido ao princípio de exclusão mútua, os modos derivados daqueles ativos Raman na estrutura cúbica não serão observados através da espectroscopia no infravermelho e vice-versa. Além disso, há os modos chamados silenciosos que são inativos nos espectros Raman ou IR que poderão ser ativados pela redução da simetria da cela unitária, como é o caso da estrutura cúbica na qual os modos $L(F_{1g})$ e $\nu_6(F_{2u})$ são silenciosos na estrutura $Fm\bar{3}m$ mas poderão ser observados via a redução desta simetria.

O número de modos internos do octaedro observáveis pelas espectroscopias Raman e infravermelho pode variar dependendo do seu sítio cristalino e da própria simetria da cela unitária. A **Tabela 12** resume os modos internos e da rede em termos das representações irredutíveis de cada grupo espacial. Em geral, o modo ν_1 é o de maior energia e, em muitos casos, mais intenso. Nas estruturas $R\bar{3}$, $P4/mnc$, $I4/m$, $C2/m$ e $P\bar{1}$ de acordo com as previsões da teoria de grupos apresentadas aqui, este modo não aumenta em quantidade como acontece nas estruturas $Pn\bar{3}$, $C2/c$ e $P2_1/n$ (duplicando), em $P4_2/nm$ e $P4_2/n$ (triplicando) e em $Pnnn$ (quadruplicando). A **Figura 41** resume como ocorre o desdobramento dos modos internos octaedrais e da rede (T) ativos Raman e infravermelho dependendo da estrutura cristalina. A seqüência de grupos espaciais mostrada nesta figura foi escolhida levando em conta o aumento sistemático do número de modos $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_6$. Na mesma figura evidenciamos através das linhas pontilhadas os modos internos que não são ativos na espectroscopia vibracional.

Tabela 6: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $Fm\bar{3}m$ e $R\bar{3}$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S).

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

| <i>íon/sim. íon livre</i> | <i>sim. sítio</i> | <i>sim. cel. unit.</i> | <i>modos vibracionais – atividade</i> |
|----------------------------|-----------------------|------------------------|--|
| $A/-$ | $cC_3(2)$ | S_6 | |
| | $(T_z)A$ | A_g | $\longrightarrow 4A_g(T, L, \nu_1, \nu_5) - R$ |
| | $(T_x; T_y)E$ | A_u | $\longrightarrow 6A_u(2T, \nu_3, \nu_4, \nu_6, ac) - IR$ |
| $B'/-$ | $aS_6(1)$ | E_g | $\longrightarrow 4E_g(T, L, \nu_2, \nu_5) - R$ |
| | $(T_z)A_u$ | E_u | $\longrightarrow 6E_u(2T, \nu_3, \nu_4, \nu_6, ac) - IR$ |
| | $(T_x; T_y)E_u$ | | |
| $B''O_6/O_h$ | $bS_6(1)$ | | |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | $\longrightarrow A_g$ | | |
| $(\nu_2)E_g$ | $\longrightarrow A_u$ | | |
| $(R)F_{1g}$ | $\longrightarrow E_g$ | | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | $\longrightarrow E_u$ | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | | | |

Tabela 7: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais I4/m e I2/m. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S).

| <i>íon/sim. íon livre</i> | <i>sim. sítio</i> | <i>sim. cel. unit.</i> | <i>modos vibracionais – atividade –</i> |
|----------------------------|-------------------|------------------------|---|
| $A/-$ | $dS_4(4)$ | C_{4h} | |
| | $(T_z)B$ | A_g | $\longrightarrow 3A_g(L, \nu_1, \nu_2) - R$ |
| | $(T_x; T_y)E$ | A_u | $\longrightarrow 5A_u(2T, \nu_3, \nu_4, ac) - IR$ |
| $B'/-$ | $aC_{4h}(2)$ | B_g | $\longrightarrow 3B_g(T, \nu_2, \nu_5) - R$ |
| | $(T_z)A_u$ | B_u | $\longrightarrow 1B_u(\nu_6) - S$ |
| | $(T_x; T_y)E_u$ | E_g | $\longrightarrow 3E_g(T, L, \nu_5) - R$ |
| $B''O_6/O_h$ | $bC_{4h}(2)$ | E_u | $\longrightarrow 6E_u(2T, \nu_3, \nu_4, \nu_6, ac) - IR$ |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | A_g | | |
| $(\nu_2)E_g$ | A_u | | |
| $(R)F_{1g}$ | B_g | | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | B_u | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | E_g | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | E_u | | |
| <i>íon/sim. íon livre</i> | <i>sim. sítio</i> | <i>sim. cel. unit.</i> | <i>modos vibracionais – atividade –</i> |
| $A/-$ | $iC_S(4)$ | C_{2h} | |
| | $(T_x; T_y)A'$ | A_g | $\longrightarrow 7A_g(2T, L, \nu_1, 2\nu_2, \nu_5) - R$ |
| | $(T_z)A''$ | A_u | $\longrightarrow 7A_u(3T, \nu_3, \nu_4, \nu_6, ac) - IR$ |
| $B'/-$ | $aC_{2h}(2)$ | B_g | $\longrightarrow 5B_g(T, 2L, 2\nu_5) - R$ |
| | $(T_z)A_u$ | B_u | $\longrightarrow 11B_u(3T, 2\nu_3, 2\nu_4, 2\nu_6, 2ac) - IR$ |
| | $(T_x; T_y)B_u$ | | |
| $B''O_6/O_h$ | $dC_{2h}(2)$ | | |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | A_g | | |
| $(\nu_2)E_g$ | A_u | | |
| $(R)F_{1g}$ | B_g | | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | B_u | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | | | |

Tabela 8: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $P\bar{1}$ e $P4/mnc$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S).

| <i>íon/sim. íon livre</i> | <i>sim. sítio</i> | <i>sim. cel. unit.</i> | <i>modos vibracionais – atividade</i> |
|----------------------------|-------------------|------------------------|---|
| $A/-$ | $iC_1(4)$ | C_i | |
| | $(3T)A$ | A_g | $\longrightarrow 12A_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| $B'/-$ | $aS_6(2)$ | A_u | $\longrightarrow 18A_u(6T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, 3ac) - IR$ |
| | $(T_z)A_u$ | | |
| | $(T_x; T_y)E_u$ | | |
| $B''O_6/O_h$ | $gS_6(2)$ | | |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | A_g | | |
| $(\nu_2)E_g$ | A_u | | |
| $(R)F_{1g}$ | E_g | | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | E_u | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | | | |

| <i>íon/sim. íon livre</i> | <i>sim. sítio</i> | <i>sim. cel. unit.</i> | <i>modos vibracionais – atividade</i> |
|----------------------------|-------------------|------------------------|---|
| $A/-$ | $dD'_2(4)$ | D_{4h} | |
| | $(T_z)B_1$ | A_{1g} | $\longrightarrow 3A_{1g}(L, \nu_1, \nu_2) - R$ |
| | $(T_y)B_2$ | A_{1u} | $\longrightarrow 4A_{1u}(2T, \nu_3, \nu_4) - S$ |
| | $(T_x)B_3$ | A_{2g} | $\longrightarrow 4A_{2g}(T, L, \nu_1, \nu_2) - S$ |
| $B'/-$ | $aC_{4h}(2)$ | A_{2u} | $\longrightarrow 5A_{2u}(2T, \nu_3, \nu_4, ac) - IR$ |
| | $(T_z)A_u$ | B_{1g} | $\longrightarrow 3B_{1g}(T, \nu_2, \nu_5) - R$ |
| | $(T_x; T_y)E_u$ | B_{1u} | $\longrightarrow 2B_{1u}(T, \nu_6) - S$ |
| $B''O_6/O_h$ | $bC_{4h}(2)$ | B_{2g} | $\longrightarrow 2B_{2g}(\nu_2, \nu_5) - R$ |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | A_g | B_{2u} | $\longrightarrow B_{2u}(\nu_6) - S$ |
| $(\nu_2)E_g$ | A_u | E_g | $\longrightarrow 6E_g(2T, 2L, 2\nu_5) - R$ |
| $(R)F_{1g}$ | B_g | E_u | $\longrightarrow 12E_u(5T, 2\nu_3, 2\nu_4, 2\nu_6, ac.) - IR$ |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | B_u | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | E_g | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | E_u | | |

Tabela 9: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $Pn\bar{3}$ e $C2/c$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S).

| <i>ión/sim. íon livre</i> | <i>sim. sitio</i> | <i>sim. cel. unit.</i> | <i>modos vibracionais – atividade –</i> |
|----------------------------|-------------------|------------------------|---|
| $A1/-$ | $aT(2)$ | \mathbf{T}_h | |
| | $(T)F$ | A_g | $\longrightarrow 3A_g(L, \nu_1, \nu_5) - R$ |
| $A2/-$ | $dD_2(6)$ | A_u | $\longrightarrow 5A_u(2T, \nu_3, \nu_4, \nu_6) - S$ |
| | $(T_z)B_1$ | E_g | $\longrightarrow 3E_g(L, \nu_2, \nu_5) - R$ |
| | $(T_y)B_2$ | E_u | $\longrightarrow 5E_u(2T, \nu_3, \nu_4, \nu_6) - S$ |
| | $(T_x)B_3$ | F_g | $\longrightarrow 13F_g(4T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| $B' /-$ | $bS_6(4)$ | F_u | $\longrightarrow 19F_u(9T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, ac) - IR$ |
| | $(T_z)A_u$ | | |
| | $(T_x; T_y)E_u$ | | |
| $B'' O_6/O_h$ | $cS_6(4)$ | | |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | A_g | | |
| $(\nu_2)E_g$ | A_u | | |
| $(R)F_{1g}$ | E_g | | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | E_u | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | | | |
| <i>ión/sim. íon livre</i> | <i>sim. sitio</i> | <i>sim. cel. unit.</i> | <i>modos vibracionais – atividade</i> |
| $A1, A2/-$ | $eC_2(4)$ | \mathbf{C}_{2h} | |
| | $(T_z)2A$ | A_g | $\longrightarrow 11A_g(2T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| | $(T_x; T_y)2B$ | A_u | $\longrightarrow 17A_u(7T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, ac) - IR$ |
| $B' /-$ | $cC_i(4)$ | B_g | $\longrightarrow 13B_g(4T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| | $(3T)A_u$ | B_u | $\longrightarrow 19B_u(8T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, 2ac) - IR$ |
| $B'' O_6/O_h$ | $dC_i(4)$ | | |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | A_g | | |
| $(\nu_2)E_g$ | A_u | | |
| $(R)F_{1g}$ | | | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | | | |

Tabela 10: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $P2_1/n$ e $P4_2/nmm$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S).

| <i>íon/sim. íon livre</i> | <i>sim. sítio</i> | <i>sim. cel. unit.</i> | <i>modos vibracionais – atividade</i> |
|----------------------------|-------------------|------------------------|---|
| $A/-$ | $eC_1(4)$ | C_{2h} | |
| | $(3T)A$ | A_g | $\rightarrow 12A_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| $B'/-$ | $aC_i(2)$ | A_u | $\rightarrow 18A_u(8T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, ac) - IR$ |
| | $(3T)A_u$ | B_g | $\rightarrow 12B_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| $B''O_6/O_h$ | $bC_i(2)$ | B_u | $\rightarrow 18B_u(7T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, 2ac) - IR$ |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | | A_g | |
| $(\nu_2)E_g$ | | A_u | |
| $(R)F_{1g}$ | | | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | | | |

| <i>íon/sim. íon livre</i> | <i>sim. sítio</i> | <i>sim. cel. unit.</i> | <i>modos vibracionais – atividade</i> |
|----------------------------|-------------------|------------------------|--|
| $A1, A2/-$ | $(a+b)D'_{2d}(2)$ | D_{4h} | |
| | $(T_z)2B_2$ | A_{1g} | $\rightarrow 5A_{1g}(L, \nu_1, \nu_2, 2\nu_5) - R$ |
| | $(T_x; T_y)2E$ | A_{1u} | $\rightarrow 6A_{1u}(2T, \nu_3, \nu_4, 2\nu_6) - S$ |
| $A3/-$ | $cD_2(4)$ | A_{2g} | $\rightarrow 5A_{2g}(T, 2L, \nu_2, \nu_5) - S$ |
| | $(T_z)B_1$ | A_{2u} | $\rightarrow 12A_{2u}(6T, 2\nu_3, 2\nu_4, \nu_6, ac) - IR$ |
| | $(T_y)B_2$ | B_{1g} | $\rightarrow 4B_{1g}(2L, \nu_2, \nu_5) - R$ |
| | $(T_x)B_3$ | B_{1u} | $\rightarrow 9B_{1u}(4T, 2\nu_3, 2\nu_4, \nu_6) - S$ |
| $B'/-$ | $fC'_{2h}(4)$ | B_{2g} | $\rightarrow 8B_{2g}(3T, L, \nu_1, \nu_2, 2\nu_5) - R$ |
| | $(T_z)A_u$ | B_{2u} | $\rightarrow 7B_{2u}(3T, \nu_3, \nu_4, 2\nu_6) - S$ |
| | $(T_x; T_y)B_u$ | E_g | $\rightarrow 13E_g(4T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| $B''O_6/O_h$ | $eC'_{2h}(4)$ | E_u | $\rightarrow 19E_u(9T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, ac.) - IR$ |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | | A_g | |
| $(\nu_2)E_g$ | | A_u | |
| $(R)F_{1g}$ | | B_g | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | | B_u | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | | | |

Tabela 11: Tabela de correlação para $A_2B'B''O_6$ com grupos espaciais $P4_2/n$ e $Pnnn$. Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S).

| $\text{íon/sim. íon livre}$ | sim. sítio | sim. cel. unit. | $\text{modos vibracionais} - \text{atividade}$ |
|-----------------------------|---------------------|--------------------------|--|
| $A1, A2/-$ | $(a+b)S_4(2)$ | C_{4h} | |
| | $(T_z)2B$ | A_g | $\longrightarrow 10A_g(3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| | $(T_x; T_y)2E$ | A_u | $\longrightarrow 18A_u(8T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, ac) - IR$ |
| $A3/-$ | $eC_2(4)$ | B_g | $\longrightarrow 12B_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| | $(T_z)A$ | B_u | $\longrightarrow 16B_u(7T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6) - S$ |
| | $(T_x; T_y)B$ | E_g | $\longrightarrow 13E_g(4T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| $B' /-$ | $cC_i(4)$ | E_u | $\longrightarrow 19E_u(9T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, ac) - IR$ |
| | $(3T)A_u$ | | |
| $B'' O_6/O_h$ | $dC_i(4)$ | | |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | A_g | | |
| $(\nu_2)E_g$ | A_u | | |
| $(R)F_{1g}$ | | | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | | | |

| $\text{íon/sim. íon livre}$ | sim. sítio | sim. cel. unit. | $\text{modos vibracionais} - \text{atividade}$ |
|-----------------------------|---------------------|--------------------------|---|
| $A1, A2, A3, A4/-$ | $(a+b+c+d)D_2(2)$ | D_{2h} | |
| | $(T_z)4B_1$ | A_g | $\longrightarrow 9A_g(3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| | $(T_y)4B_2$ | A_u | $\longrightarrow 15A_u(6T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6) - S$ |
| | $(T_x)4B_3$ | B_{1g} | $\longrightarrow 13B_{1g}(4T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| $B' /-$ | $fC_i(4)$ | B_{1u} | $\longrightarrow 19B_{1u}(9T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, ac) - IR$ |
| | $(3T)A_u$ | B_{2g} | $\longrightarrow 13B_{2g}(4T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| $B'' O_6/O_h$ | $eC_i(4)$ | B_{2u} | $\longrightarrow 19B_{2u}(9T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, ac) - IR$ |
| $(\nu_1)A_{1g}$ | A_g | B_{3g} | $\longrightarrow 13B_{3g}(4T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_5) - R$ |
| $(\nu_2)E_g$ | A_u | B_{3u} | $\longrightarrow 19B_{3u}(9T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6, ac) - IR$ |
| $(R)F_{1g}$ | | | |
| $(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$ | | | |
| $(\nu_5)F_{2g}$ | | | |
| $(\nu_6)F_{2u}$ | | | |

Tabela 12: Distribuição dos graus de liberdade (Γ) das perovskitas duplas de ordem 1:1 em termos dos modos translacionais T , libracionais (L) e internos (ν_{1-6}) do octaedro $B''O_6$ em termos das representações irreduzíveis dos grupo fatores dos grupos espaciais. Esta seqüência foi escolhida a fim de mostrar o aumento sistemático do número de modos vibracionais

| Grupos espaciais | Distribuição dos graus de liberdade |
|------------------|---|
| $Fm\bar{3}m$ | $3T(F_{2g} + 2F_{1u}) + L(F_{1g}) + \nu_1(A_{1g}) + \nu_2(E_g) + \nu_3(F_{1u}) + \nu_4(F_{1u}) + \nu_5(F_{2g}) + \nu_6(F_{2u})$ |
| $R\bar{3}$ | $6T(A_g + 2A_u + E_g + 2E_u) + 2L(A_g + E_g) + \nu_1(A_g) + \nu_2(E_g) + 2\nu_3(A_u + E_u) + 2\nu_4(A_u + E_u) + 2\nu_5(A_g + E_g) + 2\nu_6(A_u + E_u)$ |
| $I4/m$ | $6T(2A_u + B_g + E_g + 2E_u) + 2L(A_g + E_g) + \nu_1(A_g) + \nu_2(A_g + B_g) + 2\nu_3(A_u + E_u) + 2\nu_4(A_u + E_u) + 2\nu_5(B_g + E_g) + 2\nu_6(B_u + E_u)$ |
| $C2/m$ | $9T(2A_g + 3A_u + B_g + 3B_u) + 3L(A_g + 2B_g) + \nu_1(A_g) + \nu_2(2A_g) + 3\nu_3(A_u + 2B_u) + 3\nu_4(A_u + 2B_u) + 3\nu_5(A_g + 2B_g) + 3\nu_6(A_u + 2B_u)$ |
| $P\bar{1}$ | $9T(3A_g + 6A_u) + 3L(3A_g) + \nu_1(A_g) + 2\nu_2(2A_g) + 3\nu_3(3A_u) + 3\nu_4(3A_u) + 3\nu_5(3A_g) + 3\nu_6(3A_u)$ |
| $P4/mnc$ | $14T(2A_{1u} + A_{2g} + 2A_{2u} + B_{1g} + B_{1u} + 2E_g + 5E_u) + 4L(A_{1g} + A_{2g} + 2E_g) + 2\nu_1(A_{1g} + A_{2g}) + 4\nu_2(A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}) + 4\nu_3(A_{1u} + A_{2u} + 2E_u) + 4\nu_4(A_{1u} + A_{2u} + 2E_u) + 4\nu_5(B_{1g} + B_{2g} + 2E_g) + 4\nu_6(B_{1u} + B_{2u} + 2E_u)$ |
| $Pn\bar{3}$ | $17T(2A_u + 2E_u + 4F_g + 9F_u) + 5L(A_g + E_g + 3F_g) + 2\nu_1(A_g + F_g) + 3\nu_2(E_g + 2F_g) + 5\nu_3(A_u + E_u + 3F_u) + 5\nu_4(A_u + E_u + 3F_u) + 5\nu_5(A_g + E_g + 3F_g) + 5\nu_6(A_u + E_u + 3F_u)$ |
| $C2/c$ | $21T(2A_g + 7A_u + 4B_g + 8B_u) + 6L(3A_g + 3B_g) + 2\nu_1(A_g + B_g) + 4\nu_2(2A_g + 2B_g) + 6\nu_3(3A_u + 3B_u) + 6\nu_4(3A_u + 3B_u) + 6\nu_5(3A_g + 3B_g) + 6\nu_6(3A_u + 3B_u)$ |
| $P2_1/n$ | $21T(3A_g + 8A_u + 3B_g + 7B_u) + 6L(3A_g + 3B_g) + 2\nu_1(A_g + B_g) + 4\nu_2(2A_g + 2B_g) + 6\nu_3(3A_u + 3B_u) + 6\nu_4(3A_u + 3B_u) + 6\nu_5(3A_g + 3B_g) + 6\nu_6(3A_u + 3B_u)$ |
| $P4_2/mnm$ | $32T(2A_{1u} + A_{2g} + 6A_{2u} + 4B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 4E_g + 9E_u) + 9L(A_{1g} + 2A_{2g} + 2B_{1g} + B_{2g} + 3E_g) + 3\nu_1(A_{1g} + B_{2g} + E_g) + 6\nu_2(A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g) + 9\nu_3(A_{1u} + 2A_{2u} + 2B_{1u} + B_{2u} + 3E_u) + 9\nu_4(A_{1u} + 2A_{2u} + 2B_{1u} + B_{2u} + 3E_u) + 9\nu_5(2A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + 2B_{2g} + 3E_g) + 9\nu_6(2A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_u)$ |
| $P4_2/n$ | $32T(A_g + 8A_u + 3B_g + 7B_u + 4E_g + 9E_u) + 9L(3A_g + 3B_g + 3E_g) + 3\nu_1(A_g + B_g + E_g) + 6\nu_2(2A_g + 2B_g + 2E_g) + 9\nu_3(3A_u + 3B_u + 3E_u) + 9\nu_4(3A_u + 3B_u + 3E_u) + 9\nu_5(3A_g + 3B_g + 3E_g) + 9\nu_6(3A_u + 3B_u + 3E_u)$ |
| $Pnmm$ | $45T(6A_u + 4B_{1g} + 9B_{1u} + 4B_{2g} + 9B_{2u} + 4B_{3g} + 9B_{3u}) + 12L(3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}) + 4\nu_1(A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g}) + 8\nu_2(2A_g + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{3g}) + 12\nu_3(3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}) + 12\nu_4(3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}) + 12\nu_5(3A_g + 3B_{1g} + 3B_{2g} + 3B_{3g}) + 12\nu_6(3A_u + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u})$ |

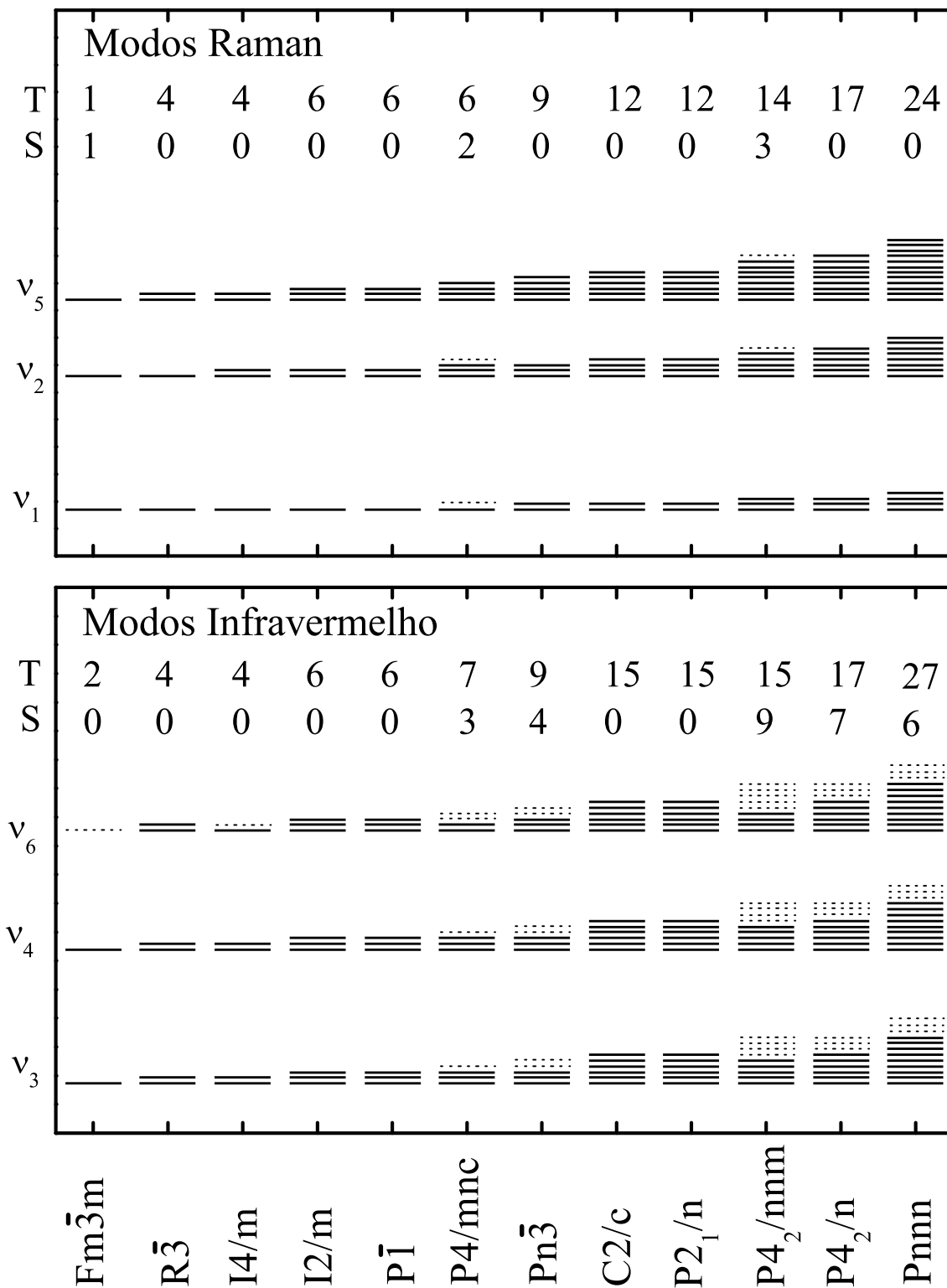


Figura 41: Diagrama mostrando o desdobramento dos modos internos (ν_i), externos (T) e silenciosos (S) nas doze estruturas cristalinas das perovskitas duplas de ordem 1:1. As linhas pontilhadas representam os modos internos que são silenciosos na espectroscopia vibracional.

5 *Espectro vibracional das perovskitas duplas de ordem 1:1*

5.1 Estrutura cúbica ordenada $Fm\bar{3}m$

Para entendermos melhor o espectro vibracional das perovskitas duplas de ordem 1:1 vamos tomar como base o espectro de fônons da estrutura $Fm\bar{3}m$. De acordo com a teoria de grupos apresentadas no **Capítulo 4**, são permitidos apenas quatro fônons no espectro Raman. Baldinozzi *et al.*, (135, 136) observaram exatamente quatro bandas nos espectros Raman dos compostos cúbicos ordenados Pb_2MgWO_6 (PMW) e Pb_2MgTeO_6 (PMT) (reproduzidos a partir da **Figura 42**). Com relação às intensidades das bandas nestes dois compostos, aquela localizada em torno de 60 cm^{-1} é a banda mais intensa e a de 570 cm^{-1} é a mais fraca do espectro. É importante destacar também que a banda fraca é ausente ou de muito baixa intensidade nos espectros de muitos outros compostos tais como alguns molibdatos, teluretos, tungstatos, e uranatos (132). Em termos dos modos internos e externos, vistos no **Capítulo 4**, estas bandas são classificadas como os modos $T(60\text{ cm}^{-1})$, $\nu_5(370\text{ cm}^{-1})$, $\nu_2(570\text{ cm}^{-1})$ e $\nu_1(800\text{ cm}^{-1})$.

Num estudo recente, Caracas e Gonze (137) estudaram as propriedades dinâmicas do PMT através de cálculos de primeiros princípios e obtiveram as várias constantes de forças inter-atômicas para este composto. Eles calcularam que a constante de força que envolve as ligações Te - O é aproximadamente cinco vezes maior que a que envolve as ligações

Mg - O e doze vezes maior que aquelas que envolvem as ligações Pb - O. Este é mais um indício de que podemos discutir com boa aproximação a parte de altos números de ondas do espectro vibracional de uma perovsqita de ordem 1:1 baseados nas vibrações isoladas de um octaedro $B^{VI}O_6$. Os modos ν'_i s foram relacionados somente aos modos vibracionais do octaedro com cátion de maior valência, por exemplo, ν_1 é o modo de vibração cujas seis ligações $B'' - O$ sofrem variações em fase recebendo o nome de *modo de respiração simétrica do octaedro* $B''O_6$ ($B'' = Mo, Te, W, U...$). A **Figura 43** mostra as coordenadas de simetria para os modos de vibração da estrutura cristalina cúbica $Fm\bar{3}m$.

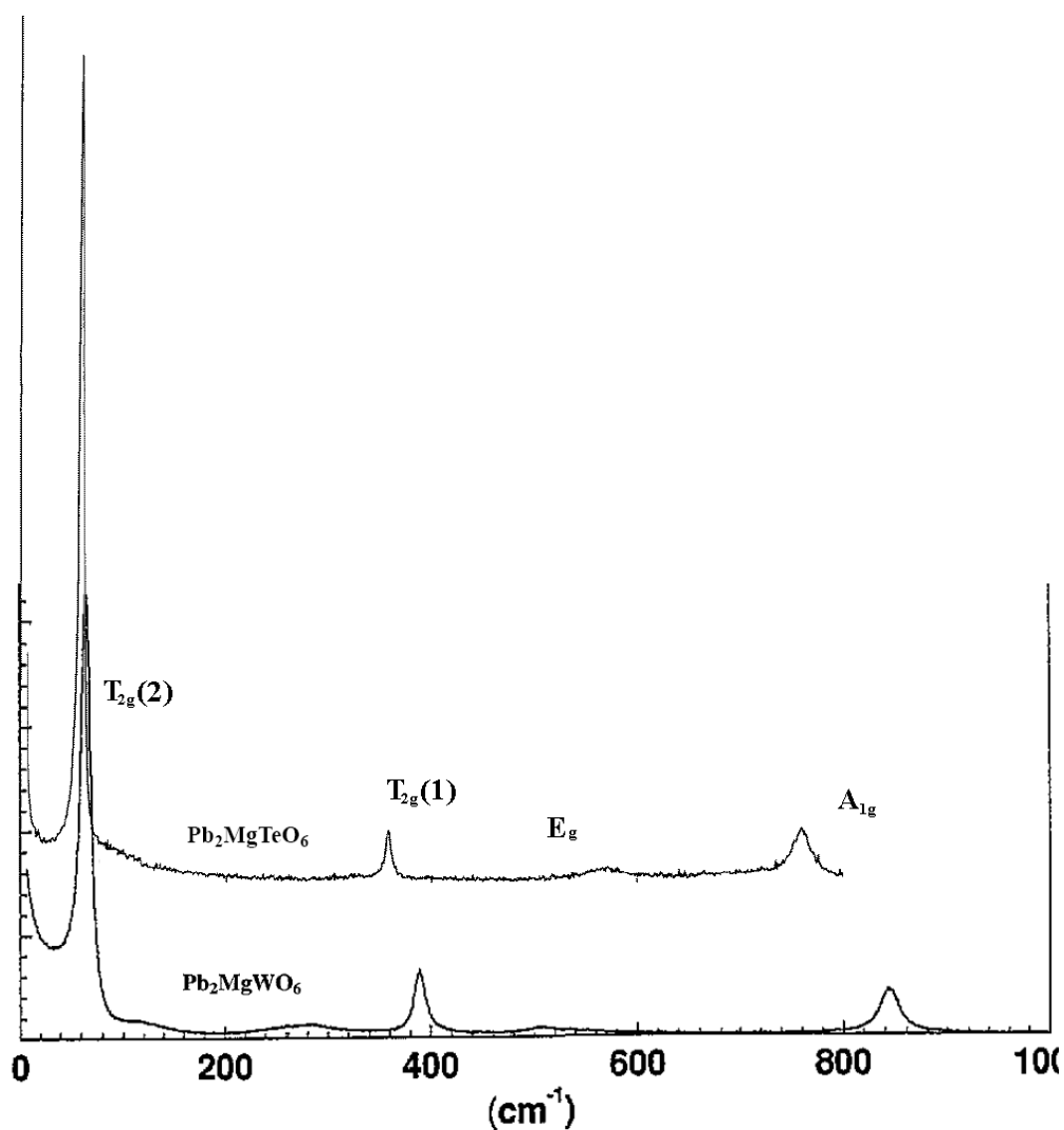


Figura 42: Espectros Raman do Pb_2MgTeO_6 (136) e Pb_2MgWO_6 (135).

Como sabemos, as onze estruturas restantes das perovsqitas ordenadas 1:1 são

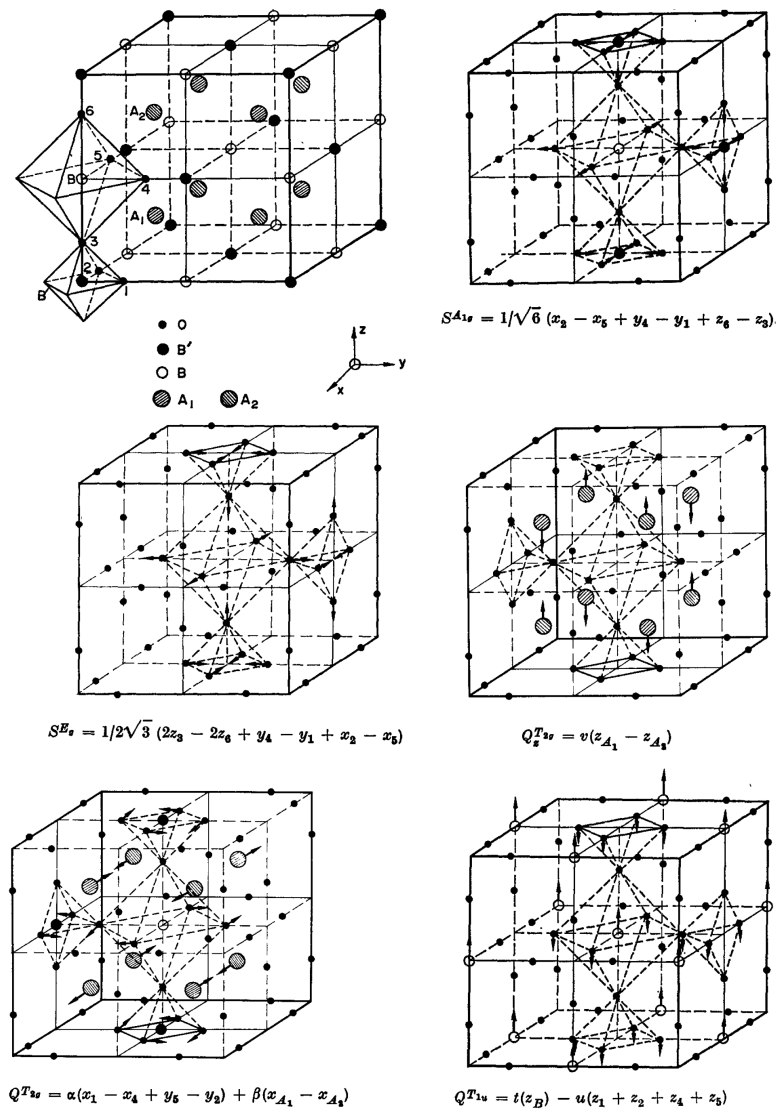


Figura 43: Coordenadas de simetria $S^{A_{1g}}$, S^{E_g} , $S^{T_{2g}}$ e $S^{T_{1u}}$, obtido da Ref. (132).

geradas a partir de um conjunto de giros dos octaedros da estrutura cúbica ordenada $Fm\bar{3}m$ mantendo ambos os octaedros $B'O_6$ e $B''O_6$ conectados. Além disso, elas mantêm relações de grupo-subgrupo bem definidas (40, 41, 101). Desta forma, a redução de simetria a partir da estrutura $Fm\bar{3}m$ pode conduzir a um aumento no número de bandas vibracionais como observado através das correlações de simetrias feitas no capítulo anterior. De imediato, observe através dos resultados apresentados na **Figura 41** que apesar das estruturas $Fm\bar{3}m$ a $P4/mnc$ possuírem o mesmo número de modos ν_1 a quantidade de modos externos sempre aumenta. Portanto, esta região do espectro pode ser uma boa opção para analisar as distorções da estrutura a fim de distingui-las através do espectro de fônons.

5.2 Perovskitas duplas $A_2CoB''O_6$, com $A = Ca$ e Sr e $B'' = W$ e Te

Apesar da grande variedade de estruturas perovskitas duplas de ordem 1:1, pouca informação foi publicada a respeito do espectro vibracional destes materiais. Neste capítulo iremos estudar os espectros Raman das perovskitas duplas $A_2CoB''^{6+}O_6$ ($A = Ca$ e Sr e $B''^{6+} = W$ e Te) (134). De acordo com a literatura os compostos em questão podem ser monoclinicos [Sr_2CoTeO_6 (SCTO), Ca_2CoTeO_6 (CCTO), Ca_2CoWO_6 (CCWO)] com grupo espacial $P2_1/n$ (C_{2h}^5) (60, 62) ou tetragonais [Sr_2CoWO_6 (SCWO)] com grupo espacial $I4/m$ (C_{4h}^5) (61, 65) com ambas as estruturas possuindo duas fórmulas moleculares por cela unitária ($Z = 2$). De acordo com a descrição de uma estrutura perovskita dupla, o cobalto corresponde ao cátion B' e os cátions hexavalentes (W e Te) ao cátion B'' , ou seja, estes ocupam posições octaédricas CoO_6 e $B''^{6+}O_6$ alternando ao longo das três direções cristalográficas.

De acordo com a **Tabela 5**, 24 fônons Raman ativos ($12A_g \oplus 12B_g$) devem ser observados para os compostos monoclinicos, enquanto que 9 fônons Raman ativos ($3A_g \oplus 3B_g \oplus 3E_g$) devem ser observados para a estrutura tetragonal. A **Figura 44** mostra, de baixo para cima, os espectros Raman não polarizados à temperatura ambiente dos compostos CCTO, SCTO, CCWO e SCWO, respectivamente. A escolha desta seqüência é para mostrar a diferença entre os números de ondas dos modos na região $\nu > 700$ cm^{-1} do espectro. Os números de ondas e as propostas de tipo de vibração dos modos observados estão mostrados na **Tabela 14**. Dos 24 fônons esperados para os compostos SCTO, CCWO e CCTO, observamos 11, 12 e 13, respectivamente, enquanto que 6 dos 9 fônons foram observados para o SCWO. Apesar do baixo número de bandas vibracionais observados, comparados com aqueles previstos pela teoria de grupos, todos os espectros apresentam um padrão de bandas típico da estrutura das perovskitas duplas de ordem 1:1. Como as amostras eram policristalinas, isto não nos permite classificar com precisão os fônons destes compostos em termos das representações irreduzíveis de seus respectivos grupos fatores, desde que para isso seriam necessárias medidas polarizadas. Então, pode-

Tabela 14: Número de onda Raman (em cm^{-1}) para os modos observados no CCTO, SCTO, CCWO e SCWO.

| $\nu(\text{CCTO})$ | $\nu(\text{SCTO})$ | $\nu(\text{CCWO})$ | $\nu(\text{SCWO})$ | Designação |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------|
| 129 | 142 | | 138 | T |
| 160 | 157 | 153 | | T |
| 168 | 163 | 169 | | T |
| 203 | | 191 | | L |
| | | 213 | | L |
| 243 | | | | L |
| 256 | | 252 | | L |
| 305 | 308 | 307 | 240 | L |
| 392 | 415 | 404 | | ν_5 |
| 425 | 422 | 423 | | ν_5 |
| 459 | | 446 | 443 | ν_5 |
| 479 | | 487 | | ν_5 |
| | 522 | | 533 | ν_2 |
| 565 | 563 | 569 | 579 | ν_2 |
| 725 | 753 | 825 | 850 | ν_1 |

mos analisar os modos vibracionais em termos das vibrações internas dos octaedros de oxigênio.

Considerando o grupo molecular $B^{VI}O_6$ como sendo o principal, a distribuição dos fônons ópticos vibracionais no centro da primeira zona de Brillouin em termos das vibrações internas do octaedro e das representações irredutíveis para as estruturas $Fm\bar{3}m$ e $I4/m$ são dadas na seguinte forma:

$$\Gamma(Fm\bar{3}m) = 3T(F_{2g} + 2F_{1u}) + L(F_{1g}) + \nu_1(A_{1g}) + \nu_2(E_g) + \nu_3(F_{1u}) + \nu_4(F_{1u}) + \nu_5(F_{2g}) + \nu_6(F_{2u}) \quad (5.1)$$

$$\Gamma(I4/m) = 6T(B_g + E_g + 2A_u + 2E_u) + 2L(A_g + E_g) + \nu_1(A_g) + 2\nu_2(A_g + B_g) + 2\nu_3(A_u + E_u) + 2\nu_4(A_u + E_u) + 2\nu_5(B_g + E_g) + \nu_6(E_u) \quad (5.2)$$

Num estudo teórico recente, Howard e Stokes (101), levando em conta as estruturas

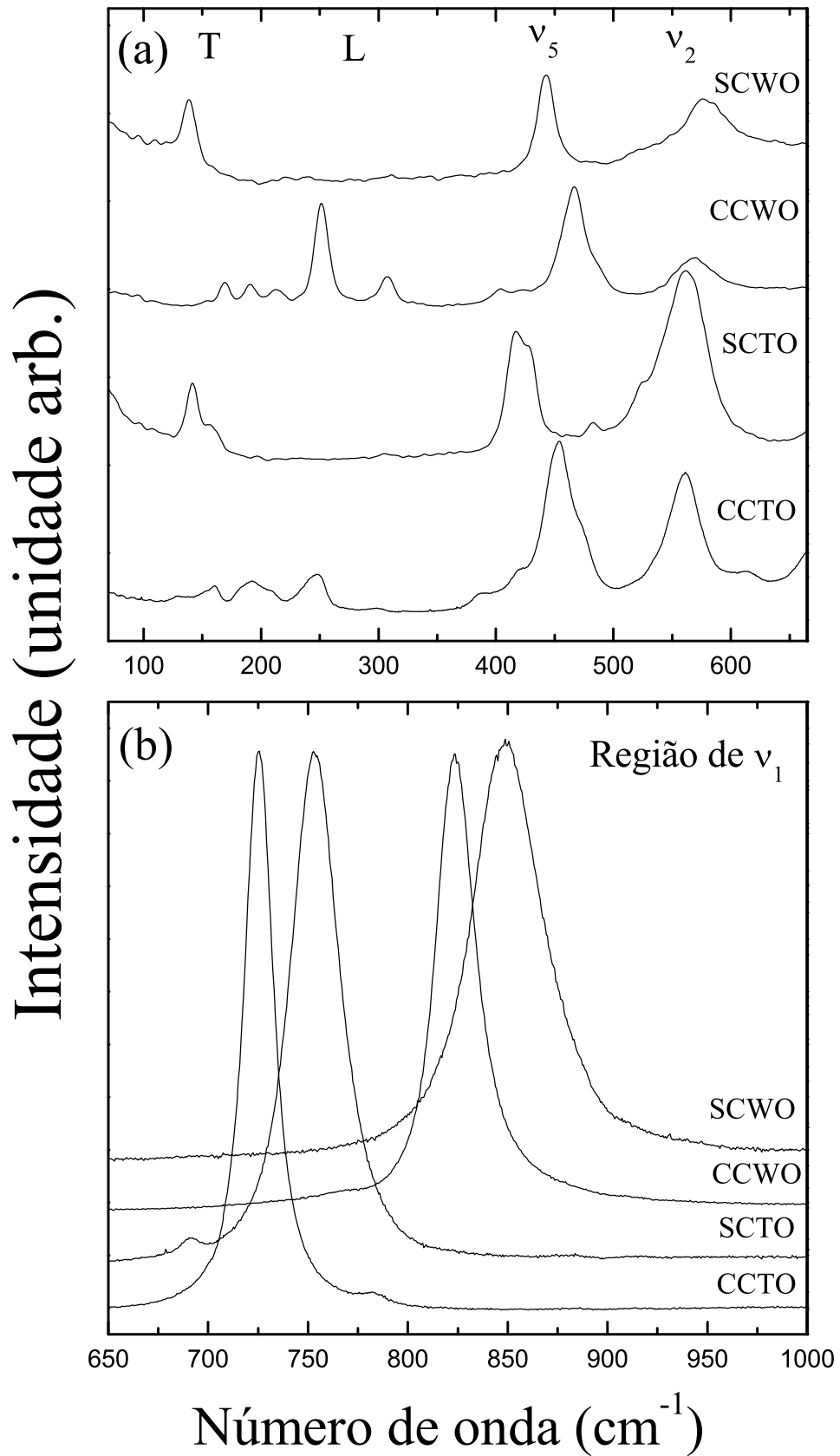


Figura 44: De baixo para cima: espectros Raman à temperatura ambiente do CCTO, SCTO, CCWO e SCWO nas regiões dos modos (a) externos (T e L), ν_5 , ν_2 e (b) ν_1

Tabela 15: Informações cristalográficas dos dados de difração de nêutrons em pó das perovskitas duplas A_2CoBO_6 .

| | CCTO ^[1] | SCTO ^[1] | CCWO ^[2] | SCWO ^[3] |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| a(Å) | 5,4569 | 5,6417 | 5,4248 | 5,5828 |
| b(Å) | 5,5904 | 5,6063 | 5,5796 | 5,5828 |
| c(Å) | 7,7399 | 7,9239 | 7,7134 | 7,9774 |
| β (°) | 90,239 | 90,117 | 90,245 | 90,000 |
| giro- δ (°) | 15 | 4,8 | 15 | 0 |
| V(Å ³) | 236,11 | 250,61 | 233,47 | 248,63 |
| $\langle A - O \rangle$ (Å) | 2,811 ^(a) | 2,821 ^(a) | 2,636 ^(a) | 2,793 ^(a) |
| | 2,789 ^(b) | 2,812 ^(b) | 2,555 ^(b) | 2,813 ^(b) |
| $\langle Co - O \rangle$ (Å) | 2,089 ^(a) | 2,055 ^(a) | 2,063 ^(a) | 2,082 ^(a) |
| | 2,121 ^(b) | 2,074 ^(b) | 2,109 ^(b) | 2,055 ^(b) |
| $\langle B - O \rangle$ (Å) | 1,920 ^(a) | 1,948 ^(a) | 1,927 ^(a) | 1,906 ^(a) |
| | 1,924 ^(b) | 1,932 ^(b) | 1,917 ^(b) | 1,925 ^(b) |

Distâncias em relação aos oxigênios (a) apicais e (b) equatoriais dos octaedros.

[1], [2] e [3] são dados das Refs. (60), (62) e (61), respectivamente

perovskitas simples e de ordem 1:1, demonstraram que as transições de fases entre as estruturas pertencentes a estas duas famílias ocorrem obedecendo relações de grupo-subgrupo. Como um bom exemplo, podemos citar o trabalho realizado por Gateshki e Iguarta (138) onde estes mostraram por medidas de difração de raios-X convencional, que durante um aumento na temperatura, o Sr_2CaWO_6 sofre duas transições de fase: (i) descontínua (de primeira ordem) da monoclinica ($P2_1/n$) para a tetragonal ($I4/m$) em torno de 1130 K e (ii) uma transição contínua (de segunda ordem) da tetragonal ($I4/m$) para a cúbica ($Fm\bar{3}m$) em 1250 K, obedecendo às relações de grupo-subgrupo. A espectroscopia Raman também foi utilizada para estudar uma transição da fase $P4_2/n$ para a $Fm\bar{3}m$ ocorrendo em torno de 680 K no composto Sr_2MnWO_6 (139). Isto foi feito principalmente pela observação do colapso dos modos da rede localizados abaixo de 200 cm^{-1} .

Uma maneira de analisarmos o espectro vibracional de compostos com mais baixa simetria do que a cúbica ordenada $Fm\bar{3}m$, é observando se há ou não modificações no espectro de fônons correspondentes aos modos internos e/ou externos. Daí, podemos utilizar as designações dos modos já conhecidos na literatura para a estrutura cúbica modelo $Fm\bar{3}m$ (veja a **Figura 42** (a) e (b) das Refs. (135, 136)), para designar os modos internos e externos do octaedro em ambas as presentes estruturas monoclinicas e

tetragonal.

Como já foi mostrado, nas vibrações de simetria A_{1g} e E_g , todos os cátions estão necessariamente em repouso (veja **Tabela 5**) e os átomos de oxigênio se movem ao longo dos eixos $B^{VI} - O - Co^{II}$. Neste caso, os números de ondas correspondentes são determinados pelas forças das ligações $Co^{II} - O$ e $B^{VI} - O$. Desde que as ligações $B^{VI} - O$ sejam as ligações fortes nestes compostos, os altos números de ondas no espectro devem ser primeiramente designados para as vibrações ν_1 e ν_2 do octaedro $B^{VI}O_6$. Para os compostos cúbicos e pseudo-cúbicos estudados na referência (132), a banda de alto número de onda no espectro Raman ($\nu > 700 \text{ cm}^{-1}$) foi designada para ser ν_1 , enquanto que aquela exibida na região de $470 - 650 \text{ cm}^{-1}$ como sendo o modo ν_2 . Para as vibrações com simetria F_{2g} , não somente o oxigênio mas também o cátion A se move. Os números de ondas correspondentes são menores que aqueles relacionadas aos modos A_{1g} e E_g . Portanto a designação destes modos é que na região de $350 - 450 \text{ cm}^{-1}$ é encontrado o modo ν_5 enquanto que na região de $100 - 150 \text{ cm}^{-1}$ é localizado o modo translacional $T(F_{2g})$. Um fato importante observado foi que a vibração ν_2 é ausente em muitos dos compostos perovskitas duplas $A_2B^{II}B^{VI}O_6$ estudados na Ref. (132).

Algumas informações cristalográficas estão dadas na **Tabela 15**, de onde podemos constatar que a distorção tetragonal do SCWO em relação à estrutura cúbica ordenada $Fm\bar{3}m$ é pequena ($c/a\sqrt{2} \approx 1,01$). Daí, a distribuição dos fônons pode ser similar ao da estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$ que é realmente observada através da **Figura 44**. Comparando nossos resultados com a correlação entre ν_1 e os parâmetros de rede apresentados na referência (132) é observado um bom acordo com a família dos tungstos de perovskitas duplas ordenadas. Por outro lado, nenhuma evidência do estiramento simétrico do octaedro CoO_6 , tipicamente encontrado em torno de 680 cm^{-1} , é identificada em nossos resultados apoiando o modelo dos $B^{VI}O_6$ como sendo o grupo molecular principal. Além do mais, o número reduzido dos fônons observados pode ser explicado em termos da relação grupo-subgrupo entre as estruturas cúbica e tetragonal. Assim, a baixa distorção tetragonal do SCWO não é suficiente para levantar a degenerescência dos fônons dupla- e triplamente

degenerados da estrutura cúbica, por exemplo, $\nu_2(E_g(Fm\bar{3}m)) \rightarrow \nu_2(A_g) + \nu_2(B_g) \equiv 2\nu_2$ (ver **Tabela 12**). Então, nós associamos os modos em 850, 579, 443 e 138 cm^{-1} , como sendo ν_1 , $2\nu_2$, $2\nu_5$ e $2T$, respectivamente. Mesmo com estas designações, dois fônons correspondentes às librações do octaedro $B^{VI}O_6$ ainda estão ausentes. Os modos libracionais são originados da representação F_{1g} , que é silencioso na estrutura cúbica e pode exibir atividade muito baixa na fase tetragonal (pseudo-cúbica). Apesar do efeito dominante do octaedro $B^{VI}O_6$ no espectro Raman, seus modos libracionais devem ser correlacionados às deformações dos ângulos O - $B^{II}O_6$ - O. No caso das perovskitas de terras raras, como ReCoO_3 e ReMnO_3 , os modos vibracionais envolvendo estas deformações são relacionados à inclinação octaedral e são observados em torno de 300 cm^{-1} (140, 141). Baseado nestes argumentos, nós proporemos como o modo L a banda muito fraca em 240 cm^{-1} que quase não é observada no SCWO devido ao seu caráter pseudo-cúbico, mas, como será mostrado depois, torna-se mais intenso à medida que as distorções tetragonais e monoclinicas aumentam.

Podemos comparar nossos resultados àqueles encontrados por Fujioka *et al.* (139) nos espectros Raman do Ba_2MnWO_6 (cúbico, $Fm\bar{3}m$) e Sr_2MnWO_6 (tetragonal, $P4_2/n$). Primeiro podemos enfatizar que o número de onda ν_1 destes compostos também concorda muito bem com o comportamento linear apresentado na Ref. (132), sugerindo que eles podem ser analisados com o modelo descrito aqui. Neste contexto, a evolução com a temperatura do espectro Raman do Sr_2MnWO_6 mostra claramente a transição da fase tetragonal para a cúbica (veja a **Figura 45** reproduzida da Ref. (139)), que é evidenciada pelo desaparecimento de várias bandas abaixo de 300 cm^{-1} . Este comportamento, bem como o baixo número de bandas observadas, pode ser explicado pela distribuição dos fônons Raman ativos em termos dos modos vibracionais do octaedro WO_6 , que são colocados nos sítios com simetria C_i , de acordo com a **Tabela 12**:

$$\begin{aligned} \Gamma_g(P4_2/n) = & 8T(A_g \oplus 3B_g \oplus 4E_g) \oplus 9L(3A_g \oplus 3B_g \oplus 3E_g) + \\ & 3\nu_1(A_g \oplus B_g \oplus E_g) + 6\nu_2(2A_g \oplus 2B_g \oplus 2E_g) + 9\nu_5(3A_g \oplus 3B_g \oplus 3E_g) \end{aligned} \quad (5.3)$$

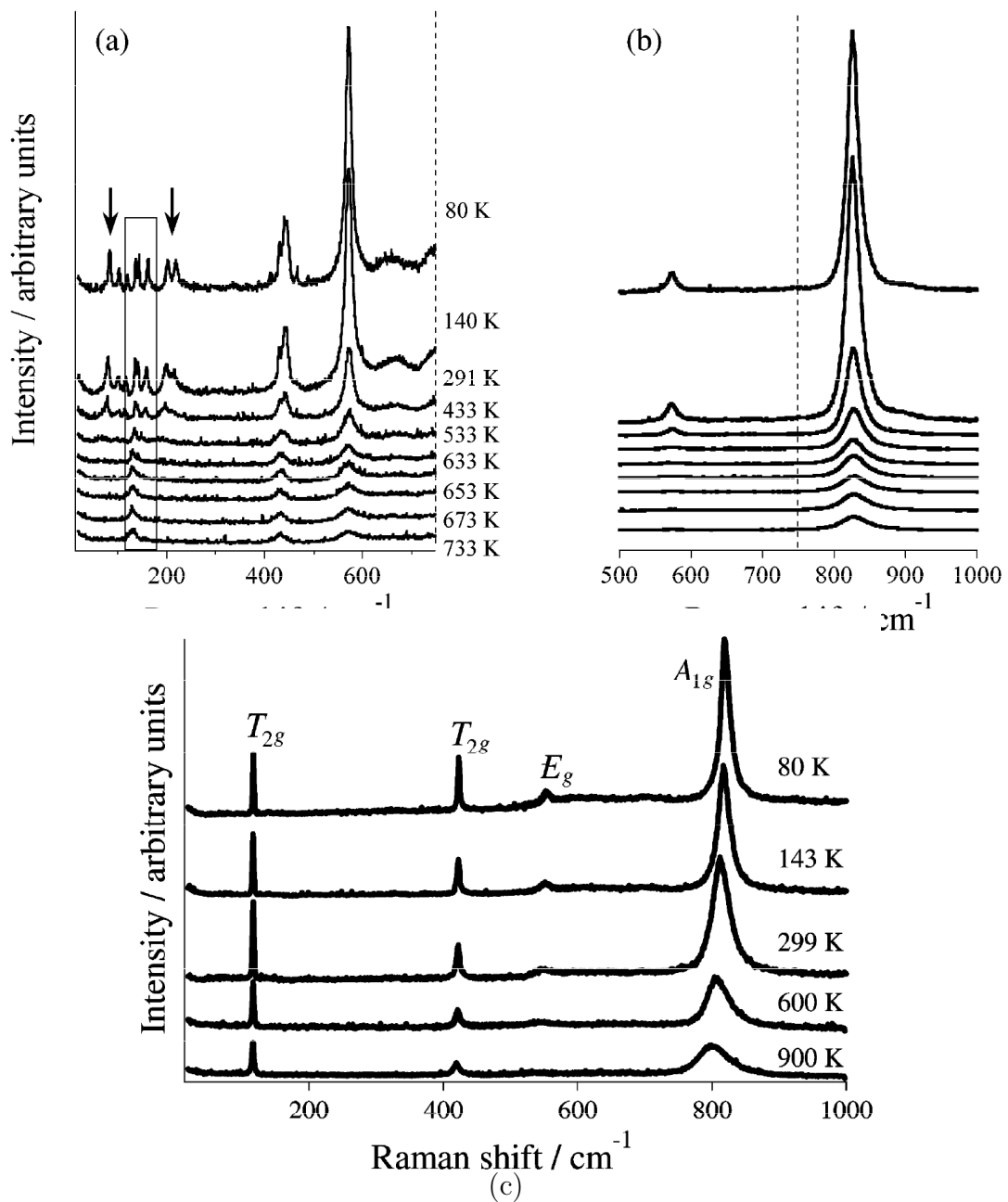


Figura 45: Evolução com a temperatura dos espectros Raman do Sr_2MnWO_6 (a e b) e do Ba_2MnWO_6 (c). Reproduzido da Ref. (139)

A equação prévia mostra que os fônons translacionais (T) e libracionais (L) dividem-se na fase tetragonal em 8 e 9 modos, respectivamente, explicando o aumento das bandas vibracionais abaixo de 300 cm^{-1} . Acima desta região espectral, o espectro Raman permite uma quase não distribuição de divisão dos modos internos, determinado pela **Equação 5.3**. Assim, através da transição para a fase cúbica, os resultados apresentados por Fujioka *et al.*(139) podem ser reinterpretados como resultantes da fusão dos modos translacionais em $T(F_{2g})$ enquanto que os modos libracionais tornam-se silenciosos, uma vez que eles

fundem-se na representação $L(F_{1g})$.

A principal diferença entre as estruturas do Sr_2MnWO_6 e a do SCWO, ambos tetragonais, está situada no número de octaedros WO_6 por cela primitiva, que determina o alto número de modos Raman ativos no primeiro composto. Desde que o Sr_2MnWO_6 pertença a um grupo espacial primitivo ($P4_2/n$, $Z=4$) este possui quatro octaedros não equivalentes na cela primitiva. Enquanto isso as estruturas cúbica ($Fm\bar{3}m$, $Z=4$) e tetragonal ($I4/m$, $Z=2$) são não primitivas e exibem uma molécula por cela primitiva, reduzindo consideravelmente o número de fônons no centro da zona de Brillouin como pode ser verificado comparando as **Equações 5.1, 5.2 e 5.3**. Nos compostos monoclinicos ($P2_1/n$, $Z=2$), há duas moléculas por cela primitiva e, de acordo com a **Tabela 12** a quantidade de modos vibracionais triplica com relação à estrutura tetragonal, como mostrado através da equação a seguir:

$$\begin{aligned} \Gamma(P2_1/n) = & 21T(3A_g + 8A_u + 3B_g + 7B_u) + 6L(3A_g + 3B_g) + \\ & 2\nu_1(A_g + B_g) + 4\nu_2(2A_g + 2B_g) + 6\nu_3(3u + 3B_u) + 6\nu_4(3u + 3B_u) + \\ & 6\nu_5(3A_g + 3B_g) + 6\nu_6(3u + 3B_u) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Através da **Tabela 15**, observamos que o SCTO é o menos distorcido ($\beta = 90,117^\circ$, $\delta = 4,8^\circ$) entre os compostos monoclinicos e seu espectro Raman mantém as características principais da estrutura tetragonal (pseudo-cúbica). Apesar da inclinação do octaedro B^VIO_6 ser baixa, ela é suficiente para resolver melhor as bandas não degeneradas, como é o caso de T em torno de 140 cm^{-1} . O modo libracional silencioso na estrutura cúbica e de baixa atividade Raman na estrutura tetragonal, é observado em torno de 250 cm^{-1} . Baseado na **Equação 5.4**, nós designamos as bandas em torno de 753, 563, 422, 308 e 142 cm^{-1} , como ν_1 , ν_2 , ν_5 , L e T, respectivamente. Aumentando a inclinação octaedral ($\delta = 15^\circ$), o espectro Raman de baixa energia do CCTO ($\delta = 90,239^\circ$) e CCWO ($\delta = 90,245^\circ$) muda consideravelmente. Os modos internos ν_1 , ν_2 e ν_5 podem ser designados pelas bandas em torno de 825 , 569 e 466 cm^{-1} para o CCWO e aquelas em torno de 725 , 565 e 459 cm^{-1} para o CCTO. Note que a excelente divisão dos modos ν_5 baseado nas

distorções de O - B^{VI} - O, evidência a inclinação do octaedro $B^{VI}O_6$ (Ver **Figura 46**). Os modos libracionais e translacionais são mais sensíveis à redução da simetria e são estendidos entre 120 e 300 cm^{-1} . Estas suposições são suportadas também no espectro de absorção no infravermelho destes materiais, como mostrado através das **Figuras 47** e **48**. As bandas em torno de 250, 400 e 700 cm^{-1} são relacionadas aos modos ν_6 , ν_4 e ν_3 , respectivamente. Observa-se que para o CCTO e CCWO estas bandas tendem a se separar em pelo menos $3\nu_4$ e $2\nu_3$. O mesmo não ocorre para o SCWO e SCTO que são os menos distorcidos. O SCWO exibe quatro bandas muito largas em torno de 350 e 665 cm^{-1} . É importante notar também que as energias dos modos ν_3 e ν_4 aumentam para os compostos contendo telúrio, que é um comportamento inverso ao do ν_1 . Uma informação adicional e importante é para a região abaixo de 250 cm^{-1} . Para o CCTO e CCWO há uma maior dispersão destas bandas, correlacionando bem com o previsto para as estruturas monoclinicas, como mostrado através da **Equação 5.4**.

Analisaremos agora o comportamento de alguns modos quando ou o elemento alcalino terroso (Sr ou Ca) ou hexavalente (W ou Te) muda. Considere inicialmente os compostos CCTO e CCWO. O número de onda do modo ν_1 é deslocado para altos números de ondas por 100 cm^{-1} quando W substitui o Te. Por meio da **Tabela 15**, observamos que a cela monoclinica contrai-se por 1% quando ocorre esta substituição, que não é suficiente para explicar o aumento de 12% no número de onda do modo ν_1 . A explicação para este largo deslocamento está associada à natureza química dos cátions hexavalentes W ou Te. O cátion Te^{6+} possui uma configuração de orbital completamente preenchido d^{10} que desfavorece a formação de ligação Te - O tipo π . Por outro lado, o cátion W^{6+} possui uma configuração de orbital d^0 , que permite a sobreposição dos orbitais t_{2g} , resultando num aumento da energia de ligação B^{VI} - O. Os números de ondas dos modos $T(F_{2g})$ e $\nu_5(F_{2g})$ aumentam por 4 e 1,5%, respectivamente. Isto resulta do aumento nas energias de ligação A - O e Co - O devido ao decréscimo em suas respectivas distâncias de ligação, como mostrado na **Tabela 15**.

Considere agora os compostos CCTO e SCTO. Observamos que os números de ondas

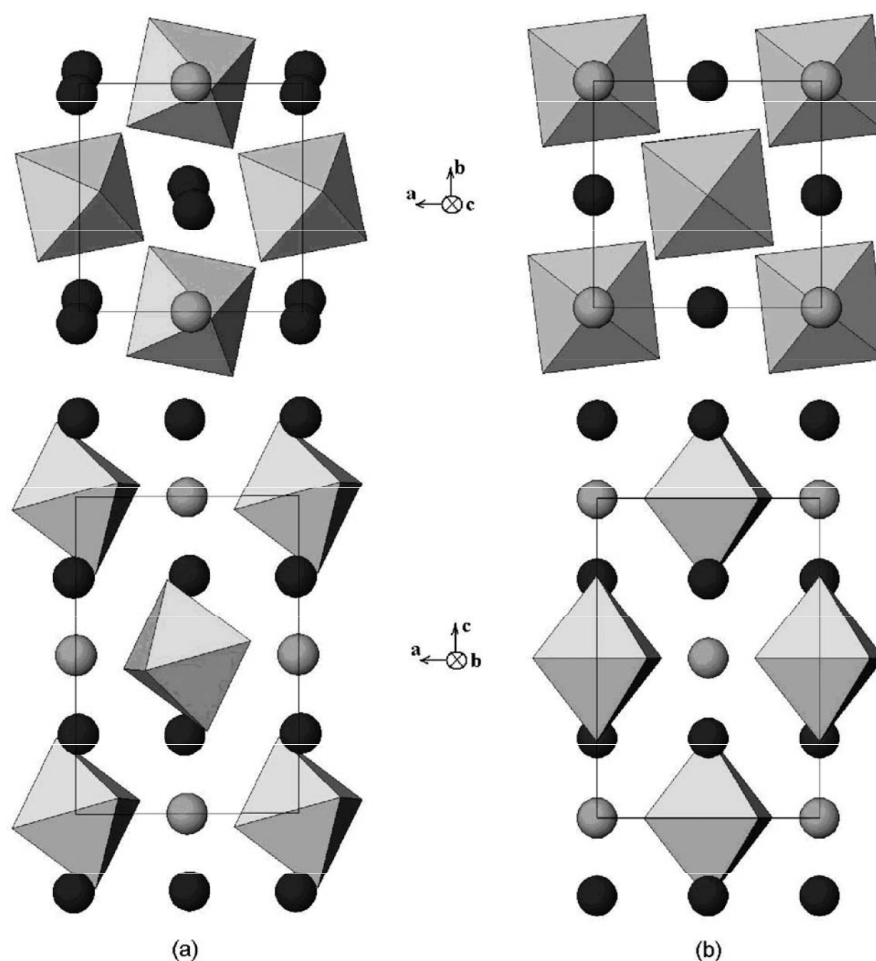


Figura 46: Celas unitárias (a) monoclinica ($P2_1/n$) e (b) tetragonal ($I4/m$) dos compostos A_2CoBO_6 , projetadas nos planos ab (em cima) e ac (em baixo). As esferas pretas e cinzas representam os cátions A^{2+} e Co^{2+} , respectivamente e os octaedros representam os íons BO_6^{-6} . (134)

dos modos de simetrias A_{1g} e F_{2g} apresentam um comportamento oposto quando o Sr ($r_{Sr^{2+}} = 1,44\text{\AA}$) substitui o Ca ($r_{Ca^{2+}} = 1,35\text{\AA}$), ou seja, enquanto que o número de onda do modo ν_1 aumenta, os números de ondas de ambos ν_5 e T diminuem. O número de onda do modo ν_2 permanece quase constante. Normalmente quanto maior for o tamanho do cátion A, mais baixo serão os números de ondas dos fônons, contanto que somente o efeito de expansão da rede esteja ocorrendo. Embora, de acordo com as coordenadas normais usadas para descrever o modo ν_1 , o estrôncio e o cálcio devem permanecer em repouso, suas influências nas distâncias de ligação não podem ser negligenciadas. Para uma perovskita cúbica ordenada foi observado que apesar de sua influência no parâmetro de rede, o tamanho do cátion A também influencia as distâncias $B^{II} - O$ mas não $B^{VI} -$

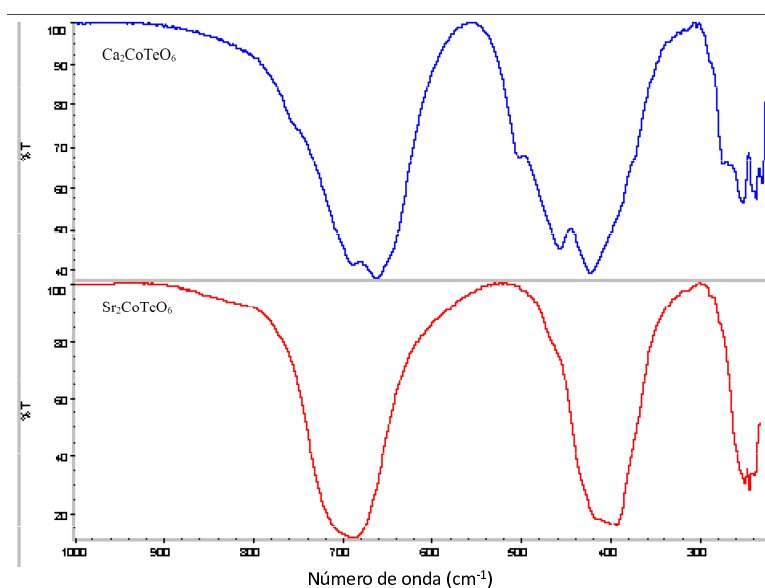


Figura 47: Espectros de transmitância no infravermelho à temperatura ambiente dos compostos A_2CoTeO_6 ($A = Sr$ e Ca)

O (132). Os autores observaram que o número de onda do modo ν_1 diminui linearmente com o aumento do tamanho do cátion A. Para explicar seus resultados, eles consideraram que a número de onda de ν_1 é proporcional às energias de ligação $B^{II} - O$ e $B^{VI} - O$. Então, se a presença de cátions grandes A leva a um aumento das distâncias $B^{II} - O$, o número de onda de ν_1 decresce. A Tabela 15 mostra que quando o Sr substitui o Ca nas perovskitas duplas, as distâncias $B^{VI} - O$ em relação aos oxigênios apicais e equatoriais aumentam por 1,5% e 0,4%, respectivamente. Por outro lado, as distâncias $Co - O$ em relação aos oxigênios apicais e equatoriais diminuem por 1,7% e 2,2%, respectivamente. Isto aumenta a energia de ligação $Co - O$, aumentando a número de onda do modo ν_1 . Os números de ondas dos modos T e ν_5 decrescem por 8 e 9%, respectivamente. Este decréscimo pode ser o resultado da expansão global da rede (6%).

Do exposto acima podemos concluir que os espectros Raman da série de perovskitas duplas de ordem 1:1 $A_2CoB''O_6$ ($A = Sr$ ou Ca , $B'' = W$ ou Te) foram obtidos e analisados. Apesar do baixo número de bandas vibracionais observado, comparado com aqueles previstos pela teoria de grupos, os espectros Raman dos compostos que possuem estruturas que obedecem uma relação de grupo-subgrupo com a estrutura cúbica ordenada apresentam um padrão de bandas característico da estrutura das perovskitas duplas, quando

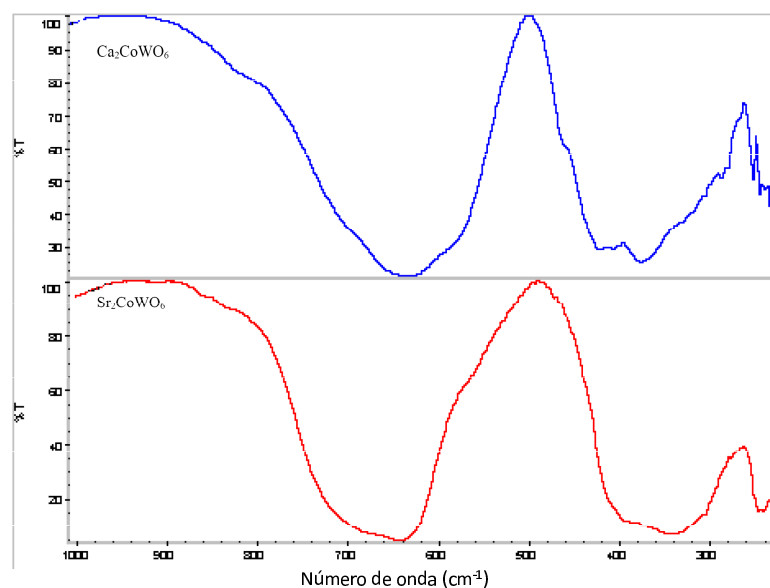


Figura 48: Espectros de transmitância no infravermelho à temperatura ambiente dos compostos A_2CoWO_6 ($\text{A} = \text{Sr}$ e Ca)

comparados com outros exemplos da literatura, tal como o PMW ou PMT (135, 136). O aumento do número de bandas vibracionais comparado com a estrutura cúbica foi relacionado com a redução da simetria octaedral e/ou da cela unitária. Foi observado que a região dos modos da rede para estes compostos refletem melhor esta sistemática redução de simetria. Os modos vibracionais foram analisados em termos das vibrações internas do octaedro de oxigênio mostrando que a unidade principal é o $\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_6$. Esta descrição explica o número reduzido das bandas vibracionais observado nos espectros Raman e determina um método usual para descrever as transições de fase em termos das correlações das simetrias grupo-subgrupo dos modos vibracionais.

5.3 Revisão da literatura

A **Figura 49** mostra os espectros de absorção e refletividade do Sr_2FeWO_6 , reproduzidos da Ref. (142). De acordo com este trabalho nove bandas vibracionais ($\omega_{\text{TO}}/\omega_{\text{LO}}$) foram observadas em 125/126, 129/130, 140/151, 215/223, 224/249, 297/344, 405/426, 618/623, 715/739. Em 1995 Fu e Li (71) observaram por meio de medidas de difração de raios-X em pó na temperatura ambiente que este composto pertence ao sistema tetragonal de grupo espacial I4/m com parâmetros de rede $a = 5,570 \text{ \AA}$ e $7,909 \text{ \AA}$. Mais tarde

a estrutura deste composto foi reexaminada por medidas de difração de nêutrons em pó e observado que a estrutura deste composto pertence ao sistema monoclinico de grupo espacial $P2_1/n$ (74, 143). Os parâmetros de rede observados por Sánchez *et al.*(143) para esta nova estrutura são: $a = 5,6508 \text{ \AA}$, $b = 5,6136 \text{ \AA}$, $c = 7,9425 \text{ \AA}$ e $\beta = 90,021^\circ$ e $a = 5,6480 \text{ \AA}$, $b = 5,6088 \text{ \AA}$, $c = 7,9362 \text{ \AA}$ e $\beta = 89,99^\circ$ observados por Azad *et al.*,(74). Nenhuma correlação entre os resultados da espectroscopia no infravermelho e cálculos de teoria de grupos considerando as duas possíveis estruturas foi feita por de la Cruz *et al.*,(142). Em nosso presente estudo de teoria de grupos, de acordo com a **Tabela 12** do **Capítulo 4**, as distribuições dos modos vibracionais em termos dos modos externos e internos octaedrais ativos no infravermelho para as duas estruturas são:

$$\Gamma_u(I4/m) = 4T(2A_u + 2E_u) + 2\nu_3(A_u + E_u) + 2\nu_4(A_u + E_u) + \nu_6(E_u) \quad (5.5)$$

$$\Gamma_u(P2_1/n) = 15T(8A_u + 7B_u) + 6\nu_3(3A_u + 3B_u) + 6\nu_4(3A_u + 3B_u) + 6\nu_6(3A_u + 3B_u) \quad (5.6)$$

Observe que para a estrutura monoclinica o número de modos vibracionais é aproximadamente o triplo daqueles esperados para a estrutura tetragonal e que o número de modos observados se aproxima melhor do número de modos esperados para a estrutura tetragonal. De fato, podemos observar através dos dados cristalográficos fornecidos acima que a distorção entre as estruturas é muito pequena e difícil para as medidas de difração de raios-X e nêutrons distinguirem-nas. Além disso, a distribuição das bandas em termos dos modos internos do octaedro WO_6 é indubitavelmente favorável a uma estrutura tetragonal do tipo $I4/m$. Assim, baseado no modelo apresentado neste trabalho, propomos que as energias dos respectivos modos T (125/126, 129/130, 140/151, 215/223), ν_6 (224/249), ν_4 (297/344, 405/426) e ν_3 (618/623, 715/739). Observe a proximidade entre estas energias e aquelas dos compostos CCWO e SCWO.

Uma série de medidas dos espectros de reflectividade no infravermelho à temperatura ambiente de cinco amostras cúbicas ordenadas Ba_2MTaO_6 ($M = Y$ (BYT), In (BIT)), Ba_2YNbO_6 (BYN), Ba_2MWO_6 ($M = Cd$ (BCW) e Mg (BMW)), quatro tetrag-

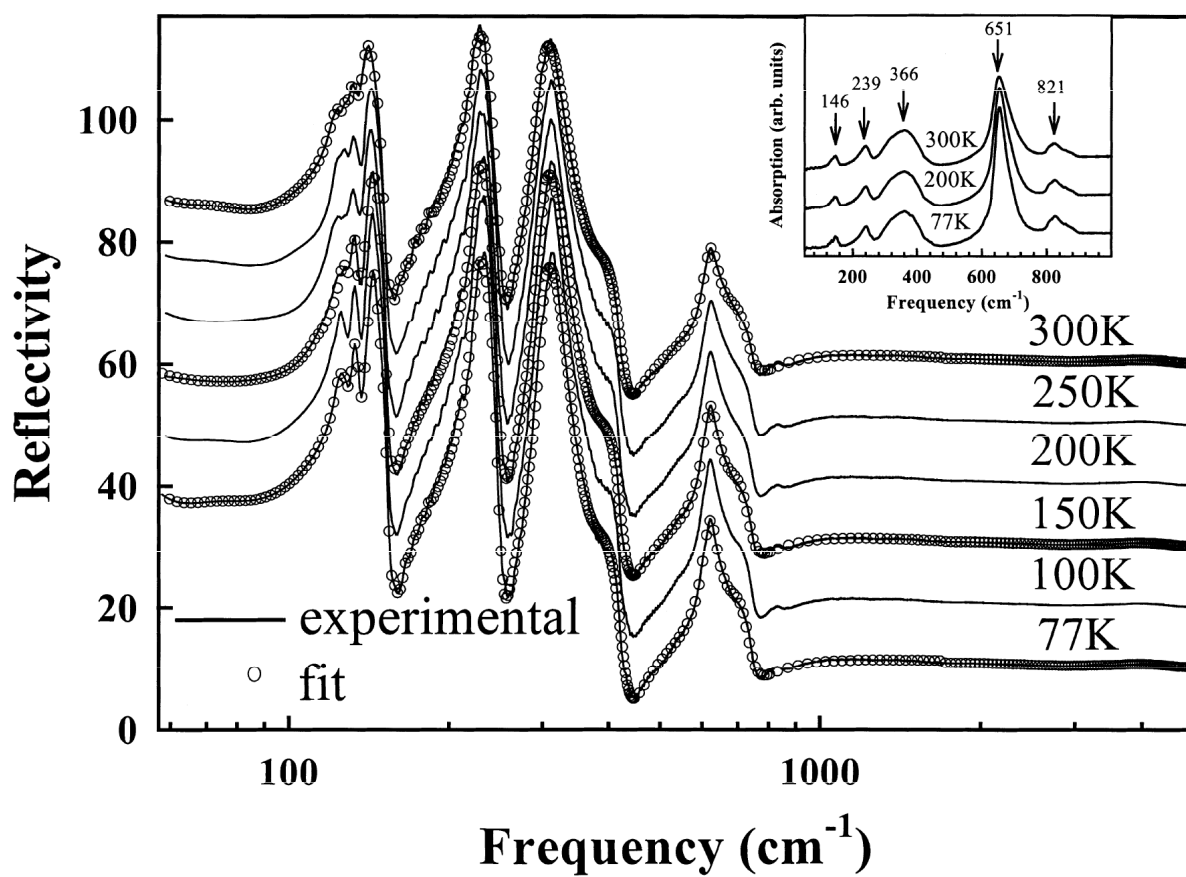


Figura 49: Espectros de absorção e reflectividade no infravermelho do Sr_2FeWO_6 como função da temperatura. (142)

onais ordenadas Ba_2MTaO_6 (M=Nd (BNT), Ga (BGT)), $\text{Ba}_2\text{MnNbO}_6$ (M = Nd (BNN), Ga (BGN)) e uma cúbica desordenada $\text{Ba}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (BIN) foram realizadas por Zurmühlen *et al.*,(144) reproduzidas pela **Figura 50**. Esta figura mostra uma similaridade entre todos os espectros dos compostos cúbicos e tetragonais ordenados e uma diferença marcante com relação ao do cúbico desordenado. Como comentamos acima, no exemplo do Sr_2FeWO_6 , nove bandas são esperadas no espectro infravermelho de uma perovskita tetragonal ordenada. No caso do Sr_2FeWO_6 uma considerável divisão dos modos foi observada. A figura mostra que para todos os compostos tetragonais (BGT, BNT, BGN e BNN) ou cúbico (BYT, BIT, BYN, BCW e BMW), o número de bandas correlaciona melhor com uma estrutura cúbica ordenada $Fm\bar{3}m$, na qual quatro bandas são esperadas no espectro infravermelho. O indício da baixa tetragonalidade destes compostos vem da baixa divisão dos modos internos octaédricos, ou dos modos da rede, como esperado através dos cálculos de teoria de grupos apresentados no **Capítulo 4**. Apesar de Zurmühlen *et al.*(144) ter associado os cinco modos adicionais observados no espectro infravermelho do BIN, ao fato da desordem neste material, ainda assim devemos rever através da literatura as outras possibilidades de estrutura para este composto. Recentemente, Ting *et al.*(90), realizaram um cuidadoso estudo de difração de elétrons e soma de valência de ligação (bond valence sum) para reavaliar a estrutura do BIN e observaram que este composto pode ser indexado a uma estrutura cúbica ordenada $Fm\bar{3}m$.

A **Figura 51** reproduz, a partir das Refs. (145) e (146), os espectros Raman na temperatura ambiente dos compostos Sr_2CaWO_6 ($P2_1/n$ (145), $I4/m$ (104)) e Ba_2ZnWO_6 ($Fm\bar{3}m$ (147)). De acordo com esta figura, os modos ν_1 , ν_2 e ν_5 , estão localizados em torno de 820, 530 e 440 cm^{-1} , respectivamente. *A priori*, os espectros Raman destes compostos exibem duas características comuns: (i) uma baixíssima atividade para o modo ν_2 , como foi observado para vários outros compostos e (ii) os modos ν_1 e ν_5 sendo os mais intensos. Comparando os espectros Raman dos compostos Sr_2CaWO_6 ($P2_1/n$) (145) e Ba_2ZnWO_6 ($Fm\bar{3}m$) (146), podemos observar com clareza a diferença entre uma estrutura cristalina perovskita ordenada cúbica e monoclinica. Duas observações são importantes quando comparamos tais estruturas, da cúbica para a monoclinica: a divisão dos (i)

modos externos ($\omega < 250 \text{ cm}^{-1}$), e (ii) dos modos ν_5 em várias componentes. Por outro lado, as bandas adicionais observadas em 899, 922 e 1076 cm^{-1} , no espectro Raman do Sr_2CaWO_6 foram identificadas pelos autores como estiramentos das ligações W - O em 899 e 922 cm^{-1} e modo de combinação em 1076 cm^{-1} . De fato, a única banda que podemos designar como sendo o modo de respiração octaedral vindo dos estiramentos das ligações W - O nos octaedros WO_6 é a banda muito intensa localizada em 820 cm^{-1} . As bandas em torno de 900 cm^{-1} , podem ser discutidas pela observação do espectro Raman dos compostos $\gamma\text{-WO}_3$ e Na_2WO_4 (148). A estrutura do primeiro composto é basicamente formada por octaedros enquanto que a estrutura do segundo é formada por tetraedros. Uma banda muito intensa em 930 cm^{-1} no espectro do Na_2WO_4 foi designada como sendo o modo de estiramento das ligações W - O dos tetraedros. Esta banda é ausente no espectro do $\gamma\text{-WO}_3$, mas exibe uma banda intensa em 810 cm^{-1} , referida como sendo o modo de respiração do octaedro WO_6 . Portanto, estas observações sugerem que o espectro de vibração de primeira ordem do Sr_2CaWO_6 , estende-se somente até 820 cm^{-1} . Apesar da grande diferença entre os espectros Raman de Sr_2CaWO_6 e Ba_2ZnWO_6 não é possível distinguir por esta técnica entre a estrutura monoclinica e tetragonal do primeiro composto.

A **Figura 52** reproduz os espectros Raman na temperatura ambiente dos compostos $\text{Sr}_2\text{InNbO}_6$ ($P2_1/n$ (90)), $\text{Sr}_2\text{InTaO}_6$ ($P2_1/n$ (133)) e $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ ($I4/mnc$ (133), $Fm\bar{3}m(90)$). Podemos observar primeiramente que para todos os compostos apresentados na região dos modos externos ($\omega < 375 \text{ cm}^{-1}$) há um grande número de bandas e que exclui qualquer uma delas de pertencer à estrutura cúbica. Em especial, para o $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ podemos observar a divisão em duas componentes do modo translacional $T(F_{2g})$, e que na região de 200 a 350 cm^{-1} , há a presença de outras bandas que são relacionadas aos modos libracionais. Os modos ν_1 , ν_2 e ν_5 , estão localizados nas regiões: 800-830, 500-600, 300-450 cm^{-1} , respectivamente. Contrário aos compostos $\text{Sr}_2\text{InTaO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{InNbO}_6$, o $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ não exibe uma bem definida divisão do modo ν_5 . Por outro lado, todos os compostos possuem o modo ν_2 com uma intensidade relativa média, contrário aos compostos comentados anteriormente. Outra característica interessante dos compostos baseados em

tântalo é a região de alto número de onda ($\omega > 700 \text{ cm}^{-1}$) que exhibe três bandas intensas. Este é outro indício forte de que a estrutura do $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ diferencia um pouco da estrutura cúbica ordenada. Outro fato interessante nos espectro Raman destes compostos é a primeira banda em aproximadamente $727 (741) \text{ cm}^{-1}$ separada do dubleto $801, 839 \text{ cm}^{-1} (802, 825 \text{ cm}^{-1})$ da região de alto número de onda para o $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ ($\text{Sr}_2\text{InTaO}_6$). Como veremos no **Capítulo 7**, isto ocorre também para os compostos baseados em índio contendo tungstênio ou urânio. Deixaremos para discutir com mais profundidade este efeito mais tarde.

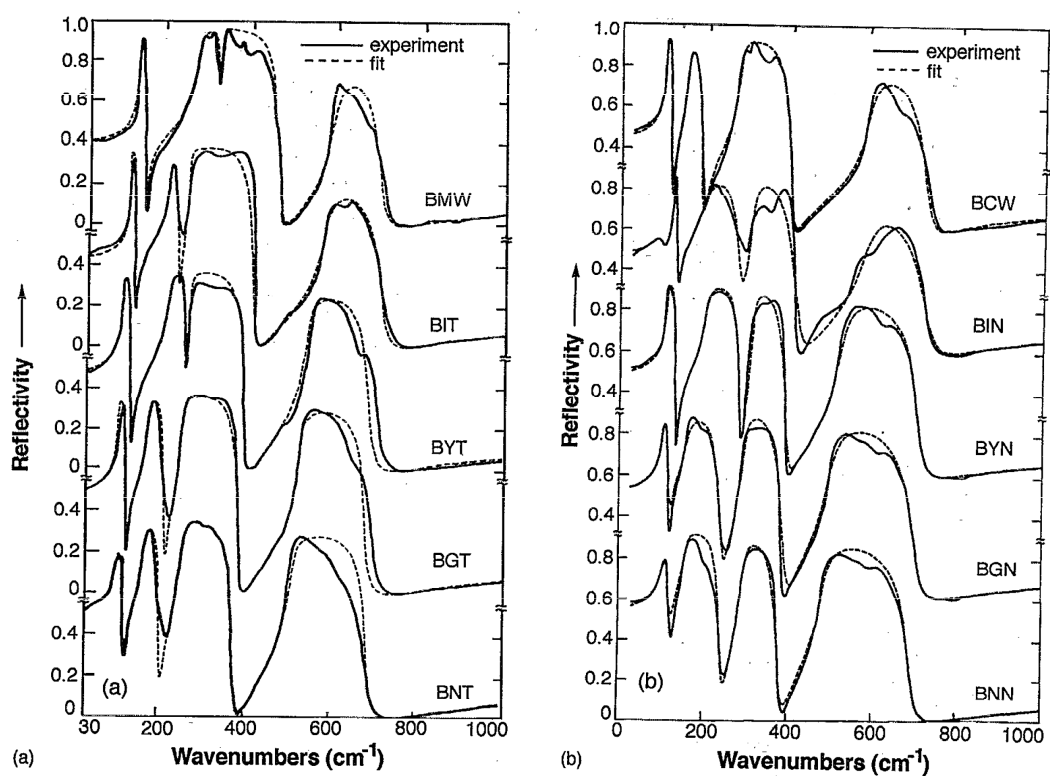


Figura 50: Espectros de reflectividade à temperatura ambiente de dez amostras cerâmicas de perovskitas complexas de (a) BMW, BIT, BGT e BNT e (b) BCW, BIN, BYN, BGN e BNN). (144)

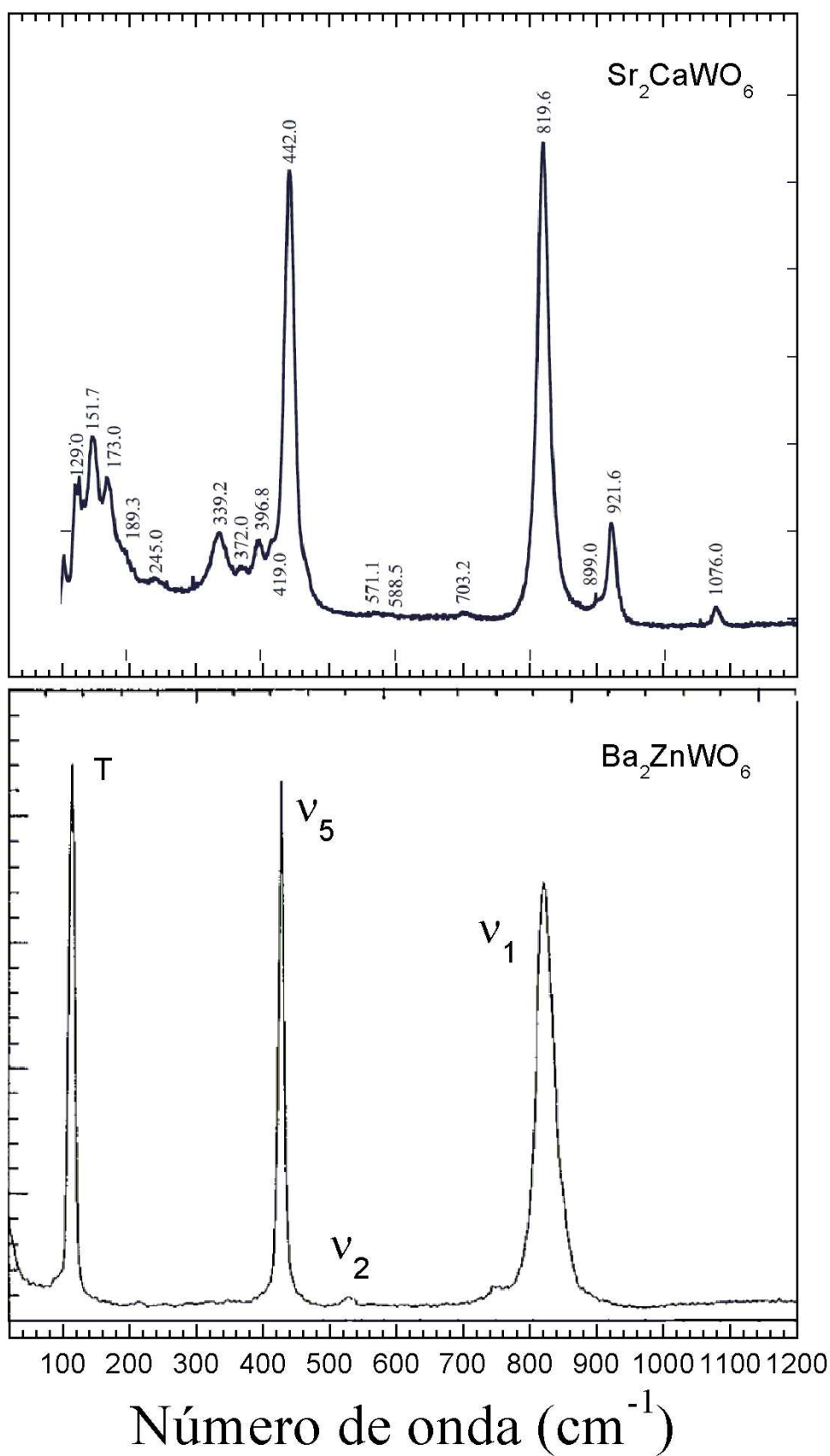


Figura 51: Espectros Raman à temperatura ambiente do Sr_2CaWO_6 (145) e Ba_2ZnWO_6 (146)

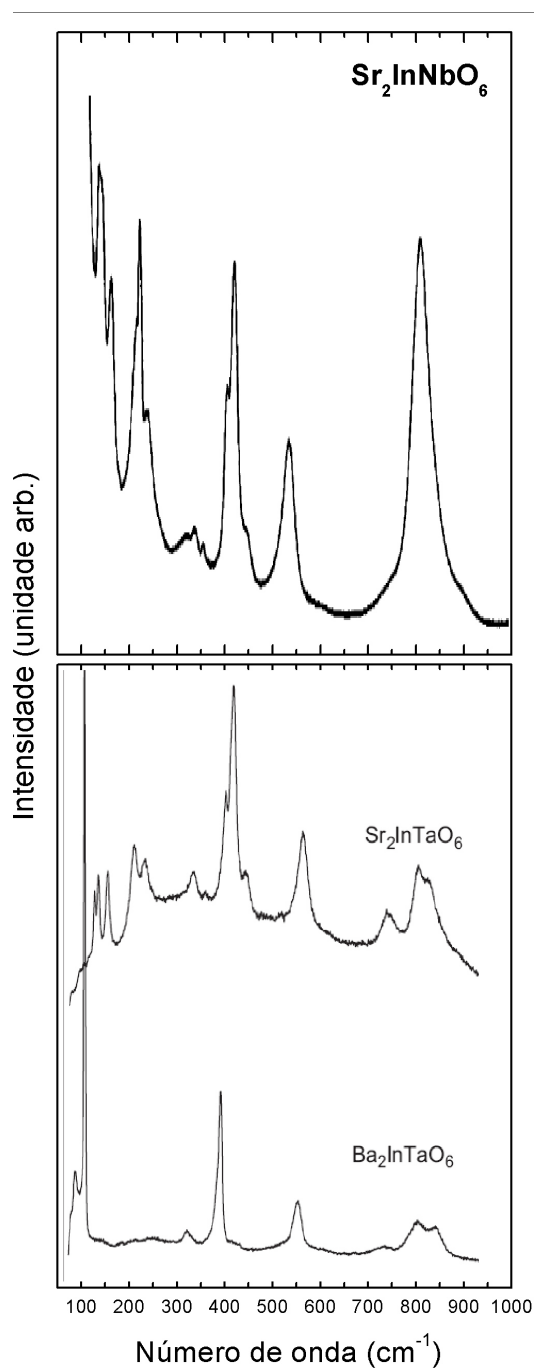


Figura 52: Espectros Raman à temperatura ambiente das perovskitas complexas $\text{Sr}_2\text{InNbO}_6$ (90), $\text{Sr}_2\text{InTaO}_6$ e $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$.(133)

6 Teoria de grupos das perovskitas de ordem 1:2

6.1 Considerações gerais

Neste capítulo iremos estudar os compostos com estruturas ainda contendo duas espécies de octaedros centrados nos cátions B' e B'' e compartilhando seus oxigênios. A ordem que nos referiremos aqui será uma seqüência de cátions $B'B''B''B'$ ou $B''B'B'B''$ ao longo de uma dada direção, e freqüentemente chamaremos esta ordem como 1:2. Daí, pode-se ter duas possibilidades de fórmula química para esta ordem, a saber:

- I-** aquela com a seqüência de cátions $B'B''B''B'$, $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$, como por exemplo, os compostos $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN) e $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT). A ordem entre os cátions na estrutura $P2_1/c$ ($a^0a^0c^+$) do $Sr_3CoNb_2O_9$ pode ser observada através da **Figura 53**. Neste caso, nota-se a seqüência dos cátions Co-Nb-Nb. Outros exemplos de compostos com esta ordem, são dados na **Tabela 16**.
- II-** aquela com a seqüência de cátions $B''B'B'B''$, $A(B''_{2/3}B'_{1/3})O_3$. O único caso, até o momento, de uma ordem 2:1 com esta seqüência, ocorre para o $Ba(Bi_{2/3}Te_{1/3})O_3$ que cristaliza-se no grupo espacial $P\bar{3}c1$ ($a^-a^-a^-$) (149). A ordem entre os cátions na estrutura do $Ba(Bi_{2/3}Te_{1/3})O_3$ pode ser observada através da **Figura 54**. Neste caso, nota-se a seqüência dos cátions Bi-Bi-Te.

A perovskita $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BZT), pertence ao grupo de óxidos complexos com a razão 1:2 de dois íons de valência diferente, Zn^{2+} e Ta^{5+} . O arranjo ordenado do Zn^{2+}

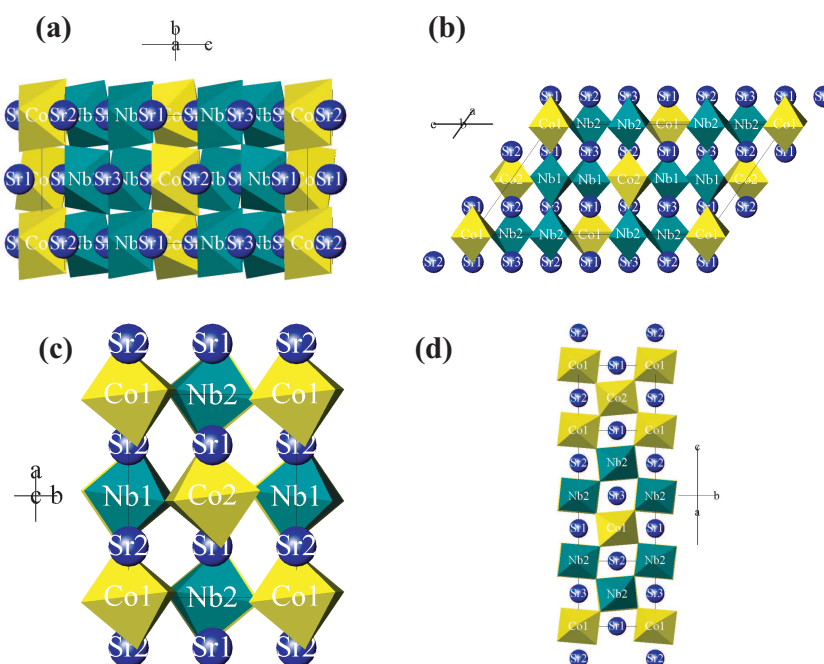


Figura 53: Projeções da célula unitária com simetria $P2_1/c$ ($\text{Sr}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ como exemplo) ao longo dos eixos (a) [100], (b) [010], (c) [001] e (d) [101].

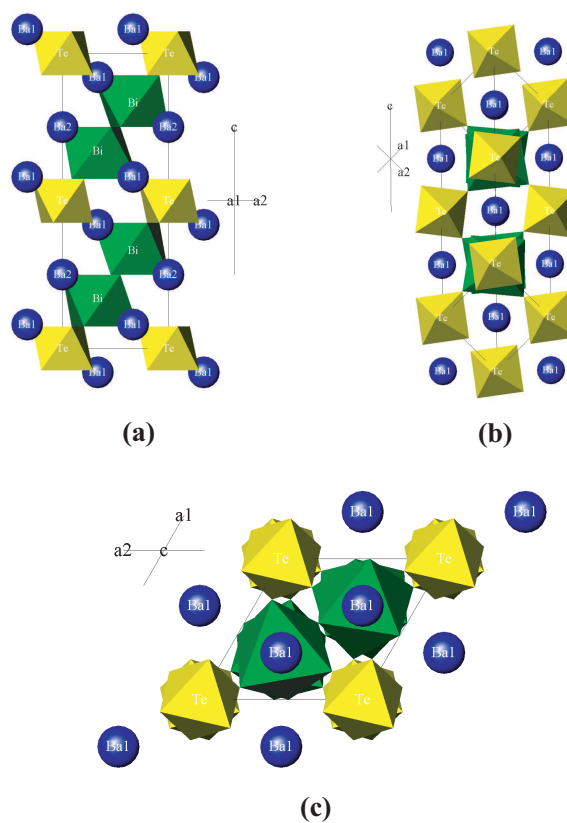


Figura 54: Projeções da célula unitária com simetria $P\bar{3}c1$ ($\text{Ba}_3\text{Bi}_2\text{TeO}_9$ como exemplo) ao longo dos eixos (a) [100], (b) [111] e (c) [001].

Tabela 16: Compostos, grupos espaciais e módulo da diferença de raio iônico ($|\Delta RI(r_{B'} - r_{B''})|$) dos cátions B' e B'' e tipos de sub-redes para os compostos $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$

| Compostos | Comentário | ΔRI | Grupos espaciais | Refs. |
|----------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|
| $Ba(In_{2/3}W_{1/3})O_3$ | | 0.210 | $0.7Fm\bar{3}m+0.21Pm\bar{3}m$ | (80) |
| $Ba(Y_{2/3}B''_{1/3})O_3$ | $B'' = Mo$ e W | 0.292/0.312 | $Fm\bar{3}m$ | (80) |
| $Sr(B_{2/3}W_{1/3})O_3$ | $B = Cr$ e Fe | 0.035/0.065 | $Fm\bar{3}m$ | (75, 150) |
| $Sr(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ | | 0.065 | $I4/m$ | (76) |
| $Sr(Fe_{2/3}B''_{1/3})O_3$ | $B'' = Mo, Te$ e U | 0.045/0.085/0.105 | $I4/m$ | (29–31, 151, 152) |
| $Ca(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$ | | 0.065 | $P2_1/n$ | (32) |
| $Ba(In_{2/3}Mo_{1/3})O_3$ | | 0.190 | $Pm\bar{3}m$ | (80) |
| $Ba(B_{2/3}W_{1/3})O_3$ | $B = Dy, Gd$ e Sm | 0.328/0.358/0.380 | $Pm\bar{3}m$ | (153) |
| $Sr(Fe_{2/3}Te_{1/3})O_3$ | | 0.085 | $Pm\bar{3}m$ | (154) |
| $Sr(In_{2/3}W_{1/3})O_3$ | | 0.210 | $Pnma$ | (80) |
| ordenados | | | | |
| $Ba(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ | $B = Co, Mn, Mg, Ni$ e Zn | 0.03/0.11/0.03/0.00/0.05 | $P\bar{3}m1$ | (33, 92, 155–157) |
| $Ba(B_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ | $B = Mg, Ni$ e Zn | 0.02/0.01/0.06 | $P\bar{3}m1$ | (34, 92, 157) |
| $Ba(B_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ | $B = Mg, Ni$ e Zn | 0.08/0.06/0.11 | $P\bar{3}m1$ | (158, 159) |
| $A(B_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ | $A = Ca$ e Sr | 0.030 | $P2_1/c$ | (33, 155) |
| $Ba(Bi_{2/3}Te_{1/3})O_3$ | | 0.400 | $P\bar{3}c1$ | (149) |
| hexagonais 6H | | | | |
| $Ba(Ti_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ | Ti^{4+}, Ru^{4+} | 0.01 | $P6_3/mmc$ | (160) |
| $Ba(B_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ | $Ru^{4.5+}, B^{3+} = In, Y, Ce,$ Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb | | $P6_3/mmc$ | (161–166) |
| $Ba(B_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ | $Ru^{5+}, B^{2+} = Ca, Mg, Co, Ni, Zn$ | 0.423/0.095/0.155/0.125/0.175 | $P6_3/mmc$ | (158, 159, 165, 167, 168) |
| $Ba(B_{1/3}Ir_{2/3})O_3$ | $Ir^{4+}, B^{4+} = Ti, Zr, Tb, Pr, Ce$ | 0.02/0.095/0.135/0.225/0.245 | $P6_3/mmc$ | (169, 170) |
| $Ba(B_{1/3}Ir_{2/3})O_3$ | $Ir^{4.5+}, B^{3+} = Sc, In, Sm-Lu$ | 0.147/0.202/0.36–0.263 | $P6_3/mmc$ | (169, 170) |
| $Ba(B_{1/3}Ir_{2/3})O_3$ | $Ir^{5+}, B^{2+} = Mg, Zn$ | 0.150/0.17 | $P6_3/mmc$ | (170) |
| $Ba(B_{1/3}Ru_{2/3})O_3$ | $B = Sr, Bi$ | 0.395/0.555 | $C2/c$ | (171, 172) |
| $Ba(B_{1/3}Ir_{2/3})O_3$ | $Ir^{4.5+}, B^{3+} = La, Nd$ | 0.434/0.385 | $C2/c$ | (169) |
| $Ba(B_{1/3}Ir_{2/3})O_3$ | $Ir^{5.5+}, B^{1+} = Li, Na$ | -/- | $C2/c$ | (173) |
| $Ba(Sr_{1/3}Sb_{2/3})O_3$ | | 0.5 | $P\bar{1}$ | (174) |

e Ta^{5+} conduz à uma estrutura trigonal que é descrita pelo grupo espacial $P\bar{3}m1(34)$. O estudo da micro-composição real nos compostos de razão 1:2 tem sido um assunto de interesse considerável especialmente para entender o efeito da ordem-desordem do sítio B nas diferentes propriedades importantes para uso prático. Outro composto bastante conhecido entre estes materiais é o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) que é conhecido como um *ferroelétrico relaxor* modelo (175). Apesar da existência de uma polarização residual e outra evidência para o estado ferroelétrico abaixo da temperatura ambiente (175, 176) a estrutura do PMN permanece cúbica abaixo de 5 K (177–179). Independente da razão estequiométrica 1:2 dos íons Mg^{2+} e Nb^{5+} no PMN, a estrutura ordenada 1:1 nos íons B foi encontrada em volumes de nano-escala (180–184). Com relação ao PMN, o espectro Raman foi considerado inconsistente com a estrutura $Pm\bar{3}m$, apesar de a opinião inicial contrária ter sido aceita por muito tempo (175). O espectro Raman do PMN, parece ser mais consistente com $Fm\bar{3}m$ (185–188), embora alguns autores (189) tentaram interpretar o espectro Raman num modelo de nano-domínios ordenados da simetria trigonal $P\bar{3}m1$.

Uma tendência no estudo dos fônons diz respeito aos aspectos de simetria dos materiais e como os espectros de fônons dos compostos $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ são afetados pelas condições de síntese de alguns compostos, como por exemplo, com os pares $\text{B}' = \text{Mn}, \text{Ni}$ e $\text{B}'' = \text{Ta}$ (190), $\text{B}' = \text{Ni}, \text{Zn}$ e $\text{B}'' = \text{Nb}$ (191), $\text{B}' = \text{Zn}$ e $\text{B}'' = \text{Ta}$ (192) ou o par Mg - Ta nos cerâmicos de BMT (193, 194), onde os espectros de espalhamento Raman mostram-se sensíveis às condições de síntese de cerâmicos (190, 191). Ambos os espectros de Refletividade no infravermelho (193) e Raman (194) do BMT foram considerados como evidência no suporte da ordem 1:2 do sítio B.

6.2 Teoria de grupos

A revisão da literatura reproduzido, através da **Tabela 2** do **Capítulo 1**, mostra que há dez possíveis conjuntos de giros dos octaedros das perovskitas de ordem 1:2, distribuídos em oito grupos espaciais (41). Isto é porque há duas possibilidades de estabelecer uma ordem 1:2 entre os cátions B' e B'' para cada um dos grupos espaciais $P2_1/c$

e $P\bar{1}$, a saber, $a^+b^-\bar{b}^-$, $a^0a^0c^+$ e $a^-b^-c^-$, $a^+b^+c^+$, respectivamente. Em virtude disto, vamos identificar nas tabelas a seguir os grupos espaciais seguidos de suas representações de giros dos octaedros na notação de Glazer. A **Figura 55** mostra as relações de grupo-subgrupo entre estes grupos espaciais, onde as linhas tracejadas e cheias representam as transições de fase que são de primeira e segunda ordem, respectivamente. Uma vez que nos propomos a estudar o espectro vibracional das perovskitas ordenadas de ordem 1:2, assim como fizemos para as perovskitas de ordem 1:1, devemos fazer os cálculos de teoria de grupo para tais perovskitas. Assim como todas as estruturas das perovskitas de ordem 1:1, as estruturas em questão também são centrossimétricas, de tal forma que o espectro vibracional completo de cada estrutura é obtido pelas medidas dos espectros Raman e infravermelho independentemente.

Os resultados de teoria de grupos para as dez estruturas das perovskitas $A_3B'B_2''O_9$ de ordem 2:1 são mostrados na **Tabela 18**. Como já comentamos, a linha tracejada liga um grupo a seu subgrupo indicando que a correspondente transição de fase é exigida pela teoria de Landau para ser de primeira ordem. Destes dez grupos espaciais, o de mais alta ordem é o $P\bar{3}m1$. Por exemplo, a transição da fase $P\bar{3}m1-a^0a^0a^0$ para $C2/m-a^0b^+b^+$ deve ser de primeira ordem. Para isso, o parâmetro de ordem usado para analisar a transição de fase é a magnitude do giro entre os octaedros em torno de algum eixo. Neste caso, os giros dos octaedros devem ser em fase em torno de um eixo paralelo a $[011]$ de mesma magnitude b . A **Figura 56** mostra a dependência do número de modos vibracionais com o grupo espacial. É fácil observar através desta figura que, em relação ao número de modos vibracionais, fica difícil diferenciar os grupos espaciais $A2/n$, $P\bar{1}$ ($a^-b^-c^-$) e $A2/m$, assim como os grupos $C2/m$ e $P\bar{1}$ ($a^+b^+c^+$), pois estes apresentam o mesmo número de modos infravermelho e Raman ativos. Já para os demais grupos espaciais observamos um aumento sistemático dos modos infravermelho, por exemplo, no caso de $P\bar{3}m1$ para $A2/n$ e $A2/m$ para $C2/m$. Considerando agora a ocorrência das transições de fase que obedecem as relações de grupo-subgrupo dadas na **Figura 55**, um aumento brusco no número de modos vibracionais pode ser uma evidência de uma transição de fase de primeira ordem, por exemplo, as transições $P\bar{3}m1 \rightarrow C2/m$, $P\bar{3}m1 \rightarrow A2/n$ e $P\bar{3} \rightarrow P\bar{1}$.

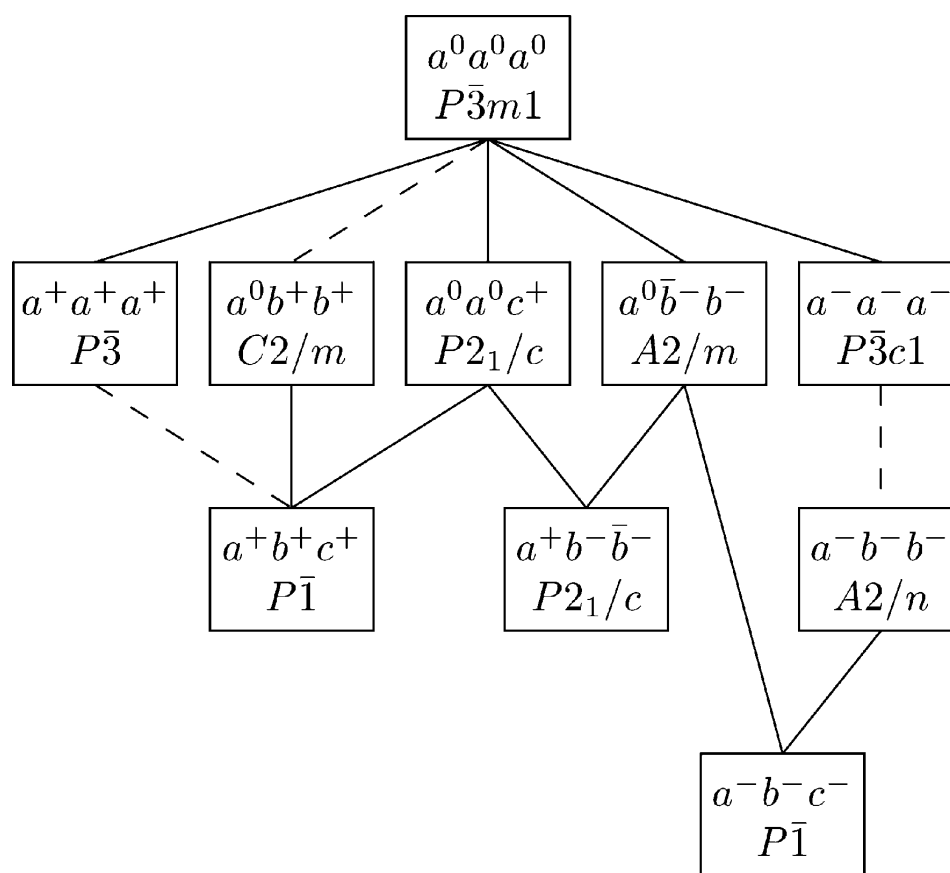


Figura 55: Diagrama esquemático indicando as relações de grupo-subgrupo entre os grupos espaciais das perovskitas $A_3B'B_2''O_9$.

Tabela 18: Análise de grupo fator para as estruturas ordenadas das perovskitas $A_3B'B''O_9$.

| Átomo | Sim. Wyckoff/sítio | Representações irreduzíveis |
|---|--------------------|--|
| $P\bar{3}m1(D_{3d}^3) - a^0 a^0 a^0$ | | |
| A1 | 1b/ D_{3d} | $A_{2u} \oplus E_u$ |
| A2 | 2d/ C_{3v} | $A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$ |
| B' | 1a/ D_{3d} | $A_{2u} \oplus E_u$ |
| B'' | 2d/ C_{3v} | $A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$ |
| O1 | 3f/ C_{2h} | $A_{1u} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_u$ |
| O2 | 6i/ C_s | $2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 7A_{2u} \oplus 9E_u; \Gamma_R = 4A_{1g} \oplus 5E_g; \Gamma_{ac} = A_{2u} \oplus E_u; \Gamma_s = 2A_{1u} \oplus A_{2g}$ | | |
| $P\bar{3}c1(D_{3d}^4) - a^- a^- a^-$ | | |
| A1 | 2a/ D_3 | $A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$ |
| A2 | 4d/ C_3 | $A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus 2E_g \oplus 2E_u$ |
| B' | 2b/ S_6 | $A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus 2E_u$ |
| B'' | 4d/ C_3 | $A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus 2E_g \oplus 2E_u$ |
| O1 | 6f/ C_2 | $A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus 2A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| O2 | 12g/ C_1 | $3A_{1g} \oplus 3A_{1u} \oplus 3A_{2g} \oplus 3A_{2u} \oplus 6E_g \oplus 6E_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 8A_{2u} \oplus 15E_u; \Gamma_R = 6A_{1g} \oplus 14E_g; \Gamma_{ac} = A_{2u} \oplus E_u; \Gamma_s = 7A_{1u} \oplus 8A_{2g}$ | | |
| $P2_1/c(C_{2h}^5) - a^0 a^0 c^+$ | | |
| A1 | 2b / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| A2 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| B' | 2a / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| B'' | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O1 | 2d / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| O2 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O3 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O4 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O5 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 26A_u \oplus 25B_u; \Gamma_R = 18A_g \oplus 18B_g; \Gamma_{ac} = A_u \oplus 2B_u$ | | |
| $A2/n(C_{2h}^6) - a^- b^- b^-$ | | |
| A1 | 4e / C_2 | $A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$ |
| A2 | 8f / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| B' | 4d / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| B'' | 8f / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O1 | 4e / C_2 | $A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$ |
| O2 | 8f / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O3 | 8f / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O4 | 8f / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O5 | 8f / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 22A_u \oplus 23B_u; \Gamma_R = 20A_g \oplus 22B_g; \Gamma_{ac} = A_u \oplus 2B_u$ | | |

Tabela 18: (continuação)

| Átomo | Sim. Wyckoff/sítio | Representações irreduzíveis |
|--|--------------------|--|
| $A2/m(C_{2h}^3) - a^0b^-b^-$ | | |
| A1 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| A2 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| A3 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| B'1 | 2a / C_{2h} | $A_u \oplus 2B_u$ |
| B'2 | 2d / C_{2h} | $A_u \oplus 2B_u$ |
| B''1 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| B''2 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| O1 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| O2 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| O3 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| O4 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O5 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O6 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 18A_u \oplus 27B_u; \quad \Gamma_R = 25A_g \oplus 17B_g; \quad \Gamma_{ac} = A_u \oplus 2B_u$ | | |
| $P\bar{1}(C_i^1) - a^-b^-c^-$ | | |
| A1 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| A2 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| A3 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| B'1 | 1a / C_i | $3A_u$ |
| B'2 | 1b / C_i | $3A_u$ |
| B''1 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| B''2 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O1 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O2 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O3 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O4 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O5 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O6 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O7 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O8 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O9 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 45A_u; \quad \Gamma_R = 42A_g; \quad \Gamma_{ac} = 3A_u$ | | |

Tabela 18: (continuação)

| Átomo | Sim. Wyckoff/sítio | Representações irredutíveis |
|--|--------------------|--|
| $P\bar{3}(S_6^1)-a^+a^+a^+$ | | |
| A1 | 1b / S_6 | $A_u \oplus E_u$ |
| A2 | 3f / C_i | $3A_u \oplus 3E_u$ |
| A3 | 2d / C_3 | $A_g \oplus A_u \oplus E_g \oplus E_u$ |
| A4 | 6g / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| B'1 | 1a / S_6 | $A_u \oplus E_u$ |
| B'2 | 3e / C_i | $3A_u \oplus 3E_u$ |
| B''1 | 2d / C_3 | $A_g \oplus A_u \oplus E_g \oplus E_u$ |
| B''2 | 6g / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| O1 | 6g / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| O2 | 6g / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| O3 | 6g / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| O4 | 6g / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| O5 | 6g / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| O6 | 6g / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3E_g \oplus 3E_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 33A_u \oplus 33E_u; \quad \Gamma_R = 26A_g \oplus 26E_g; \quad \Gamma_{ac} = A_u \oplus E_u$ | | |
| $C2/m(C_{2h}^3)-a^0b^+b^+$ | | |
| A1 | 2c / C_{2h} | $A_u \oplus 2B_u$ |
| A2 | 2d / C_{2h} | $A_u \oplus 2B_u$ |
| A3 | 4f / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| A4 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| A5 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| A6 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| B'1 | 2a / C_{2h} | $A_u \oplus 2B_u$ |
| B'2 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| B'3 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| B''1 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| B''2 | 2b / C_{2h} | $A_u \oplus 2B_u$ |
| B''3 | 4e / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| O1 | 4h / C_2 | $A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$ |
| O2 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| O3 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| O4 | 4i / C_s | $2A_g \oplus A_u \oplus B_g \oplus 2B_u$ |
| O5 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O6 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O7 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O8 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O9 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O10 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O11 | 8j / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 44A_u \oplus 55B_u; \quad \Gamma_R = 42A_g \oplus 36B_g; \quad \Gamma_{ac} = A_u \oplus 2B_u$ | | |

Tabela 18: (continuação)

| Átomo | Sim. Wyckoff/sítio | Representações irredutíveis |
|-------|--------------------|---|
| | | $\overline{\mathbf{P1}}(C_i^1) - a^+b^+c^+$ |
| A1 | 1b / C_i | $3A_u$ |
| A2 | 1f / C_i | $3A_u$ |
| A3 | 1g / C_i | $3A_u$ |
| A4 | 1h / C_i | $3A_u$ |
| A5 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| A6 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| A7 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| A8 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| B'1 | 1a / C_i | $3A_u$ |
| B'2 | 1c / C_i | $3A_u$ |
| B'3 | 1d / C_i | $3A_u$ |
| B'4 | 1e / C_i | $3A_u$ |
| B''1 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| B''2 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| B''3 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| B''4 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O1 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O2 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O3 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O4 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O5 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O6 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O7 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O8 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O9 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O10 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O11 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O12 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O13 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O14 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O15 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O16 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O17 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| O18 | 2i / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u$ |
| | | $\Gamma_{iv} = 99A_u; \quad \Gamma_R = 78A_g; \quad \Gamma_{ac} = 3A_u$ |

Tabela 18: (continuação)

| Átomo | Sim. Wyckoff/sítio | Representações irreduzíveis |
|--|--------------------|--|
| $P2_1/c(C_{2h}^5) - a^+b^-b^-$ | | |
| A1 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| A2 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| A3 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| B'1 | 2a / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| B'2 | 2b / C_i | $3A_u \oplus 3B_u$ |
| B''1 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| B''2 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O1 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O2 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O3 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O4 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O5 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O6 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O7 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O8 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| O9 | 4e / C_1 | $3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$ |
| $\Gamma_{iv} = 47A_u \oplus 46B_u; \quad \Gamma_R = 42A_g \oplus 42B_g; \quad \Gamma_{ac} = A_u \oplus 2B_u$ | | |

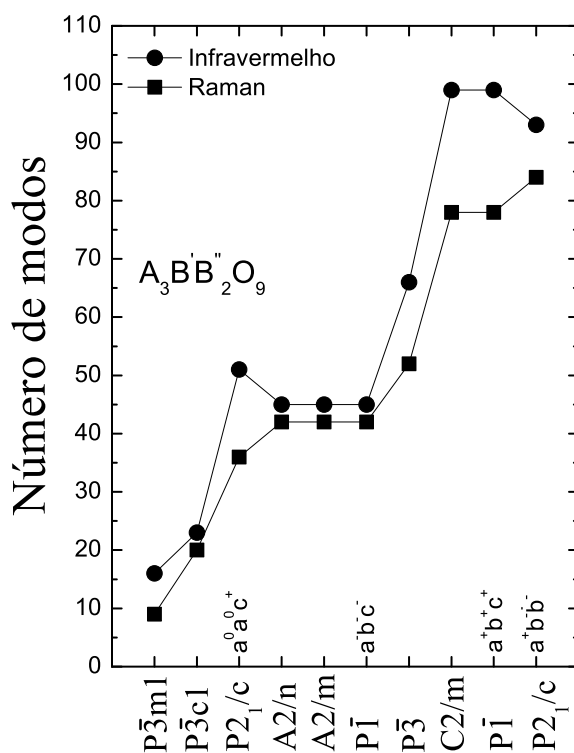
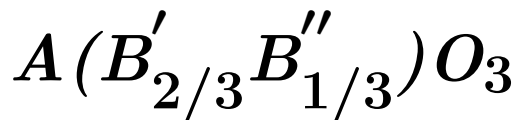


Figura 56: Dependência do aumento do número de modos vibracionais infravermelho e Raman ativos com o grupo espacial

7 *Espectro vibracional das perovskitas complexas*



Antes de apresentarmos os resultados obtidos na família de perovskitas com a estequiometria $A(B'_{2/3}B''_{1/3})O_3$, é importante fazemos uma revisão do espectro vibracional das perovskitas de ordem 1:2, para podermos compreender as diferenças entre os espectros de fônons das estruturas desordenadas e ordenadas.

Os compostos que usaremos para revisar o espectro de fônons das perovskitas de ordem 1:2 (simetria $P\bar{3}m1$) são o $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ (BMT), $Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BMN) e $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (BZN). As **Figuras 57 e 58** mostram os espectros Raman do BMT(195), BMN(195), BZN(93) e BZT(196). Como vimos nos capítulos anteriores os espectros vibracionais das perovskitas cúbica simples e complexas (de ordem 1:1) possuem características únicas e marcantes. De acordo com a teoria de grupos, as perovskitas de simetria $Pm\bar{3}m$ não possuem modos Raman ativos, mas é previsto a observação de três bandas no espectro infravermelho. Em geral, as bandas observadas no espectro infravermelho destas perovskitas são largas, como foi observado no PFN. Por outro lado, as perovskitas cúbicas ordenadas de simetria $Fm\bar{3}m$, possuem quatro bandas previstas pela teoria de grupos tanto para o espectro Raman quanto para o espectro infravermelho. Observe através das **Figuras 57 e 58**, que estes compostos apresentam os quatro modos característicos do espectro Raman das perovskitas cúbicas ordenadas (T, ν_5 , ν_2 e ν_1)

com bandas adicionais na região entre o modo translacional T e ν_5 , como mostrado na **Figura 57(b)**.

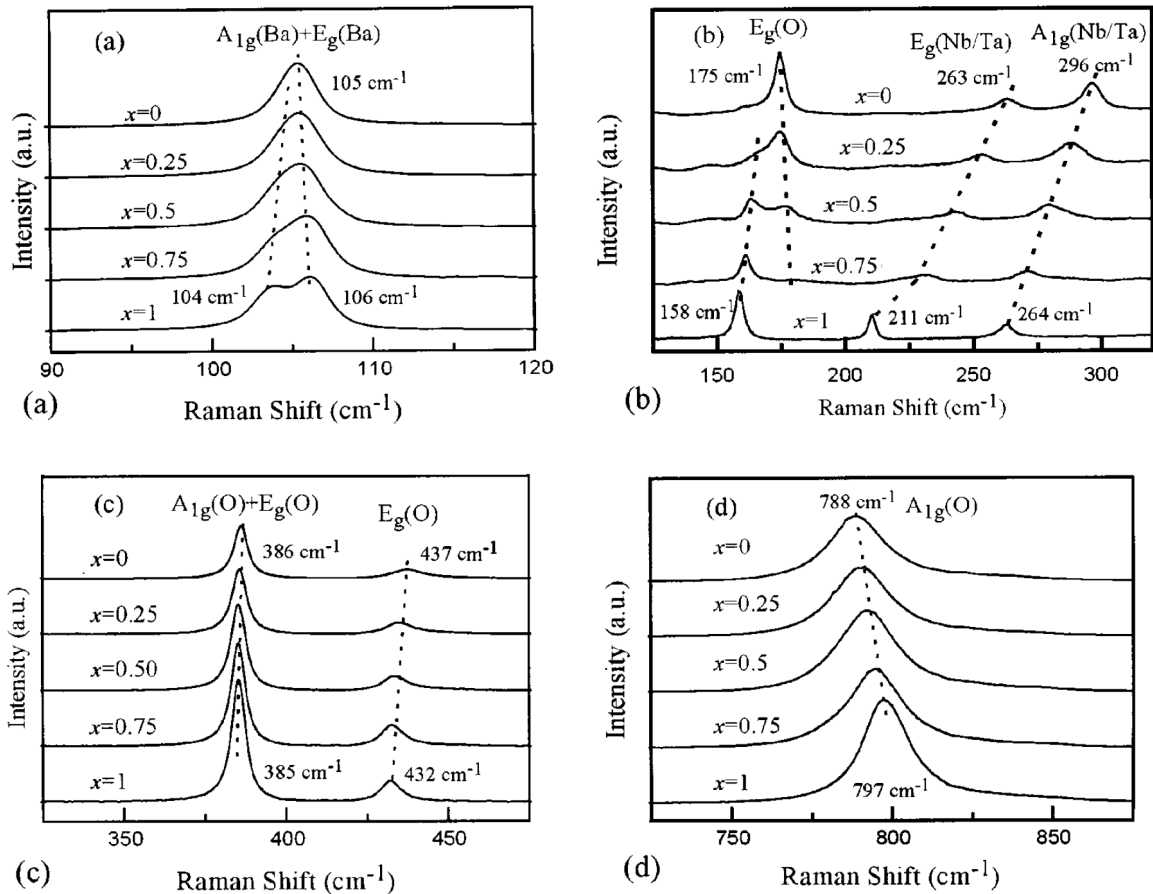


Figura 57: Espectros Raman dos materiais $xBMT - (1 - x)BMN$ (Reproduzido da Ref.(195))

Segundo cálculos de teoria de grupos, que fizemos no capítulo anterior, são esperados nove e dezesseis fônons Raman e infravermelho ativos, respectivamente para o grupo espacial $P\bar{3}m1(D_{3d}^3)$ de mais alta simetria entre as estruturas das perovskitas de ordem 1:2. As atribuições dos modos normais de vibrações em termos das representações irreduzíveis do grupo fator D_{3d} é dada a seguir:

$$\Gamma(P\bar{3}m1) = 4A_{1g} \oplus 5E_g \oplus 7A_{2u} \oplus 9E_u, \quad (7.1)$$

onde os modos g e u são Raman e infravermelho ativos, respectivamente.

Como podemos ver principalmente através da **Figura 57** os autores designaram as bandas extras como sendo devido aos movimentos cujas representações irreduzíveis são

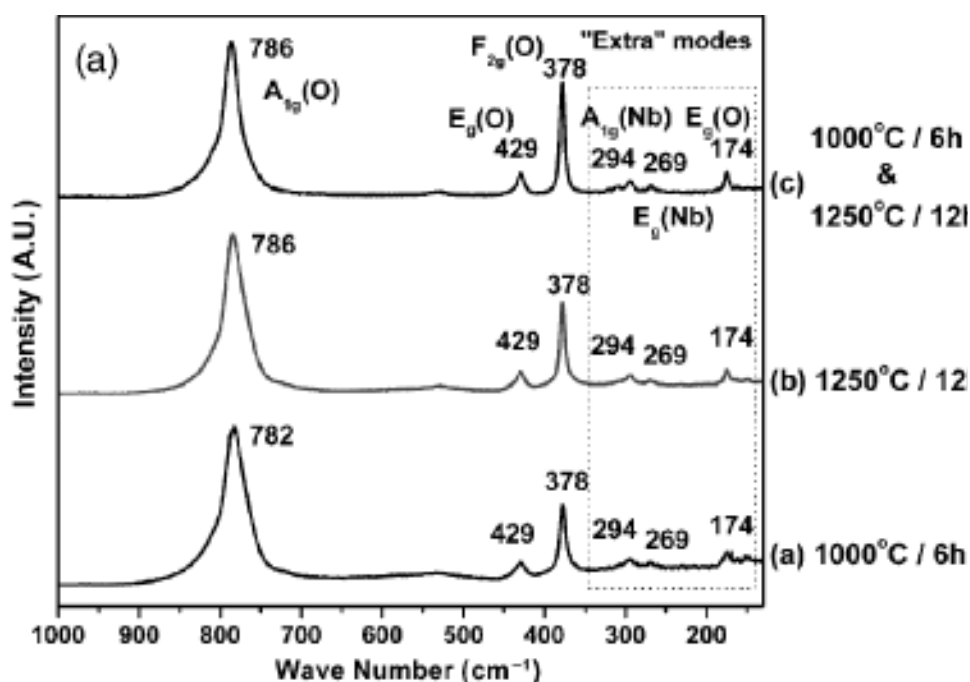


Figura 58: Espectros Raman do BZN em várias condições de síntese (Reproduzido da Ref. (93))

A_{1g} e E_g . Além disso, o principal argumento usado para explicar a ordem 1:2 nestes compostos foi o aparecimento destas bandas extras. De fato estas bandas diferenciam muito bem as estruturas $Fm\bar{3}m$ de $P\bar{3}m1$.

As **Figuras 59, 60 e 61**, reproduzem os espectros de refletividade no infravermelho do BMT (197), BMN (198) e BZN (199) respectivamente. Todos estes espectros são bastante similares entre si e muito distintos daqueles das perovskitas cúbicas desordenadas e de ordem 1:1, devido ao fato de aparecerem em seus espectros uma banda centrada em torno de 530 cm^{-1} e a alta divisão das bandas entre 200 e 500 cm^{-1} .

Assim como os espectros Raman e infravermelho da perovskita cúbica de ordem 1:1 serviram como padrão para comparar as estruturas das perovskitas $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ ordenadas das desordenadas e também verificar as distorções sofridas na estrutura devido à redução de simetria, os espectros Raman das perovskitas tais como BMT, BNN e BZN servirão de padrão para distinguir entre as perovskitas de ordem 1:1 e 1:2.

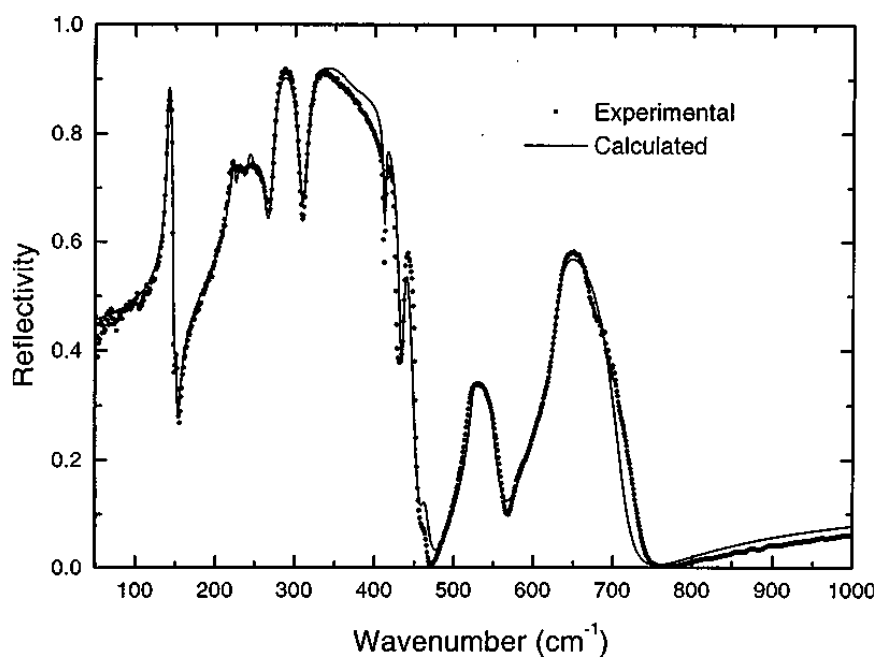


Figura 59: Espectros de refletividade do BMT (Reproduzido da Ref. (197))

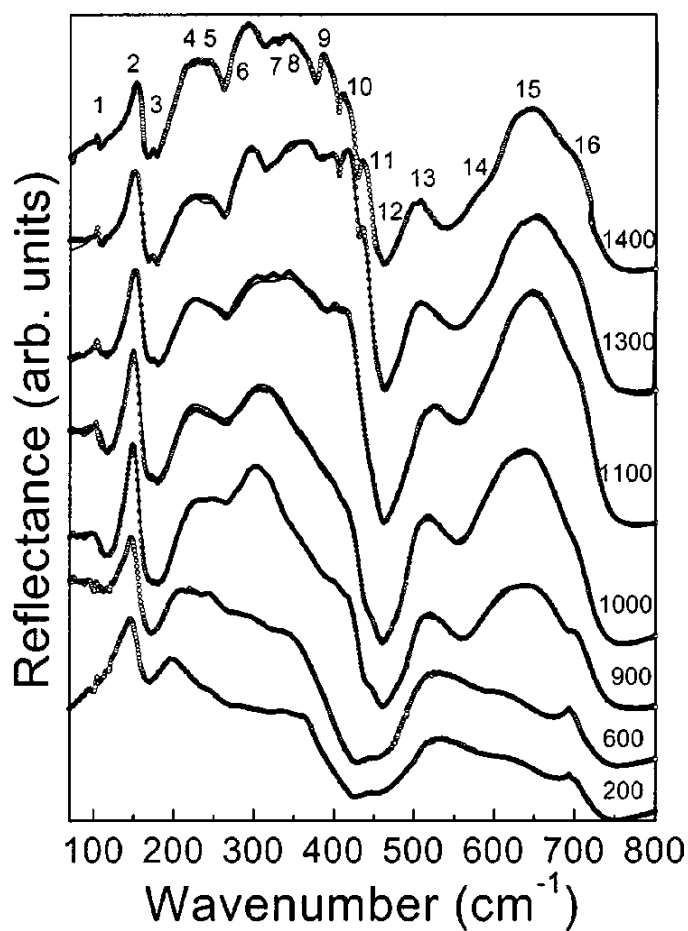


Figura 60: Espectros de refletividade do BMN (198), para diferentes temperaturas de sinterização (em °C).

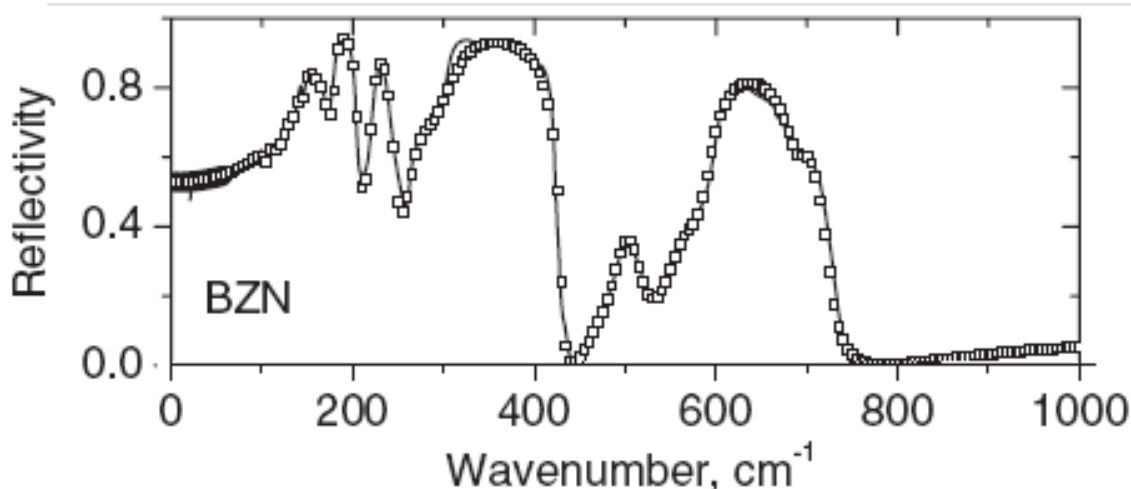


Figura 61: Espectros de refletividade no infravermelho (quadrado) e simulado (linha) do sistema $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (Reproduzido da Ref. (199))

7.1 $A(\text{In}_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$, com $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{B}'' = \text{U}, \text{W}$

Como já foi discutido, as perovskitas $A(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ possuem em suas estruturas octaedros tipo $B'O_6$ e $B''O_6$, que se alternam ao longo de uma dada direção. Neste caso particular, a razão desta alternância de octaedros é de dois octaedros $B'O_6$, para um octaedro $B''O_6$, por isso estas perovskitas são chamadas de perovskitas duplas de ordem 1:2. No entanto, muitas perovskitas com estequiometria 1:2 exibem as estruturas cristalinas característica da ordem 1:1. No caso em que os octaedros são ordenados na razão 1:1, a fórmula $A(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ pode ser re-escrita como $A_2B'(B'_{1/3}B''_{2/3})O_6$, onde um cátion B' ocupa 100 % das posições possíveis no centro de um octaedro e o restante $B'_{1/3}B''_{2/3}$ compartilham as outras posições para gerar uma estrutura de ordem 1:1 (um octaedro $B'O_6$ para um $(B'_{1/3}B''_{2/3})O_6$).

Na família de perovskitas que iremos estudar os espectros vibracionais seguem as características do tipo 1:2 desordenada, onde neste caso, a ordem observada para tais compostos é a ordem 1:1. Iremos dividir este capítulo em duas seções, uma na qual discutiremos os espectros de fônons das perovskitas $A(\text{In}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ com $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ e $\text{B}'' = \text{U}, \text{W}$ e outra que discutiremos os espectros de fônons das perovskitas $A(\text{Fe}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ com $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ e $\text{B}'' = \text{Te}, \text{W}$. Algumas informações cristalográficas das estruturas destes compostos estão dados na **Tabela 19**. Mais adiante, tentaremos buscar uma correlação

entre os fônons destes compostos com os daqueles das perovskitas ordenadas. Observe que os fatores de tolerância (t) foram calculados de acordo com as seguintes equações:

1. Para $A(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{\left(\frac{2r_{B'} + r_{B''}}{3} + r_O\right)} \quad (7.2)$$

2. Para $A(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{\left(\frac{r_{B'} + 2r_{B''}}{3} + r_O\right)} \quad (7.3)$$

onde r_A é o raio do cátion divalente ($A = \text{Ba}, \text{Ca}$ e Sr) com coordenação XII, r_O é o raio do oxigênio, $r_{B'}$ e $r_{B''}$ são os respectivos raios dos cátions trivalente (Fe e In) e hexavalente (U, Te e W) com coordenação VI. Esta equação é uma re-adaptação daquela derivada por Goldschmidt (7) para os compostos em estudo, usando o raio iônico médio $r_B = \frac{2r_{B'} + r_{B''}}{3}$. Os raios iônicos foram extraídos da Ref. (6).

Galasso (79) propôs inicialmente que a estrutura do $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (BIWO) pertencesse ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, com parâmetro de rede 8,321 Å. Fuentes *et al.*(80) usaram as técnicas de difração de raios-X em pó e microscopia eletrônica de alta resolução para determinar a estrutura dos compostos $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (SIWO) e BIWO. Ficou determinado que o SIWO pertence ao sistema ortorrômbico com grupo espacial $Pnma$ ($a^-b^+a^-$) enquanto que o BIWO possui em sua estrutura a coexistência de duas fases com 70% da cúbica ordenada $Fm\bar{3}m(a^0a^0a^0)$ e 21% da fase cúbica desordenada $Pm\bar{3}m(a^0a^0a^0)$.

Sleight e Ward (77) investigaram as estruturas cristalinas de trinta e oito compostos contendo urânio, entre os quais podemos citar o Ba_2InUO_6 , Sr_2InUO_6 e $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$,

Tabela 19: Informações cristalográficas das perovskitas $A(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$, com $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{B}' = \text{Fe}$ e $\text{In}, \text{B}'' = \text{Te}, \text{U}, \text{W}$

| Compostos | símbolos | G. E. | a(Å) | b(Å) | c(Å) | $\beta(^{\circ})$ | $V(\text{Å}^3)$ | $\phi(^{\circ})$ | $\psi(^{\circ})$ | A-O(Å) | B'-O(Å) | B''-O(Å) | t | Ref. |
|---|----------|--------------|--------|--------|--------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|--------|---------|----------|-------|-----------|
| $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ | SIWO | Pnma | 5,7701 | 8,1431 | 5,7546 | 90,00 | 270,39 | 11,5 | 11,0 | 2,900 | 2,078 | 2,078 | 0,947 | (80) |
| $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ | BIWO | $Fm\bar{3}m$ | 8,3150 | 8,3150 | 8,3150 | 90,00 | 574,90 | 0,00 | 0,00 | 2,940 | 2,125 | 2,032 | 1,001 | (80) |
| $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ | BIUO | $Fm\bar{3}m$ | 8,4960 | 8,4960 | 8,4960 | 90,00 | 613,00 | 0,00 | 0,00 | 3,004 | 2,124 | 2,124 | 0,975 | (78) |
| $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ | SIUO | $P2_1/n$ | 5,8676 | 5,9119 | 8,3219 | 89,99 | 288,70 | 12,5 | 11,2 | 2,730 | 2,162 | 2,141 | 0,923 | (p.t.) |
| $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ | SFWO | I4/m | 5,5784 | 5,5784 | 7,8659 | 90,00 | 244,8 | 5,00 | 0,00 | 2,789 | 1,989 | 1,957 | 1,025 | (32, 76) |
| $\text{Ca}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ | CFWO | $P2_1/n$ | 5,4180 | 5,5093 | 7,7031 | 90,04 | 229,9 | 10,0 | 14,0 | 2,519 | 1,995 | 1,976 | 0,992 | (32, 76) |
| $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{Te}_{1/3})\text{O}_3$ | SFTO | I4/m | 5,5614 | 5,5614 | 7,8670 | 90,00 | 243,3 | 5,00 | 0,00 | 2,790 | 1,990 | 1,960 | 1,028 | (29, 151) |

G. E. = grupo espacial, $\phi(^{\circ})$ e $\psi(^{\circ})$ são os giros entre os octaedros em torno dos eixos [001] e [110], respectivamente, p. t. = presente trabalho

cujas estruturas eram cúbicas ordenadas $Fm\bar{3}m$, com parâmetros de rede 8,521 Å, 8,33 Å e 8,512 Å, respectivamente. Mais tarde, Berthon *et al.*(78), re-examinaram a estrutura cristalina do $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$, confirmando que este composto pertence ao grupo espacial cúbico ordenado $Fm\bar{3}m$, com parâmetro de rede igual a 8,496 Å. A estrutura cristalina do $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{U}_{1/3})\text{O}_3$ (SIUO) está sob investigação pelo grupo de pesquisa da UNSL (200). De acordo com estes autores o padrão de difração de raios-X deste composto é característico de um composto com grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Desta forma, nenhum dos compostos supracitados mostram uma ordem do tipo 1:2 entre os cátions In e U ou In e W. Assim, os espectros vibracionais destes compostos serão analisados baseados na teoria de grupos apresentada no **Capítulo 4** para as perovskitas duplas de ordem 1:1 ao invés de para as perovskitas duplas de ordem 1:2.

A **Figura 62** mostra os espectros de espalhamento Raman dos compostos BIUO, SIUO, BIWO e SIWO. Apesar dos compostos mencionados acima pertencerem a duas estruturas cristalinas diferentes (cúbica e monoclinica) os seus espectros Raman são bastante similares. De fato algumas fases tetragonal, ortorrômbica e monoclinica para as perovskitas duplas resultam de pequenas distorções da cela cúbica com simetria $Fm\bar{3}m$, devido às inclinações dos octaedros. Os espectros Raman foram organizados desta maneira, afim de mostrar o deslocamento das bandas para a região de altos números de ondas, da banda mais intensa (ν_1).

O BIWO e BIUO exibem uma estrutura cúbica pertencendo ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ com $Z = 1$, que é a mesma exibida pela perovskita ideal ABO_3 , onde os íons A, B e O ocupam sítios de simetria 1b, 1a e 3c, respectivamente. Através da análise de grupo fator obtemos a seguinte distribuição em termos das representações irredutíveis do grupo pontual O_h .

$$\Gamma(Pm\bar{3}m) = 4F_{1u}(IR) \oplus F_{2u}(s), \quad (7.4)$$

onde, uma das quatro vibrações triplamente degeneradas F_{1u} correspondem ao modo acústico e F_{2u} é um modo silencioso (s). Assim, uma perovskita ideal de simetria $Pm\bar{3}m$ não deve apresentar nenhum modo ativo Raman de primeira ordem. Contudo, ob-

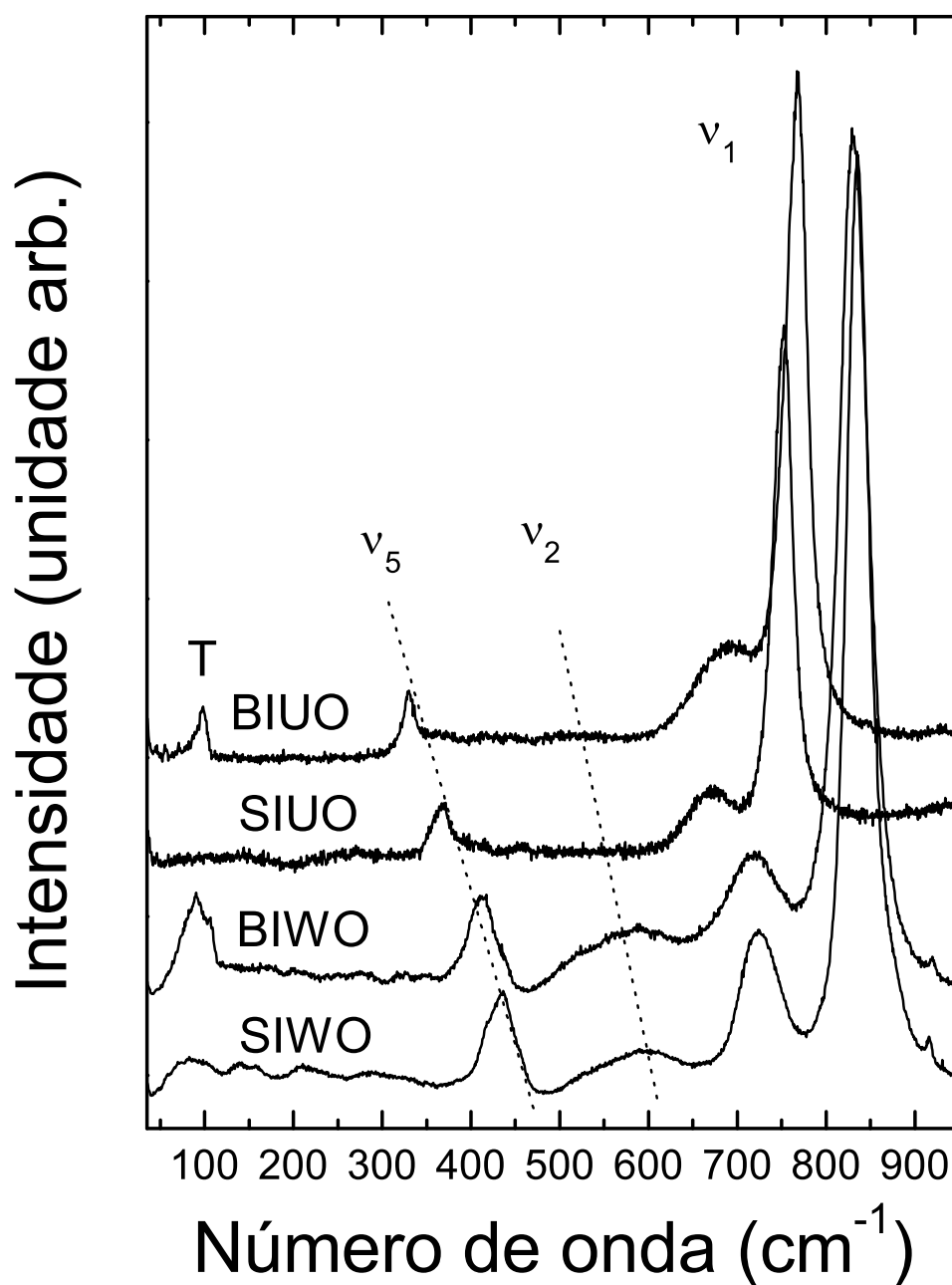


Figura 62: Espectros Raman dos compostos BIUO, SIUO, BIWO e SIWO medidos à temperatura ambiente.

servamos claramente da **Figura 62** cinco vibrações em 767, 688, 513, 331 e 98 cm^{-1} para o BIUO, e em 830, 717, 567, 412 e 90 cm^{-1} para o BIWO.

A observação de modos Raman de primeira ordem “proibidos” num composto com simetria $Pm\bar{3}m$ foi também reportado por Maczka *et al.*(201). Eles observaram pelo menos 3 modos Raman em 804, 416 e 115 cm^{-1} para o $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{Mo}_{1/3})\text{O}_3$. Estes autores desconsideraram a possibilidade que estes modos apareçam ou devido a desordem induzida pela quebra das regras de seleção que conduziria à ativação de modos Raman e infravermelho silenciosos, ou a existência de regiões ordenadas com uma simetria particular que permite o aparecimento de espalhamento Raman, analisando os espectros Raman e infravermelho do $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ que exhibe uma mistura de ambas estruturas ordenada ($Fm\bar{3}m$) e desordenada ($Pm\bar{3}m$). Eles entenderam que o aparecimento de fônons Raman pode ser explicado pela presença de domínios ordenados 1:1 embutidos na matriz desordenada $Pm\bar{3}m$.

Considerando agora que haja uma ordem 1:1 resultante de uma estrutura com cela unitária com simetria $Fm\bar{3}m$ e $Z = 4$. De acordo com a **Tabela 12** do **Capítulo 4**, a distribuição dos modos óticamente ativos em termos das representações irredutíveis do grupo fator O_h , é a seguinte:

$$Fm\bar{3}m = A_{1g}(\nu_1) \oplus E_g(\nu_2) \oplus 2F_{2g}(T, \nu_5) \oplus 4F_{1u}(2T, \nu_3, \nu_4), \quad (7.5)$$

onde $A_{1g}(\nu_1) \oplus E_g(\nu_2) \oplus 2F_{2g}$ e $4F_{1u}$ são modos ativos Raman e infravermelho, respectivamente. A letra T refere-se a modos translacionais e ν_i ($i=1, 2, 3, 4$ e 5) a modos internos dos octaedros $B''O_6$, onde ν_1 corresponde ao estiramento totalmente simétrico, ν_2 e ν_3 aos estiramentos assimétricos, ν_4 e ν_5 aos respectivos dobramentos assimétricos e simétricos.

No **Capítulo 5**, investigamos os espectros Raman das perovskitas duplas tetragonal ($I4/m$) SCWO e monoclinicas ($P2_1/n$) CCWO, SCTO e CCTO. Os espectros obtidos são muito similares àqueles mostrados na **Figura 62**. Isto é consistente com o fato de que ambas as estruturas $I4/m$ e $P2_1/n$ resultam de pequenas distorções da rede cúbica

$Fm\bar{3}m$. O resultado mais interessante, foi observar que o espectro Raman é dominado pelos modos internos do octaedro $\text{B}''\text{O}_6$ ($\text{B}'' = \text{W}$ e Te). Seguindo a discussão apresentada no referido capítulo, designamos então como ν_1, ν_2, ν_5 e os modos da rede, as vibrações em 767 (830), 513 (567), 331 (412) e 98 (90) cm^{-1} para o BIUO (BIWO), respectively. Estas designações estão também de acordo com aquelas dadas por Liegeois-Duyckaerts e Tarte (132) que mediram ambos espectros IR e Raman de várias perovskitas baseadas em W, Te, Mo e U, junto com aquelas apresentadas nas Refs. (90, 133, 201, 202).

Resta agora determinar a natureza da banda observada na região de 625 a 725 cm^{-1} nos espectros da **Figura 62**. A diferença ($\Delta\nu$) entre o número de onda desta banda e o do modo ν_1 é de aproximadamente 80 e 112 cm^{-1} para os compostos contendo urânio e tungstênio, respectivamente. Há indícios de que esta banda também apareça em outros compostos contendo índio, tais como o $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ (BITO) e $\text{Sr}_2\text{InTaO}_6$ (SITO) em 727 e 741 cm^{-1} , respectivamente (133). Além disso, poucos compostos mostraram a divisão entre os modos ν_1 , devido à redução de simetria da cela unitária, como observado para os compostos BITO e SITO (133). Embora os autores não discutiram seus resultados em termos dos modos vibracionais do octaedro TaO_6 , de acordo com o modelo apresentado aqui, para o composto contendo bário, os modos tipo ν_1 são localizados em 839 e 801 cm^{-1} (com $\Delta\nu_1 = 38 \text{ cm}^{-1}$), enquanto que para o composto contendo estrôncio estas bandas foram localizadas em 825 e 802 cm^{-1} ($\Delta\nu_1 = 23 \text{ cm}^{-1}$). A banda adicional observada nestes compostos são centradas em 727 e 741 cm^{-1} para os respectivos compostos BITO e SITO. Observe que a diferença entre o modo ν_1 (o de mais baixa frequência) e esta banda é de 74 e 61 cm^{-1} , para o BITO e SITO, respectivamente. Como esta diferença é muito alta comparada com $\Delta\nu_1$ devemos investigar melhor esta banda. Na discussão do espectro Raman das perovskitas $A(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{B}' = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{In}$; $\text{B}'' = \text{Mo}, \text{W}$) feita por Maćzka *et al.* (201) eles associaram esta banda para os compostos $\text{Ba}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e $\text{Sr}(\text{In}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ como sendo devido à fluorescência porque eles não a observaram na parte anti-Stokes do espectro. Para investigar se este modo é realmente devido à fluorescência dos compostos, medimos todos os espectros Raman dos compostos usando a linha 488 nm (azul) do laser de argônio, e nenhum deslocamento foi observado

nos números de ondas. Se esta banda fosse realmente devido à fluorescência de algum elemento dos compostos ela deveria sofrer um deslocamento devido à mudança na linha de excitação.

Uma possível explicação para o aparecimento dos modos em torno de 700 cm^{-1} está associada com a desordem ocupacional intrínseca apresentada em compostos com estequiometria $\text{A}_2\text{B}'(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_6$. No caso das perovsquitas duplas $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ estudadas no **Capítulo 5**, não há nenhuma desordem intrínseca nos sítios de simetria de B'' e o octaedro CoO_6 foi tratado como virtual.

Para uma estrutura cristalina perfeita o espectro de fônon Raman de primeira ordem consiste em linhas estreitas que correspondem a modos do centro da zona de Brillouin que obedecem as regras de seleção de polarização definidas.

Para o caso de estruturas cristalinas desordenadas, porém, algumas características podem ser observadas no espectro de fônons. Entre outros, a divisão de alguns picos que envolvem diferentes elementos que compartilham o mesmo sítio da rede, ou seja, um comportamento tipo dois-fônons, como observado por Moura *et al.*(203) para $\text{Tb}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$. Então, desde que no presente caso há uma desordem intrínseca nos sítios de B'' , os modos Raman ativos que originam-se de ambos os octaedros $\text{B}'\text{O}_6$ e $\text{B}''\text{O}_6$ podem surgir.

Em compostos contendo índio tais como a perovsquta simples LaInO_3 (204) e outros como SrIn_2O_3 (205) e NaInO_2 (206) o modo de respiração do octaedro InO_6 (ν_1) é localizado em torno de $600, 542$ e 504 cm^{-1} , respectivamente. Os comprimentos das ligações In-O são em média $2,16 \text{ \AA}$, $2,20 \text{ \AA}$ e $2,25 \text{ \AA}$ para o LaInO_3 , SrIn_2O_3 e NaInO_2 , respectivamente. Observe que a energia do modo $\nu(\text{InO}_6)$ é sensível à variação do comprimento da ligação In-O. Nos casos SIWO e SIUO, cujos comprimentos das ligações In - O são em média $2,078$ e $2,162 \text{ \AA}$ os números de ondas são, 724 e 670 cm^{-1} , respectivamente. Além do mais, a diminuição do tamanho dos octaedros $\text{B}''\text{O}_6$ pode conduzir ao endurecimento da ligação In-O que dá origem ao aumento observado do número de onda $\nu_1(\text{InO}_6)$ quando comparado com o do da perovsquta simples. Baseado nesta suposição, designaremos as bandas em 688 e 717 cm^{-1} para BIUO e BIWO, respectivamente, como o modo ν_1 do

octaedro InO_6 posicionado nos sítios $2c$.

A posição desta banda sofre influência direta com a troca do cátion B'' . Levando em conta o volume da cela unitária cúbica do BITO e monoclinica do SITO encontrado por Woodward (207) e o fator de tolerância, calculado usando os raios iônicos encontrados na Ref. (6) e a **Equação 7.2**, chegamos a uma correlação como mostrado na **Figura 63**. A linha pontilhada é apenas uma guia para os olhos. Podemos observar dois grupos de comportamento, com inclinações diferentes para os compostos contendo bário e estrôncio. A redução do volume da cela unitária induz um aumento na frequência $\nu(\text{InO}_6)$, como normalmente se observa. O aumento no fator de tolerância também conduz a um aumento no referido número de onda.

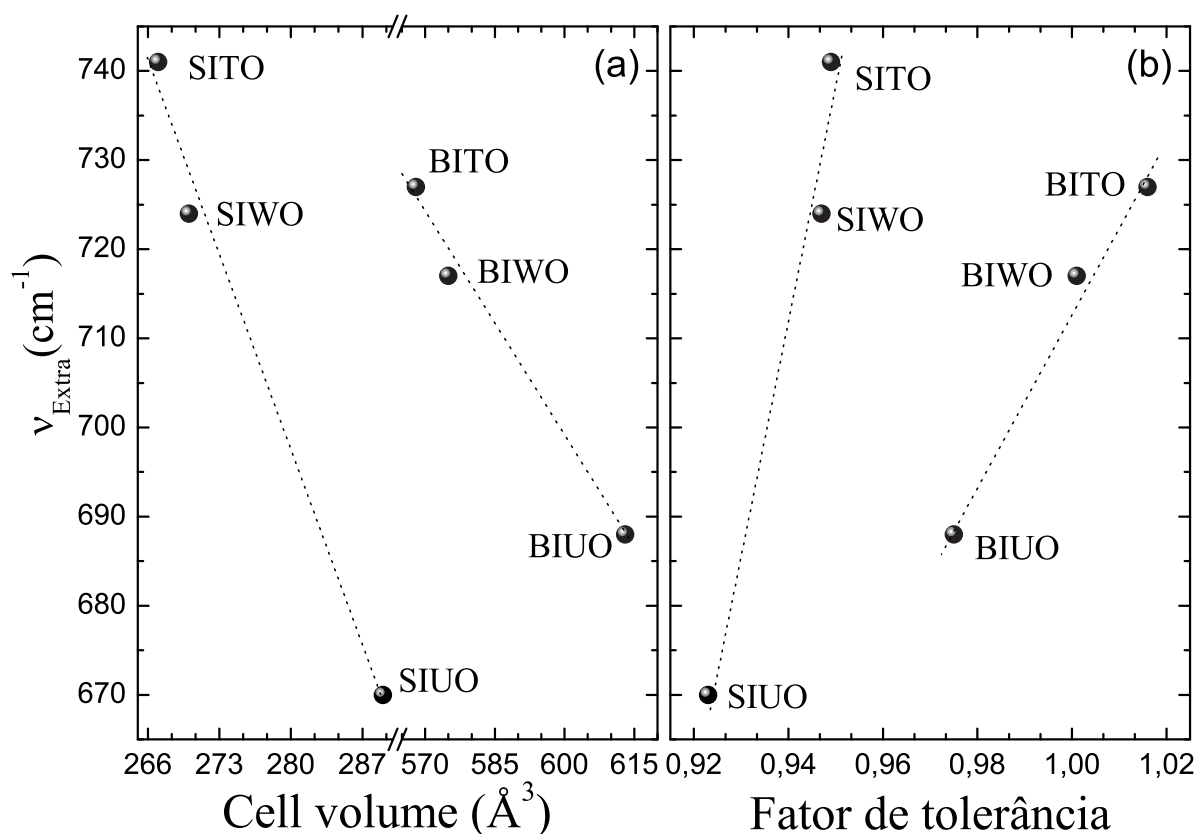


Figura 63: Correlação entre a frequência do modo extra (em cm^{-1}) e (a) volume da cela unitária e (b) fator de tolerância para os compostos SITO, SIWO, SIUO, BITO, BIWO e BIUO.

A **Figura 64** mostra três bandas fortes em 293, 371 e 603 cm^{-1} para BIUO e em 299, 360 e 653 cm^{-1} para BIWO. De acordo com a Ref. (132), as bandas ν_3 e ν_4 de várias perovsquitas baseadas em W, U, Te e Mo aparecem nas regiões espectrais 580-656 e

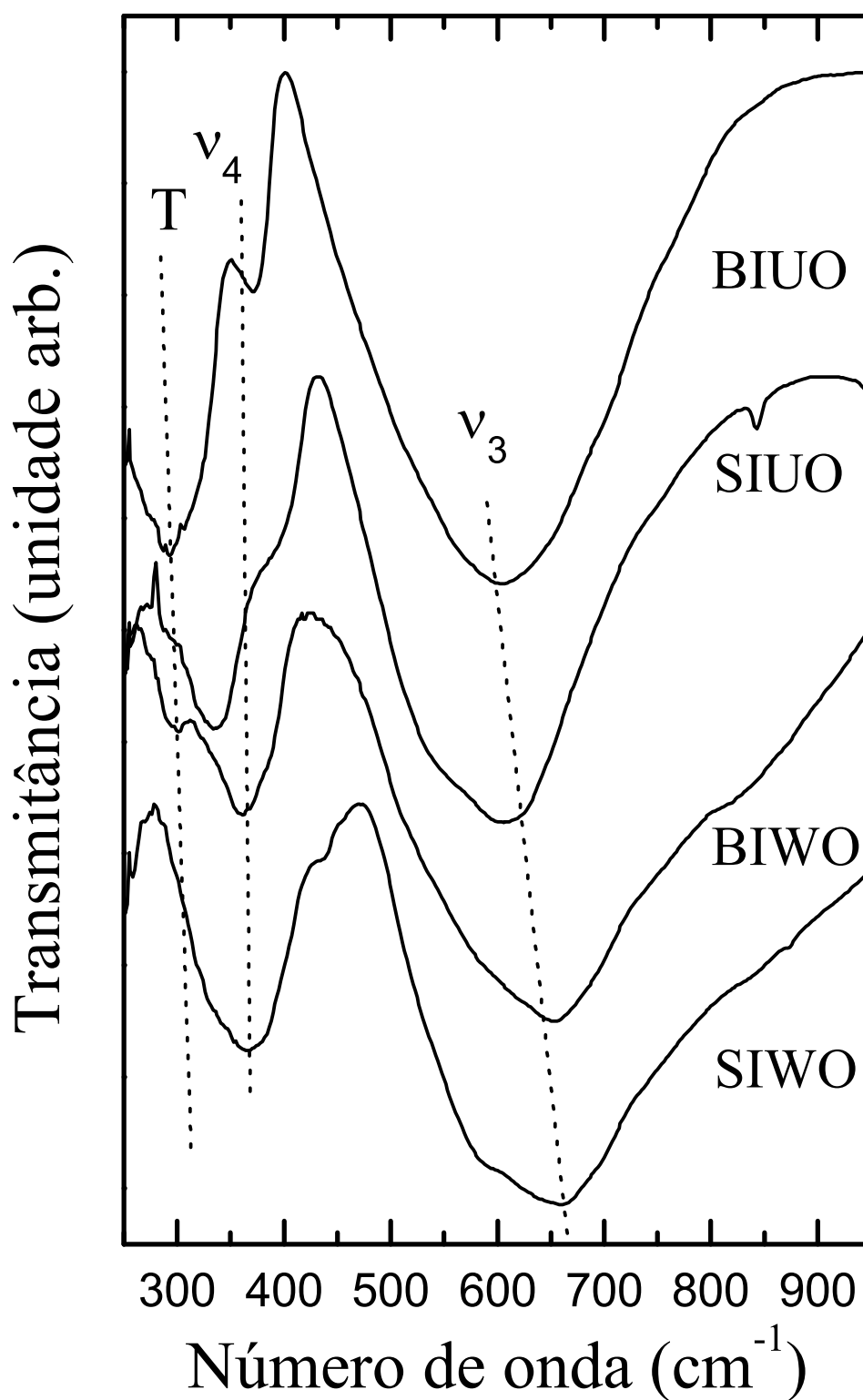


Figura 64: Espectros de transmitância no infravermelho dos compostos BIUO, SIUO, BIWO e SIWO medidos à temperatura ambiente.

Tabela 20: Número de ondas Raman (em cm^{-1}) das perovskitas AIBO.

| SIUO($\text{P}2_1/\text{n}$) | | BIUO($\text{Fm}\bar{3}m$) | | BIWO($\text{Fm}\bar{3}m$) | | SIWO($\text{P}2_1/\text{n}$) | | Simetria |
|--------------------------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------------------|-----|--------------------------------|-----|----------|
| Raman | IV | Raman | IV | Raman | IV | Raman | IV | |
| 752 | | 767 | | 830 | | 836 | | ν_1 |
| | 604 | | 603 | | 653 | | 660 | ν_3 |
| | 551 | | | | | | 593 | ν_3 |
| | | 513 | | 567 | | 590 | | ν_2 |
| 368 | | 331 | | 412 | | 420 | | ν_5 |
| | 390 | | | | | | 434 | ν_4 |
| | 335 | | 371 | | 360 | | 366 | ν_4 |
| | | | | 350 | | | | Rede |
| | | | | 324 | | 326 | 335 | Rede |
| 272 | 295 | | 293 | 275 | 299 | 290 | | Rede |
| 252 | | | | 250 | | | | Rede |
| | | | | 205 | | 212 | | Rede |
| | | | | 170 | | 158 | | Rede |
| 146 | | | | 103 | | 141 | | Rede |
| 90 | | 98 | | 90 | | 86 | | Rede |

348-446 cm^{-1} , respectivamente, enquanto que os modos T aparecem abaixo de 300 cm^{-1} . Desta forma designamos as bandas em 293 (299), 371(360) e 603(653) cm^{-1} para BIUO (BIWO) como o modo translacional, estiramento assimétrico e dobramento assimétrico do octaedro $\text{B}''\text{O}_6$, respectivamente. A **Tabela 20** mostra os números de ondas observados nos espectros infravermelho e Raman.

O SIWO e SIUO exibem estruturas perovskitas duplas pertencendo ao grupo espacial monoclinico $\text{P}2_1/\text{n}$ com $Z = 2$. As fórmulas químicas para o SIWO e SIUO são $\text{Sr}_2(\text{In}_{0.87}\text{W}_{0.13})(\text{In}_{0.46}\text{W}_{0.54})\text{O}_6$ e $\text{Sr}_2\text{In}(\text{In}_{1/3}\text{U}_{2/3})\text{O}_6$, respectivamente, indicando que a desordem ocupacional ocorre em ambos sítios de simetria $2c$ ($\text{In}_{0.46}\text{W}_{0.54}$) e $2d$ ($\text{In}_{0.87}\text{W}_{0.13}$) para SIWO, enquanto que isto ocorre somente no sítio de simetria $2c$ para SIUO. De acordo com a **Tabela 12** do **Capítulo 4**, a distribuição dos modos óticamente ativos em termos das representações irredutíveis do grupo fator C_{2h} , é a seguinte:

$$\begin{aligned} \Gamma(\text{P}2_1/\text{n}) = & 12A_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, \nu_5) \oplus 17A_u(8T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6) \oplus \\ & 12B_g(3T, 3L, \nu_1, 2\nu_2, \nu_5) \oplus 16B_u(7T, 3\nu_3, 3\nu_4, 3\nu_6), \end{aligned} \quad (7.6)$$

onde, $A_g + B_g$ são modos Raman ativos e $A_u + B_u$ são modos IR ativos.

Da **Figura 62**, observamos 9 e 6 dos 24 ($12A_g + 12B_g$) modos Raman ativos para SIWO e SIUO, respectivamente. A observação de um número menor de modos em relação ao previsto pela **Equação 7.6** indica que o efeito do campo de correlação é tão baixa que as componentes do grupo fator não são completamente resolvidas. Isto está associado com a baixa distorção monoclinica em relação à cela cúbica ($\beta = 89,98^\circ$ e $90,01^\circ$ para SIUO e SIWO, respectivamente). Seguindo a discussão acima determinamos as vibrações em 752 e 836 cm^{-1} para SIUO e SIWO, respectivamente, como a vibração ν_1 . A vibração em 520 cm^{-1} para SIWO é determinada como ν_2 . O modos de vibração ν_5 foi observado em 368 e 420 cm^{-1} para SIUO e SIWO, respectivamente. Quatro bandas de baixa intensidade foram observados em 90, 146, 252 e 272 cm^{-1} para SIUO, enquanto que seis foram observados em 86, 141, 158, 212, 290 e 326 cm^{-1} para SIWO. Todas estas são designadas como modos da rede. Como discutido previamente, os modos em 670 cm^{-1} para SIUO e 724 cm^{-1} para SIWO correspondem à vibração ν_1 do octaedro InO_6 induzido pela desordem ocupacional. Note que o número de onda ν_1 aumenta quando o comprimento da ligação $\langle (In/B)_{2c} - O \rangle_{eq}$ decresce (veja **Tabela 19**), suportando a hipótese de que esta banda é originada dos octaedros InO_6 posicionados nos sítios $2c$.

Os espectros de transmitância no infravermelho do SIUO e SIWO mostra a presença de bandas intensas características das perovskitas complexas. Para o SIUO as bandas centradas em 575 e 360 cm^{-1} são designadas como os modos ν_3 e ν_4 , respectivamente, enquanto que para o SIWO, estes modos aparecem em 630 e 400 cm^{-1} . Apesar de termos observado um baixo desdobramento dos modos ν_3 e ν_4 com relação ao número de modos esperados para uma estrutura cristalina monoclinica através da **Equação 7.6**, ainda assim podemos observar a tendência ao desdobramento destes modos como mostra **Tabela 20**. Embora que os espectros infravermelho medidos aqui sejam limitados a apenas na região acima de 250 cm^{-1} , para os compostos contendo bário pudemos identificar um dos dois modos translacionais previstos pela teoria de grupos para uma estrutura cúbica $Fm\bar{3}m$, em torno de 300 cm^{-1} . Desta forma, as bandas de baixa frequência em 335 cm^{-1} para SIWO e 295 cm^{-1} para SIUO são designadas como modos da rede.

Os aumentos nos números de ondas dos modos ν_1 e ν_3 , observados nos espectros Raman e infravermelho, respectivamente, vão dos compostos contendo urânio (~ 760 e $\sim 603 \text{ cm}^{-1}$) para os que contêm tungstênio (~ 830 e $\sim 657 \text{ cm}^{-1}$), representando um aumento de aproximadamente 8%. Baseado na dependência da frequência de oscilação harmônica com a massa do oscilador, este aumento pode ser correlacionado com as massas moleculares reduzidas dos octaedros $\mu(\text{WO}_6) = 63 \text{ g/mol}$ e $\mu(\text{UO}_6) = 68 \text{ g/mol}$. Um aumento de 8% na massa do oscilador induzirá uma diminuição de 8% na frequência do mesmo, como observado para o SIUO e SIWO.

7.2 $A(\text{Fe}_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$, com $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{B}'' = \text{Te}, \text{W}$

Em estudos recentes, Ivanov *et al.*(32, 76) investigaram as estruturas cristalinas dos compostos $A(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_6$, com $A = \text{Sr}$ e Ca , através da técnica de difração de nêutrons em pó, mostrando que o SFWO pertence ao grupo espacial $I4/m$ e o CFWO ao grupo espacial $P2_1/n$. Estes compostos possuem estruturas perovskitas parcialmente ordenadas, nas quais os cátions Fe^{3+} e W^{6+} são distribuídos regularmente nas posições dos cátions B da estrutura perovskita simples ABO_3 . Para o SFWO (CFWO), os sítios de simetria $2b$ são ocupados em média 54% (60 %) pelos cátions Fe^{3+} e 46% (40 %) pelos cátions W^{6+} enquanto que os sítios de simetria $2a$ são ocupados em média 79% (73 %) pelos cátions Fe^{3+} e 21% (27 %) pelos cátions W^{6+} . Então é mais conveniente re-escrever a estequiometria refinada final destes compostos na forma: $\text{Sr}_2(\text{Fe}_{0.79}\text{W}_{0.21})(\text{Fe}_{0.54}\text{W}_{0.46})\text{O}_6$ e $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.73}\text{W}_{0.27})(\text{Fe}_{0.60}\text{W}_{0.40})\text{O}_6$ para o SFWO e CFWO, respectivamente. Os compostos contendo telúrio, SFTO e CFTO também adotam simetria tetragonal ($I4/m$) (29, 151) e monoclinica ($P2_1/n$) (208), respectivamente. Para o SFTO, foi observado uma pequena diferença entre os fatores de ocupações dos cátions B obtidos por Augsburger *et al.*(29) [$\text{Sr}_2(\text{Fe}_{0.90}\text{Te}_{0.10})(\text{Fe}_{0.57}\text{Te}_{0.43})\text{O}_6$] e Ivanov *et al.*(151) [$\text{Sr}_2(\text{Fe}_{0.72}\text{Te}_{0.28})(\text{Fe}_{0.61}\text{Te}_{0.39})\text{O}_6$]. Portanto, todos estes compostos possuem um certo grau de desordem ocupacional em ambos sítios de simetria octaedrais $2a$ e $2b$.

A estrutura tetragonal pode ser gerada a partir da estrutura cúbica ordenada $Fm\bar{3}m$,

através de um giro fora de fase entre os octaedros de FeO_6 e $\text{B}''\text{O}_6$ no plano basal (**ab**) ao longo da direção $[001]$ da cela cúbica. Isto corresponde à $a^0a^0c^-$ na notação de Glazer, como determinado por Woodward *et al.*(40, 97). A estrutura monoclinica pode ser entendida da mesma forma como resultante de giros em fase e fora de fase entre os octaedros de FeO_6 e $\text{B}''\text{O}_6$ ao longo da direção $[001]$ e no plano basal (direção $[110]$) da estrutura cúbica ordenada $Fm\bar{3}m$, respectivamente. Isto corresponde à $a^-a^-c^+$ na notação de Glazer. A **Figura 5**, mostrada no **Capítulo 1**, ilustra a visualização destes conjuntos de giros.

Nos **Capítulos 4 e 6** fizemos cálculos de teoria de grupos das perovskitas de ordem 1:1 e 1:2, respectivamente. Como esta família, possui estequiometria próxima às da ordem 1:2, mas é desordenada nos sítios B, “reduzindo” a ordem destes compostos para 1:1, vamos analisar nossos resultados daqui para frente baseados na teoria de grupos para as estruturas de ordem 1:1. Através da **Tabela 12**, mostramos as representações irredutíveis dos grupos fatores C_{4h} e C_{2h} em termos da vibrações de um octaedro livre e os modos da rede. Baseado na discussão dos modos vibracionais das perovskitas duplas de ordem 1:1 do **Capítulo 5** e na Ref. (132), nós designamos todas as bandas observadas na **Figura 66**, em termos dos modos internos do octaedro (ν_i) e da rede. As energias dos modos internos dos octaedros WO_6 e TeO_6 , estão de bom acordo com os encontrados por nós no **Capítulo 5** e nas Refs. (132, 134).

As **Figuras 65 e 66** mostram os espectros infravermelho e Raman, respectivamente, das perovskitas duplas SFTO, SFWO e CFOW. Os números de ondas dos fônons correspondentes estão dados na **Tabela 21**. Tanto os espectros Raman como os espectros infravermelho apresentados através de tais figuras mostram os padrões típicos das perovskitas duplas ordenadas.

Aqui e nas Refs. (132, 134) observamos que o modo ν_1 sofre um deslocamento para a região de maiores frequências indo dos compostos contendo telúrio para os que contêm tungstênio, devido às constantes de forças que envolvem as ligações W - O serem maiores que as que envolvem Te - O. Por outro lado, para os espectros infravermelho, podemos observar primeiramente o comportamento inverso ao do modo ν_1 sofrido pelos modos ν_3

e ν_4 , ou seja, compostos contendo telúrio tendem a possuírem energia de modo ν_3 e ν_4 maiores que aqueles contendo tungstênio. Estes modos parecem ser influenciados pelas massas reduzidas dos octaedros, ou seja, a massa reduzida do octaedro TeO_6 (~ 55 g/mol) é aproximadamente 13% menor que a do octaedro WO_6 (~ 63 g/mol). Isto correlaciona bem, por exemplo, para os compostos contendo estrôncio (SFWO e SFTO), onde há o aumento do número de onda do modo ν_3 de $\sim 11\%$ para os compostos contendo telúrio (SFTO).

Curiosamente para o $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, a parte do espectro de transmitância no infravermelho referente aos modos internos octaedrais (acima de 300 cm^{-1}) é muito semelhante ao do composto Sr_2FeWO_6 apresentado por de la Cruz *et al.*(142), que foi reproduzido na **Figura 49**. A fim de tentar entender o espectro vibracional do Sr_2FeWO_6 com base nas vibrações do octaedro WO_6 , comparamos os resultados de teoria de grupos para a estrutura $I4/m$ com o número de fônons infravermelho observados no espectro de refletividade do Sr_2FeWO_6 . Levando em conta o número de vibrações internas do octaedro permitido para esta estrutura através das correlações das simetrias octaedral e da cela unitária, observamos que a distribuição das bandas se assemelha mais com a distribuição de modos para a estrutura tetragonal. O $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, foi confirmado ser tetragonal e toda a discussão a respeito de seu espectro vibracional concorda bem com a distribuição dos modos previstos para a estrutura tetragonal. Isto reforça a hipótese de que tanto o $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ quanto o Sr_2FeWO_6 possuam estruturas tetragonais.

Os espectros infravermelho dos compostos SFWO e CFWO apresentam uma banda adicional em aproximadamente 830 cm^{-1} e em torno de 560 cm^{-1} no espectro do SFTO. Estas bandas são provavelmente provenientes dos estiramentos totalmente simétricos (ν_1) e anti simétricos (ν_2) das ligações W - O nos octaedros WO_6 , onde o primeiro modo é o mais intenso no espectro Raman, como observado pela **Figura 66**. Estas bandas inesperadas podem ser associadas com o abaixamento da simetria local dos octaedros induzidos pela desordem dos cátions, que dá origem à perda local da simetria de inversão e permite que algum modo Raman seja observado no espectro infravermelho, e vice-versa.

Ainda que nossos espectros sejam limitados na região acima de 280 cm^{-1} , várias bandas fracas foram observadas nos espectros infravermelho abaixo de 280 cm^{-1} , dos compostos contendo telúrio. Para os compostos contendo telúrio este número é bastante reduzido. Como observamos através da teoria de grupo, o abaixamento da simetria $I4/m$ para $P2_1/n$ induz um aumento considerável no número de modos da rede, de 8 ($4T+4L$) para 27 ($12T+15L$), respectivamente. Comparando novamente os espectros infravermelho dos compostos $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ e Sr_2FeWO_6 é esperado que hajam mais modos externos na região abaixo de 250 cm^{-1} , para o primeiro composto como observado para o último.

Tabela 21: Número de ondas Raman (em cm^{-1}) das perovskitas AFBO.

| SFTO($I4/m$) | | SFWO($I4/m$) | | CFWO($P2_1/n$) | | Simetria |
|----------------|-----|----------------|-----|------------------|-----|----------|
| Raman | IV | Raman | IV | Raman | IV | |
| 746 | | 812 | | 844 | | ν_1 |
| | 720 | | 651 | | 632 | ν_3 |
| | 676 | | | | | ν_3 |
| | | | | | | ν_3 |
| 610 | | - | | 620 | | ν_2 |
| 454 | | 440 | | 465 | | ν_5 |
| | | | | | | ν_5 |
| | 397 | | 352 | | 460 | ν_4 |
| | 352 | | | | 421 | ν_4 |
| | | | | | 372 | ν_4 |
| | | 370 | | | | Rede |
| | | 344 | | | | Rede |
| | | | | | | Rede |
| | | | | 320 | | Rede |
| | | | | | | Rede |
| 309 | 300 | | | | | Rede |
| | 290 | | | | | Rede |
| | 280 | | | 274 | 279 | Rede |
| | | | | | 267 | Rede |
| 254 | | | 255 | | 254 | Rede |
| | | | 238 | 245 | 242 | Rede |
| | | 205 | | | | Rede |
| 112 | | 117 | | 155 | | Rede |

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

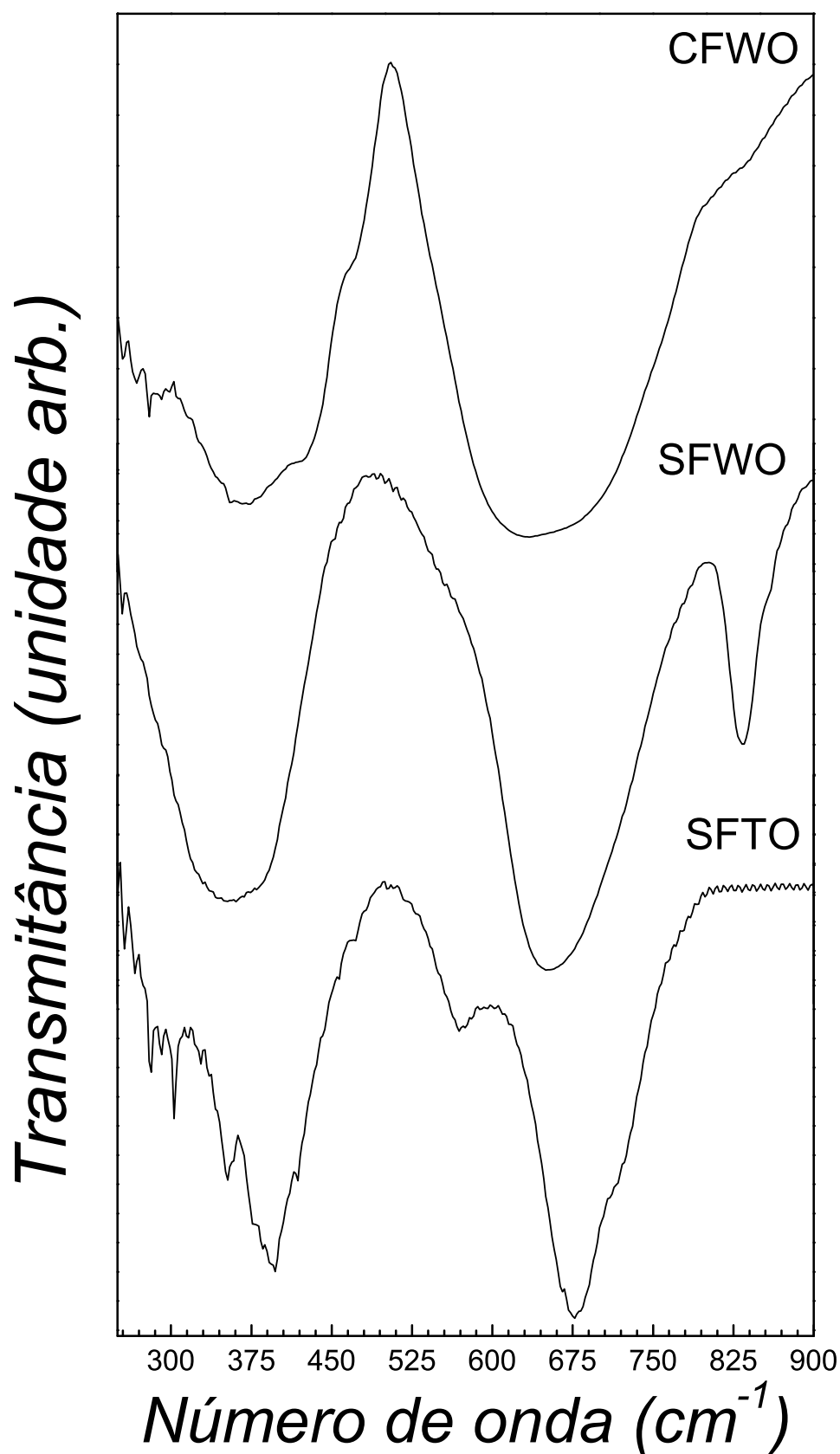


Figura 65: Espectros infravermelho à temperatura ambiente das perovskitas $A(\text{Fe}_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$, com $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{B}'' = \text{Te}, \text{W}$

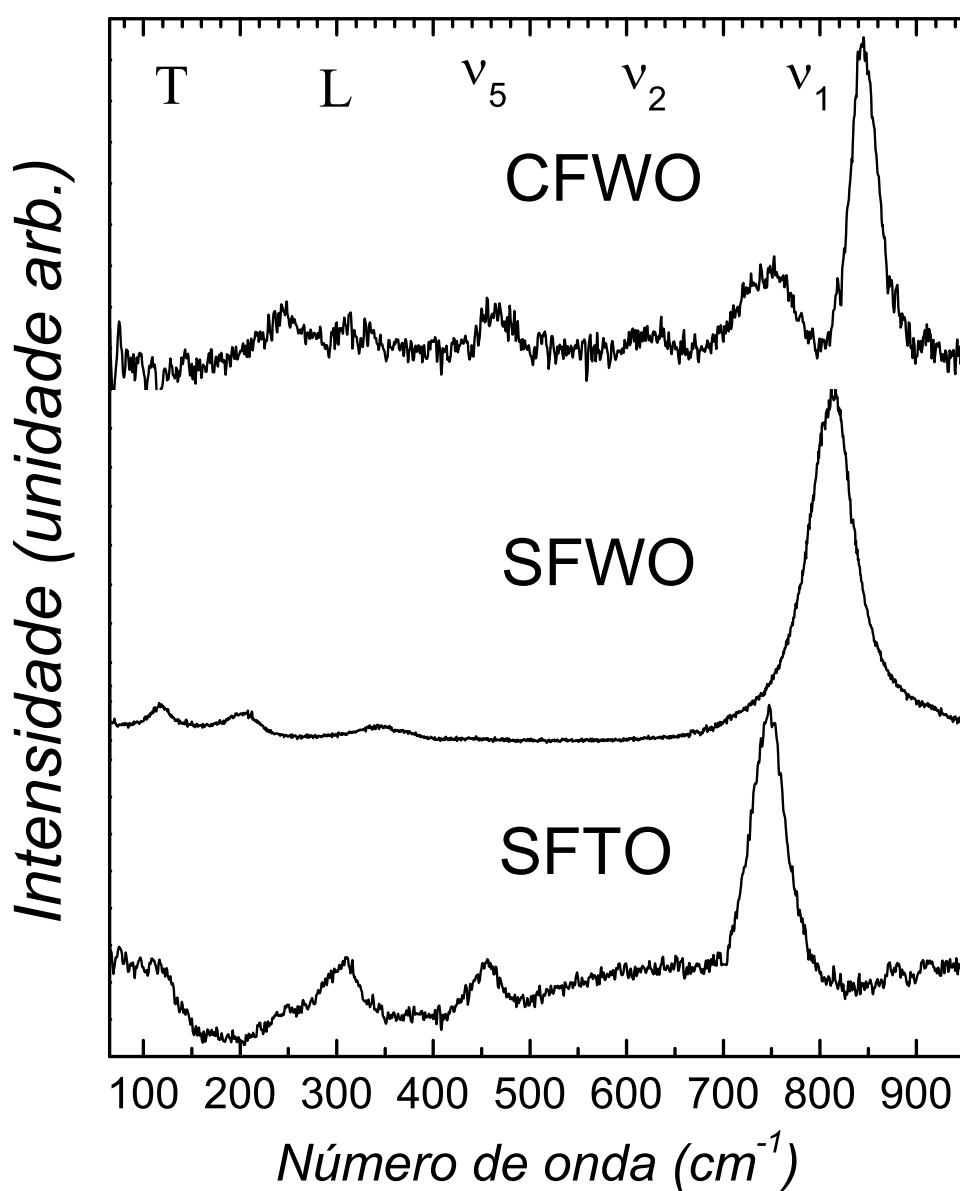


Figura 66: Espectros Raman à temperatura ambiente das perovskitas $A(\text{Fe}_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$, com $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{B}'' = \text{Te}, \text{W}$

$$k = \mu\nu^2 = \left(\frac{6m_{\text{O}} \cdot m_{\text{B}}}{6m_{\text{O}} + m_{\text{B}}} \right) \nu^2, \quad (7.7)$$

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

$$\frac{k''}{k'} = \frac{\mu''}{\mu'} \left(\frac{\nu''}{\nu'} \right)^2 = \left(\frac{\frac{6m_{\text{O}}}{m_{\text{B}'}} + 1}{\frac{6m_{\text{O}}}{m_{\text{B}''}} + 1} \right) \left(\frac{\nu''}{\nu'} \right)^2 \quad (7.8)$$

Inserindo na **Equação 7.8**, as massas $m_{\text{Fe}} = 56$ g/mol, $m_{\text{In}} = 115$ g/mol, $m_{\text{O}} = 16$ g/mol, $m_{\text{W}} = 184$ g/mol, $m_{\text{U}} = 238$ g/mol, $m_{\text{Ta}} = 181$ g/mol e $m_{\text{Nb}} = 93$ g/mol e as supostas energias dos modos $\nu_1(B'O_6)$ e os valores dos modos $\nu_1(B''O_6)$, podemos resumir através da **Tabela 22** os valores das razões entre as constantes de forças k''/k' .

Tabela 22: Razão k''/k' para os compostos em discussão.

| Compostos | $\nu_{B'}$ | $\nu_{B''}$ | k''/k' |
|-----------|------------|-------------|----------|
| BIUO | 688 | 767 | 1,62 |
| BIWO | 717 | 830 | 1,62 |
| BITO | 727 | 839 | 1,60 |
| | | 801 | 1,46 |
| SIUO | 670 | 752 | 1,65 |
| SIWO | 724 | 836 | 1,61 |
| SITO | 741 | 825 | 1,50 |
| | | 802 | 1,40 |
| CFWO | 740 | 844 | 2,32 |
| PFN | 707 | 786 | 1,65 |

Para os compostos contendo índio, BIUO, BIWO, BITO, SIUO, SIWO e SITO calcula-se que a razão entre as constantes de forças $k''/k' \cong 1,60$. No caso do CFWO $k''/k' = 2,32$, ou seja, para que o octaedro de ferro realize tal vibração dentro de um octaedro que geometricamente é igual ao octaedro WO_6 a constante de força do oscilador Fe-O deve

ser aproximadamente igual à metade da do oscilador W-O. Para o PFN esta razão é de 1,65, cuja diferença com relação ao encontrado para o CFWO se dá pelo aumento dos números de ondas $\nu_1(NbO_6) = 786 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_1(FeO_6) = 707 \text{ cm}^{-1}$ do PFN para $\nu_1(WO_6) = 844 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_1(FeO_6) = 740 \text{ cm}^{-1}$ do CFWO, devido à contração na celas primitivas, com $Z=1$, do PFN para o CFWO que são de 64 e 57 Å³, respectivamente.

A sistemática observada entre as energias dos modos de respiração simétrica dos octaedros centrados nos cátions B' e B'' e as constantes de forças envolvendo as ligações $B' - O$ e $B'' - O$ nos permite concluir que as bandas extras observadas nos espectros Raman obedecem um comportamento tipo dois fônons, uma vez que haja desordem nos sítios dos cátions B' e B'' .

8 *Conclusões e perspectivas futuras*

Métodos de teoria de grupos foram empregados para determinar a simetria dos modos normais de vibração de todas as estruturas conhecidas pertencentes à família das perovsquitas duplas de ordem 1:1 e 1:2. Inicialmente demos ênfase ao *método de análise do grupo fator* e uma série de tabelas (**Tab. 5**) foram apresentadas para facilitar a determinação rápida da quantidade de modos normais que uma determinada estrutura deve obter. Como a maioria dos compostos destas famílias é sintetizada na forma cerâmica ou em pó, torna-se difícil designar cada modo normal de vibração Raman ou infravermelho ativo em termos das representações irredutíveis do grupo fator a que o composto pertence. Para se ter uma discussão qualitativa dos espectros Raman e infravermelho das perovsquitas de ordem 1:1 usamos o *método de análise de grupo do sítio molecular* onde a cela unitária de cada grupo espacial foi pensada como três sub-redes: dos cátions A e B' e dos octaedros livres B''O₆. Como os espectros de fônons das perovsquitas são basicamente dominados pelos modos de vibração dos octaedros B''O₆, também uma série de tabelas (**Tabelas 6-12**) foram apresentadas para facilitar a determinação rápida da quantidade de modos internos e externos que uma determinada estrutura deve obter. Foi observado que quanto mais baixa for a simetria da cela unitária da perovsqvita dupla ordenada maior será a quantidade de modos de vibração que esta deve possuir (**Fig. 41**). Devido à complexidade das vibrações octaedrais nas estruturas das perovsquitas 1:2 o método de análise de grupo do sítio molecular não foi utilizado para tais estruturas. Uma tabela (**Tab. 18**) e uma figura (**Fig. 56**) mostrando a distribuição dos modos em termos

das representações irredutíveis e o aumento dos modos com a redução da simetria da cela unitária foram apresentadas com os resultados de teoria de grupos usando o método de análise do grupo fator. Nas perovskitas de ordem 1:1, da maneira que foi realizada a análise, os octaedros são perfeitamente isolados enquanto que para as de ordem 1:2, os octaedros principais possuem conectividade entre si.

O espectro de fônon do PFN foi re-investigado na temperatura ambiente e em baixas temperaturas através da espectroscopia Raman. Embora já se tenha feito comparações entre os espectros de refletividade no infravermelho do PFN e outras perovskitas desordenadas, não havendo grandes diferenças entre si, devido à presença de fônons Raman de primeira ordem no espectro do mesmo, mostra que a associação da estrutura cristalina do PFN ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ não é direta e efeitos relacionados à desordem devem ser considerados. Devido às limitações que uma amostra cerâmica passui para medir seu espectro de fônons polarizado, as representações irredutíveis da estrutura polar monoclinica Cm não pode ser incluída na discussão do seu espectro. Para isso, o espectro Raman e infravermelho do PFN foram discutidos em termos das vibrações normais dos octaedros NbO_6 e FeO_6 . A fim de investigar as transição estruturais e magnéticas sofridas pelo PFN, medimos o espectro de fônons em baixa temperatura até 7 K. A inspeção cuidadosa da posição dos fônons entre 100 e 400 cm^{-1} através de ajustes usando um conjunto de lorentzianas, mostrou uma pequena descontinuidade nas posições das bandas nesta região do espectro em torno da temperatura de Néel $T_N \sim 150$ K (ver **Fig. 36**). A exemplo do que ocorreu com a perovskita simples $BiFeO_3$ (209) esta anomalia foi associada ao acoplamento magnetoelétrico neste material. Esta anomalia ocorre sem a ocorrência de uma transição de fase estrutural, como observado dos espectros Raman do PFN.

Pela primeira vez os espectros Raman (Ver **Figs. 44, 66, 62**) e infravermelho (Ver **Figs. 48, 47, 65, 64**) dos compostos perovskitas duplas de ordem 1:1 $A_2CoB''O_6$ (com $A = Ca, Sr$ e $B'' = Te, W$), $A(In_{2/3}U_{1/3})O_3$ (com $A = Ba, Sr$) e $A(Fe_{2/3}B''_{1/3})O_3$ (com $A = Ca, Sr$ e $B'' = Te, W$) foram apresentados. Os espectros de fônons medidos foram discutidos em termos dos resultados de teoria de grupos, mais especificamente em termos

das vibrações livres dos octaedros TeO_6 , UO_6 e WO_6 . Desde que consideremos o octaedro de cátion de menor valência como “virtual” o número de modos encontrados na região de alto número de onda confirma muito bem as previsões da teoria de grupo.

Foi observado que os espectros Raman e infravermelho correlacionam muito bem com as distorções monoclinica ou tetragonal das estruturas da série das perovskitas duplas contendo cobalto e daquelas contendo índio comparados com os espectros Raman de perovskitas cúbicas ordenadas. Além de que as correlações de sítios moleculares mostraram que os modos libracionais que eram silenciosos para uma estrutura cúbica ordenada podem ou devem ser ativados com o abaixamento da simetria da cela, como observado para o composto monoclinico mais distorcido CCWO. Estes resultados mostraram que o modelo do octaedro “virtual” é uma boa tentativa de explicar o espectro de fônons das perovskitas complexas ordenadas.

Com relação aos compostos baseados em índio ($\text{A}(\text{In}_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ com $\text{A} = \text{Sr}$ e Ba ; $\text{B}'' = \text{U}$ e W) com desordem ocupacional, foi demonstrado através dos fônons observados nos espectros de espalhamento Raman para os compostos contendo bário e índio que estes possuem um volume de regiões ordenadas em suas estruturas. Isto se deu pela inspeção dos seus espectros Raman e pelo simples fato de que nos casos dos compostos possuindo a estrutura $Pm\bar{3}m$, é proibido por regras de seleção de possuírem atividade Raman.

Uma discussão em termos das magnitudes das energias dos modos de vibração octaedral em termos das substituições dos cátions A e/ou B (B' ou B'') foi apresentada, onde em muitos casos o aumento da energia de vibração depende da aproximação entre o cátion central e os oxigênios. Foi visto que os números de ondas dos modos Raman e infravermelho obtidos aqui está em boa correlação com aqueles encontrados na literatura. Considerações foram feitas em relação às massas efetivas dos octaedros e aos orbitais eletrônicos dos cátions centrais dos octaedros afim de entender melhor a origem do aumento do número de onda de um selecionado modo de vibração.

Devido à desordem ocupacional nos sítios dos cátions B das duas últimas séries de compostos uma banda extra em torno de 700 cm^{-1} foi detectada em todos os compostos

contendo índio (no CFWO). No caso dos compostos baseados em índio, a explicação que se dava ao aparecimento deste modo era devido à fluorescência do material, mas medidas Raman com a linha de excitação de comprimento de onda 488 nm, mostraram que esta não era a verdadeira origem deste modo. Portanto, levando em conta a desordem ocupacional em torno dos sítios B, mostramos que é possível que o octaedro, anteriormente considerado “virtual”, pode ser o verdadeiro responsável por tal comportamento anômalo. Por meio de comparações entre energias dos modos de vibração envolvendo o octaedro InO_6 (ou FeO_6) de vários compostos e da observação de uma sistemática no comportamento harmônico das vibrações envolvendo $B' - O$ e $B'' - O$ chegamos à conclusão de que o modo extra é devido ao movimento de respiração simétrica do octaedro InO_6 (ou FeO_6) permitido pela desordem nos sítios dos cátions In/W ou In/U (Fe/W). Curiosamente, outros compostos apresentaram um comportamento similar, tal como o BITO e SITO (133), e uma boa correlação foi encontrada entre a energia deste modo, o fator de tolerância e o volume da cela unitária dos referidos compostos, mostrado através da **Figura 63**.

Em geral concluímos que todos os compostos apresentados aqui, possuem espectros Raman e infravermelho característicos das perovskitas contendo ordem 1:1 entre os octaedros e que os espectros de fônons são dominados pelas vibrações dos octaedros com cátions centrais de maior valência.

Uma vez que encontramos uma boa correlação entre os números de ondas dos modos normais de vibração do octaedro $B''\text{O}_6$ e algumas propriedades cristalográficas e atômicas, uma boa proposta para o futuro é saber como se comportam as constantes de força das ligações $B' - O$, $B'' - O$ e dos ângulos, $O - B' - O$, $O - B'' - O$ e $B' - O - B''$ com tais parâmetros. Isto pode ser investigado através de cálculos de primeiros princípios ou usando campos de forças, baseados em potenciais harmônicos simples.

Apesar de não termos trabalhado com perovskitas de ordem 1:2 de fato, um passo interessante seria entender como ocorrem as vibrações do grupo molecular $B_2''\text{O}_{11}$ (dois octaedros conectados por um vértice) das perovskitas $A_3B'B_2''\text{O}_9$. Embora a análise dos modos normais destas perovskitas tenha sido feita considerando a aproximação de

somente um octaedro $B''O_6$, uma análise mais geral deve ser feita considerando o poliedro mais complexo. A análise sistemática de teoria de grupos feita para as perovskitas de ordem 1:1, deve ser repetida para tais perovskitas, levando em conta a simetria real do poliedro complexo.

Ainda com relação ao tema das perovskitas, é desconhecido na literatura o espectro de fônons e os modos normais de vibração das perovskitas denominadas hexagonais com estequiometria igual a $A_3B'B_2''O_9$, mas com octaedros compartilhando uma das faces, formando o grupo molecular $B_2''O_9$. A mesma proposta para as perovskitas de ordem 1:2 pode ser tentada para estas.

APÊNDICE A – Técnicas experimentais e equipamentos utilizados

A.1 Processos de sínteses

As etapas de síntese dos compostos estudados neste trabalho foram inteiramente realizadas pelos pesquisadores (professores e estudantes de pós graduação) José Pedregosa, Maria del Carmen Viola, M. S. Augsburguer, Sebastian Larregola, Ruben Pinacca e Carlos López do grupos de pesquisas do Departamento de Química da Faculdade de Química, Bioquímica e Farmácia da Universidade Nacional de San Luis (San Luis-Argentina) e a síntese do PFN pelo Prof. Dr. Eiras do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. Para todas as amostras estudadas aqui a técnica de síntese utilizada foi de reação de estado sólido através dos métodos de síntese por cerâmicos.

A síntese por cerâmicos baseia-se na mistura mecânica de carbonatos ou óxidos de alcalinos terrosos, carbonatos ou óxidos de Co^{2+} (ou Fe^{3+}) e óxidos de M(VI) (M=Te, W) de alta pureza em quantidades estequiométricas e utilizando distintas temperaturas finais. Estas misturas são moídas num cadinho de ágata, a seco em alguns casos ou em acetona em outros e imediatamente colocada num cadinho de platina (para evitar reações indesejáveis do Co/Fe com a cápsula) e aquecida ao ar em forno. As reações estequiométricas para estes compostos, tomando como base os óxidos de cations envolvidos, foram sempre 2:1:1 e 3:2:1 para as séries $\text{A}(\text{Co}_{1/2}\text{B}_{1/2}'')\text{O}_3$ e $\text{A}(\text{Fe}_{2/3}\text{B}_{1/3}'')\text{O}_3$, respectivamente. Foram estabelecidas as temperaturas finais para estas misturas em 950 °C(que

apresentam problema de sublimação M=Te) e 1150 °C(para as que não apresentam problema de sublimação M=W), geralmente com três etapas de aquecimento sucessivas com moagem intermediárias para as temperaturas pré-estabelecidas.

A.1.1 Processo de aquecimento e resfriamento lento

Realiza-se em três etapas sucessivas de onde a mistura estequiométrica de reagentes (por exemplo ACO_3 (A=Sr ou Ca), $CoCO_3$ e WO_3 (ou TeO_2), na proporção de 2:1:1) é aquecida e resfriada lentamente com moagens intermediárias controladas como mostrado na **Figura 67**.

- a) 24 hs a 600 °C. A reação não se completa, a fase predominante é a scheelita e ainda não aparece a fase perovskita desejada, resultando em excesso de reagentes.
- b) 24 hs a 800 °C. Começa a aparecer a fase perovskita desejada e $SrCoO_3$ e/ou sheelita.
- c) 24 hs a 1150 °C(ou 950 °C). Observa-se as duas fases perovskita desejada e uma certa quantidade de impureza.

A.1.2 Processo de aquecimento e resfriamento rápido

Neste caso trabalha-se igualmente como no processo acima, tendo cuidado especial em colocar as misturas moídas de cada etapa, diretamente no forno pré-aquecido à temperatura desejada, em seguida terminado o tempo de aquecimento (24 h), esfriar a mistura de forma rápida (chamado “quenching” no ar). Realiza-se em três etapas sucessivas de onde a mistura estequiométrica de reagentes é aquecida e resfriada lentamente com moagens intermediárias controladas.

A **Tabela 23** resume os compostos estudados aqui neste trabalho, suas temperaturas finais de síntese e as porcentagens de impurezas encontradas.

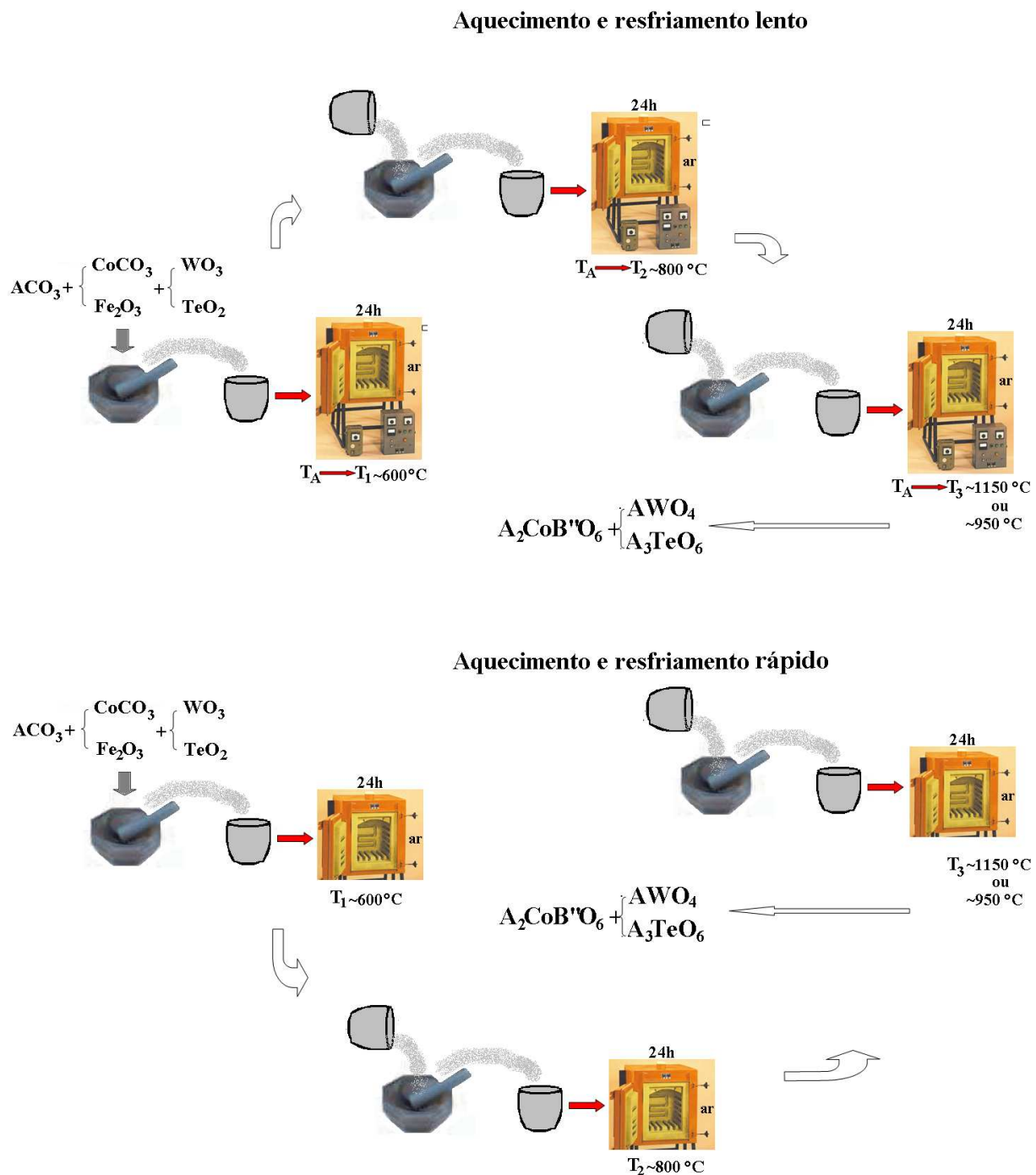


Figura 67: Diagrama esquemático mostrando o método de síntese pelos processos de aquecimento/resfriamento lento e rápido.

Tabela 23: Os compostos, suas temperaturas finais de síntese e as porcentagens de impurezas encontradas.

| Compostos | Temp. de síntese (°C) | Porcentagem de impureza |
|---|-----------------------|-------------------------------------|
| $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ | 1150 | 1,29 % de SrWO_4 |
| $\text{Ca}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ | 1150 | 5 % de CaWO_4 |
| $\text{Sr}(\text{Fe}_{2/3}\text{Te}_{1/3})\text{O}_3$ | 950 | 2 % de Sr_3TeO_6 |
| Sr_2CoWO_6 | 1150 | 0,19 % de SrWO_4 |
| Ca_2CoWO_6 | 1150 | 0,5 % de SrWO_4 |
| $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$ | 950 | 1,02 % de Sr_3TeO_6 |
| $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$ | 950 | pura |

A.1.3 Equipamentos

- Forno com três rampas de aquecimento com temperatura máxima de 1200 °C modelo Furnace 47900 da Thermolyne.
- Forno sem rampa de aquecimento com temperatura máxima de 1200 °C de marca FBR.
- Estufas e chapas aquecedoras
- Forno de alta pressão de oxigênio.

A.2 Espectroscopia no infravermelho

As medidas dos espectros de absorção no infravermelho apresentadas aqui, também foram realizadas pelo grupo de pesquisa supracitado. O equipamento utilizado foi um Nicolet PROTÉGÉ 460 que trabalha na região de 225-4000 cm^{-1} com 32 scans e resolução espectral de 4 cm^{-1} . A técnica utilizada foi por pastilha de amostra com KBr. As medidas realizadas no PFN foram realizadas num espectrômetro Bruker Vertex 70 usando um acessório de refletância difusa (Easydif). Para cada região espectral as configurações foram as seguintes:

- infravermelho distante (40–600 cm^{-1}): lâmpada global, divisor de feixe de silício e detector DLATGS com janela de polietileno.
- infravermelho médio (400–5000 cm^{-1}): lâmpada global, divisor de feixe de KBr e detector DLATGS com janela de KBr,

A.3 Espectroscopia Raman

Nas medidas de espectroscopia Raman, foi utilizado um espectrômetro da Jobim Yvon modelo T64000, equipado com um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido e um microscópio confocal Olympus modelo BX40. Uma fonte laser de argônio foi utilizada como fonte de excitação. Neste sistema usamos em torno de 2 mW da linha 514.5 nm do laser para excitar a amostra através do microscópio usando uma lente da Nikon com ampliação de 20 e 100 vezes, no qual permite o uso da configuração chamada de geometria de retroespalhamento. Basicamente, esta geometria consiste na incidência de um feixe de radiação (\vec{E}_i) na amostra que é aproximadamente paralela à luz espalhada (\vec{E}_e) pela mesma. Na prática a luz é coletada num cone de ângulo sólido diferente de zero. A resolução espectral típica foi de 2 cm^{-1} .

APÊNDICE B – Cálculo dos modos normais de vibrações de um octaedro

Como bem sabemos o número de vibrações normais de uma molécula de N -átomos é calculado através da simples expressão $3N - 6$ e tais vibrações podem ser classificadas em várias espécies de acordo com suas propriedades de simetria. Usando teoria de grupo, é possível encontrar o número de vibrações normais pertencendo a cada espécie. O princípio do método é que todas as representações são irredutíveis se as coordenadas normais são usadas como base para as representações. Determinaremos neste Apêndice os 15 modos normais de vibrações para um octaedro molecular XY_6 , cujo grupo pontual O_h . A **Figura 68** mostra a molécula XY_6 inserida num cubo, para facilitar a visualização das aplicações das operações de simetria. Tomando como sistema de referência o mesmo do cubo, podemos definir as direções das classes das operações de simetria como segue:

[000]: E e i ,

[111], $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$: C_3 , C_3^2 , S_6 e S_6^2 (total $8C_3$ e $8S_6$),

[110], $[1\bar{1}0]$, $[011]$, $[0\bar{1}1]$, $[101]$, $[\bar{1}01]$: C_2 e σ_d (total $6C_2$ e $6\sigma_d$),

[100], $[010]$, $[001]$: C_4 , $C_4^2 \equiv C_2''$, S_4 , σ_h (total $6C_4$, $3C_2''$, $6S_4$ e $3\sigma_h$).

A tabela de caracteres deste grupo pontual encontrada na referência (131) será de grande ajuda daqui em diante.

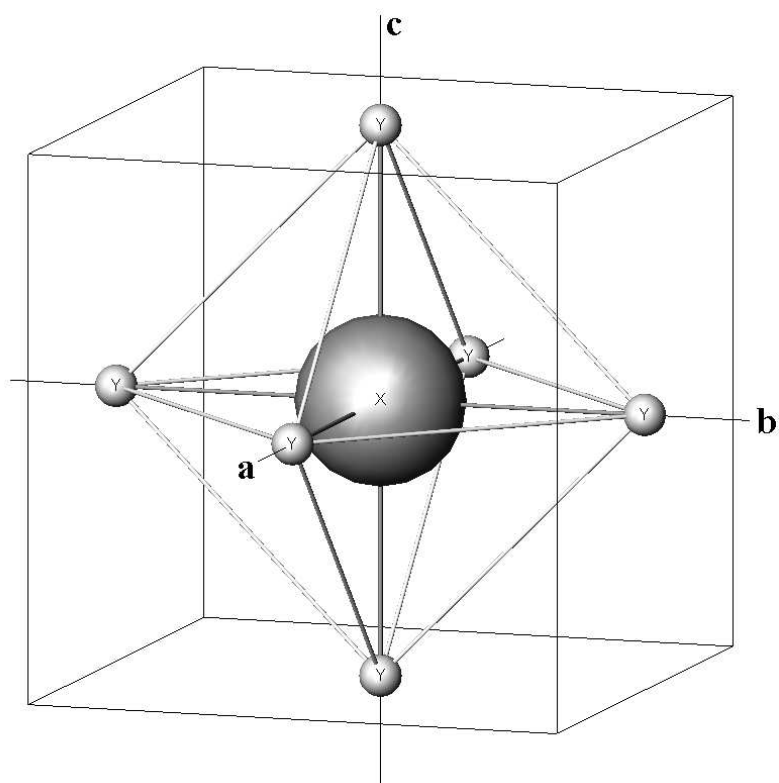


Figura 68: Molécula XY_6 no sistema de referência de um cubo

Da maneira mais esquemática, primeiramente devemos conhecer que tipo de rotação (θ) está associado a cada operação de simetria contida no grupo pontual da molécula e submetê-la a tais rotações e identificar quantos núcleos (N_R) que ficam invariantes frente a tal operação de simetria. Depois, encontrar os caracteres das representações para as rotações (R) em torno dos referidos eixos, através de

$$\chi(R) = \pm N_R(1 + 2 \cos\theta), \quad (\text{B.1})$$

Onde o sinal + e - é estabelecido para as rotações próprias e impróprias, respectivamente.

Os caracteres para os movimentos de translação e rotação da molécula em relação aos eixos x , y e z , são dados pelas respectivas equações

$$\chi_t(R) = \pm(1 + 2 \cos\theta), \quad (\text{B.2})$$

Tabela 24: Tabela de caracteres para as vibrações normais da molécula BO_6 de grupo pontual O_h .

| Operação de simetria | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_4^2 \equiv C_2''$ | $S_2 \equiv i$ | $6S_4$ | $8S_6 \equiv C_3i$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ |
|----------------------|-----------|----------------|-------------|------------|-----------------------|----------------|------------|--------------------|-------------|-------------|
| Tipo de rotação | própria | | | | | imprópria | | | | |
| θ | 0° | 120° | 180° | 90° | 180° | 0° | 90° | 120° | 180° | 180° |
| $\cos\theta$ | 1 | $-\frac{1}{2}$ | -1 | 0 | -1 | 1 | 0 | $-\frac{1}{2}$ | -1 | -1 |
| $1 + 2 \cos\theta$ | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 |
| N_R | 7 | 1 | 1 | 3 | 3 | 1 | 1 | 1 | 5 | 3 |
| $n\chi$ | 21 | 0 | -6 | 18 | -9 | -3 | -6 | 0 | 15 | 18 |
| $n\chi_t$ | 3 | 0 | -6 | 6 | -3 | -3 | -6 | 0 | 3 | 6 |
| $n\chi_r$ | 3 | 0 | -6 | 6 | -3 | 3 | 6 | 0 | -3 | -6 |
| $n\chi_v$ | 15 | 0 | 6 | 6 | -3 | -3 | -6 | 0 | 15 | 18 |

$$\chi_r(R) = (1 + 2 \cos\theta). \quad (\text{B.3})$$

como anteriormente, os sinais + e - são para rotações próprias e impróprias, respectivamente. Então o caractere para a vibração (210) é obtido de

$$\chi_v(R) = \chi(R) - \chi_t(R) - \chi_r(R) \quad (\text{B.4})$$

Os resultados do uso das **Equações** B.1,B.2,B.3 e B.4, estão mostrados nas linhas 7-10 da **Tabela** 24.

Agora podemos calcular a distribuição dos modos normais de vibração da molécula em questão em termos das representações irredutíveis do grupo pontual O_h , para isso levaremos em conta a ortogonalidade das representações irredutíveis, dada por:

$$a_m = \frac{1}{h} \sum_i^j n_i \chi_i(R) \chi_m^i(R), \quad (\text{B.5})$$

Onde h , n e $\chi_m(R)$ são a ordem do grupo pontual, o número de elementos de simetria em alguma classe e os caracteres das representações irredutíveis do grupo pontual, respectivamente, e a soma é feita sobre todas as diferentes classes.

Desta forma podemos calcular:

$$a_m(A_{1g}) = \frac{1}{48}(15.1 + 0.1 + 6.1 + 6.1 - 3.1 - 3.1 - 6.1 + 0.1 + 15.1 + 18.1) \quad (\text{B.6})$$

Ou então de forma mais rápida, podemos definir a matriz $M(O_h)$ que contem os caracteres (linhas) correspondentes à representações irreduzíveis (colunas);

$$M(O_h) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 2 & -1 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & -1 & 2 & 0 \\ 2 & -1 & 0 & 0 & 2 & -2 & 0 & 1 & -2 & 0 \\ 3 & 0 & -1 & 1 & -1 & 3 & 1 & 0 & -1 & -1 \\ 3 & 0 & -1 & 1 & -1 & -3 & -1 & 0 & 1 & 1 \\ 3 & 0 & 1 & -1 & -1 & 3 & -1 & 0 & -1 & 1 \\ 3 & 0 & 1 & -1 & -1 & -3 & 1 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

a matriz $M(\chi)$, onde a 1^a, 2^a, 3^a e 4^a coluna representa $n\chi$, $n\chi_t$, $n\chi_r$ e $n\chi_v$, respectivamente

$$M(\chi) = \begin{pmatrix} 21 & 3 & 3 & 15 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 & 1 \\ 3 & 1 & 1 & 1 \\ -3 & -1 & -1 & -1 \\ -3 & -3 & 3 & -3 \\ -1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 5 & 1 & -1 & 5 \\ 3 & 1 & -1 & 3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

Então, a **Equação B.5** pode ser rescrita como:

$$A = \frac{1}{h} \cdot M(O_h) \cdot M(\chi) \quad (\text{B.9})$$

onde as colunas de A contem os a_m correspondentes às representações irredutíveis totais, translacionais, rotacionais e vibracionais. Assim:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 3 & 1 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

ou seja,

$$\Gamma = A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 3F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u} \quad (\text{B.11})$$

$$\Gamma_t = F_{1u} \quad (\text{B.12})$$

$$\Gamma_r = F_{1g} \quad (\text{B.13})$$

$$\Gamma_v = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2g} \oplus F_{2u} \quad (\text{B.14})$$

Como a representação irredutível E_g é duplamente degenerada e F_{1g} , F_{1u} , F_{2g} e F_{2u} são triplamente degeneradas, podemos contar em Γ um total de 21 graus de liberdade, como esperado para uma molécula de 7 átomos. Por outro lado de Γ_v são contados 15 modos de vibração, concordando com a expressão $3N - 6$, após descontar os três modos translacionais (F_{1u}) e três rotacionais (F_{1g}). Na tabela de caracteres do grupo pontual

O_h (Ref. (131)), pode-se ver que são ativos no Raman A_{1g} , E_g e F_{2g} (um total de três bandas representando seis vibrações) e são infravermelho ativos $2F_{1u}$ (total de duas bandas representando seis vibrações).

Uma notação mais comum é a do tipo - ν_i , proposta por Herzberg (211), neste caso há seis possibilidades para os modos internos, ν_{1-6} , onde os modos $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ e $\nu_3(F_{1u})$ são os modos de estiramento das ligações X - Y, $\nu_4(F_{1u})$, $\nu_5(F_{2g})$ e $\nu_6(F_{2u})$ são modos de deformação dos ângulos Y-X-Y. A **Figura 69** mostra as vibrações livres do grupo molecular octaedral XY_6 .

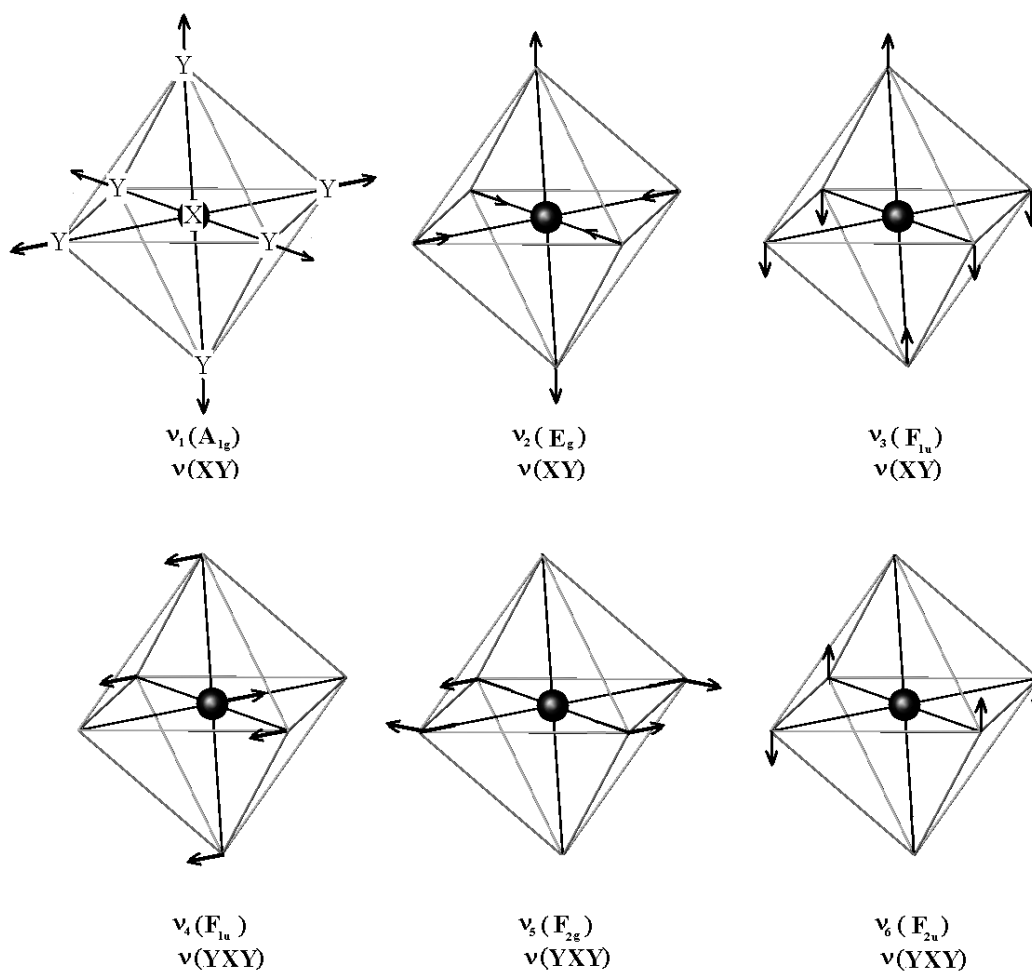


Figura 69: Vibrações livres do grupo molecular octaedral XY_6 .

APÊNDICE C – Publicações científicas

C.1 Publicados

1. *Crystalline structure of SrAlF₅ investigated by vibrational spectroscopy* E. N. Silva, A. P. Ayala, J. Mendes Filho, J. Y. Gesland e R. L. Moreira, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004) 7511-7520 .
2. *Vibrational spectrum and lattice dynamics of KY₃F₁₀ single crystals*, E. N. Silva, A. P. Ayala, J. Y. Gesland e R. L. Moreira. *Vibrational Spectroscopy* 37, 21-26 (2005).
3. *Low Temperature Stability of Fluoride Pyrochlores Investigated by Neutron Powder Diffraction and Raman Spectroscopy*, E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, J. Mendes Filho, C.-K. Loong e J. Y. Gesland, *Acta Crystallographica Section A* 61 (2005) C368.
4. *Vibrational spectra of monazite type rare-earth orthophosphates*, E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, C. W. A. Paschoal, R. L. Moreira, C.-K. Loong e L. A. Boatner, *Optical Materials* 29 (2006) 224230.
5. *Dielectric behaviour and phase transition of SrAlF₅ single crystals* E. N. Silva, A. P. Ayala, R. L. Moreira e J. Y. Gesland, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 25112523.
6. *The Orthorhombic to Tetragonal Phase Transition in Bi_{2-x}Te_xSrNb_{2-x}Hf_xO₉*, A.R. Paschoal, E.N. Silva, A.P. Ayala, I. Guedes, R.E. Alonso, A. López-García e A. Castro, *Ferroelectrics*, 337 (2006) 15.

7. *About the Ferroelectricity of $SrAlF_5$* , E. N. Silva, A. P. Ayala, R. L. Moreira e J. Y. Gesland, *Ferroelectrics*, 334 (2006) 18.
8. *Hyperfine characterization of $Bi_{1.9}Te_{0.1}SrNb_{1.9}Hf_{0.1}O_9$* R.E. Alonso, A. López-García, J.A. Martínez, A. Castro, A.R. Paschoal, E.N. Silva, A.P. Ayala e I. Guedes, *Solid State Communications* 139 (2006) 97101.
9. *Raman investigation of rare earth orthovanadates*, C. C. Santos, E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, P. S. Pizani, C.-K. Loong e L. A. Boatner, *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 053511.
10. *Raman investigation of A_2CoBO_6 ($A=Sr$ and Ca , $B=Te$ and W) double perovskites*, A. P. Ayala, I. Guedes, E. N. Silva, M. S. Augsburger, M. del C. Viola e J. C. Pedregosa *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 123511.
11. *Raman spectroscopic characterization of $RECa_4O(BO_3)_3$ ($RE = La$ and Gd) crystals*, G. Barros, E.N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, C.-K. Loong, J. Wang, X. Hu e H. Zhang *Vibrational Spectroscopy* 46 (2008) 100106.

C.2 Submetidos - Em preparação

12. *Vibrational study of $A_3In_2B''O_9$ ($A= Ba, Sr$; $B''= U, W$) double perovskites*, Submetido ao **Journal of Raman Spectroscopy**.
13. *Raman and IR phonons in $A_3Fe_2B''O_9$ ($A= Ca, Sr$; $B'' = Te, W$) double perovskites*, E. N. Silva, I. Guedes and A. P. Ayala, C. A. López, M. S. Augsburger, M. del C. Viola e J. C. Pedregosa, **Em preparação**.
14. *Vibrational properties of the ordered double perovskites*, E. N. Silva e A. P. Ayala, **Em preparação**.
15. *Low Temperature Stability of p-Nitroaniline Investigated by X-ray Powder Diffraction and Raman Spectroscopy*, E.N. Silva, A. P. Ayala, G. Pozzi, E. de Matos Gomes, A. Fantoni e G. Punte, **Em preparação**.

-
16. *Vibrational modes of rare-earth formates*, E. N. Silva, M. R. Moura, A. P. Ayala and I. Guedes, A. G. Leyva, G. Polla, D. Vega, P. K. de Perazzo e H. Lanza **Em preparação**.
 17. *Phase transitions in $Pb_8O_5(XO_4)_2$ compounds ($X = As$ and V): Vibrational and thermal studies*, E. A. Oliveira, A. P. Ayala, I. Guedes e E. N. Silva. G. Polla, A. G. Leyva e R. Baggio, **Em preparação**.
 18. *Low Temperature Stability of CuODA Investigated by Raman Spectroscopy*, E.N. Silva, A. P. Ayala e G. Pozzi, **Em preparação**.

Referências

- 1 NAVROTSKY, A.; WEIDNER, D. J. *Preface. In Perovskite: A Structure of Great Interest to Geophysics and Material Science.* Washington D.C.: American Geophysical Union, 1989. xi p.
- 2 CHO, N. W.; SUNG, K. P.; CHANG, S. G. Synthesis and crystal structure refinement of $(1-x)\text{CaTiO}_3(x)(\text{La}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{TiO}_3$. *RIST Yongu Nonmun (RIST Research Papers)*, v. 12, p. 116–123, 1998.
- 3 MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proceedings of the Physical Society, London*, v. 58, p. 133–152, 1946.
- 4 MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 15, p. 356–358, 1960.
- 5 ABRAMOV, Y. A. et al. The chemical bond and atomic displacements in SrTiO_3 from x-ray diffraction analysis. *Acta Crystallographica*, B51, p. 942–951, 1995.
- 6 SHANNON, R. D.; PREWITT, C. T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. *Acta Cryst. B*, v. 25, p. 925–946, 1969.
- 7 GOLDSCHMIDT, V. M. *Str. Nor. Vidensk-Akad. Oslo*, v. 1, p. 1, 1926.
- 8 SHIRANE, G. et al. Neutron-Diffraction Study of Antiferromagnetic FeTiO_3 and Its Solid Solutions with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 10, p. 35–43, 1959.
- 9 MOROSIN, B. et al. The Influence of Crystal Structure on the Photoresponse of Iron-Titanium Oxide Electrodes. *Journal of Applied Crystallography*, v. 11, p. 121–124, 1978.
- 10 WERSING, W. *in High Frequency Ceramic Dielectrics and their Applications for Microwave Components: Electronic Ceramics.* London: Elsevier, 1991. 67-119 p.
- 11 REANEY, I. M.; COLLA, E. L.; SETTER, N. Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskite as a function of tolerance factor. *Jpn. Journal of Applied Physics*, v. 33, p. 3984–3990, 1994.
- 12 BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mat Res Innovat*, v. 4, p. 3–26, 2000.
- 13 REANEY, I. M.; IDDLES, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. *Journal of American Ceramic Society*, v. 89, p. 2063–2072, 2006.

- 14 HUA, G. L. Normal vibration modes and the structural phase transitions in caesium trichloroplumbate CsPbCl_3 . *J. Phys. Condens. Matter*, v. 3, p. 1371–1388, 1991.
- 15 BRYNESTAD, J.; YAKEL, H. L.; SMITH, G. P. Temperature Dependence of the Absorption Spectrum of Nickel(II)-Doped KMgCl_3 and the Crystal Structure of KMgCl_3 . *J. Chem. Phys.*, v. 45, p. 4652–4664, 1966.
- 16 HOROWITZ, A. et al. Structure types and phase transformations in KMnCl_3 and TlMnCl_3 . *J. Solid State Chem.*, v. 43, p. 107–125, 1982.
- 17 YAMAOKA, S. Synthesis of PbZrS_3 at High Pressures. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 55, p. 111, 1972.
- 18 RODIER, N.; LARUELLE, P. Structure of sulfur mixed with yttrium and scandium YScS_3 and certain isotype compounds. *C. R. Acad. Sci.*, v. 270, p. 2127–2130, 1970.
- 19 NÖEL, H.; PADIOU, J.; PRIGENT, J. Crystal-structure of uranium chromium sulfide CrUS_3 . *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, v. 280, p. 123–126, 1975.
- 20 MESSER, C. E. et al. Ternary Perovskite Phases in Systems of Lithium Hydride with Barium, Strontium, and Calcium Hydrides. *Inorg. Chem.*, v. 3, p. 776–778, 1964.
- 21 BACHER, P. et al. Time-of-flight neutron diffraction study of the structure of the perovskite-type oxynitride $\text{LaWO}_{0.6}\text{N}_{2.4}$. *J. Solid State Chem.*, v. 77, p. 67–71, 1988.
- 22 LIU, G.; EICK, H. A. Synthesis and magnetic properties of $\text{BaCeLn}(\text{O,N})_4$, Ln = La, Ce. *J. Solid State Chem.*, v. 89, p. 366–371, 1990.
- 23 KNOCHENMUSS, R. et al. Broadband near-infrared luminescence of Cr^{+3} in the elpasolite lattices $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$, and $\text{Cs}_2\text{NaYBr}_6$. *J. Chem. Phys.*, v. 85, p. 4280–4289, 1986.
- 24 MITCHELL, R. H. *Perovskites: Modern and Ancient*. Canada: Almaz Press:Ontario, 2002.
- 25 AGRANOVSKAYA, A. I. Dphysical-chemical investigation of the formation of complex ferroelectrics with the perovskite structure. *Akad. Nauk., Phys. Series*, v. 3, n. 7, p. 1271–1277, 1960.
- 26 LAMPIS, N.; SCIAU, P.; LEHMANN, A. G. Rietveld refinements of the paraelectric and ferroelectric structures of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 11, n. 17, p. 3489–3500, 1999.
- 27 UCHINO, K.; NOMURA, S. Dielectric and magnetic-properties in solid-solution system $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$. *Ferroelectrics*, v. 17, p. 505–510, 1978.
- 28 HARARI, D.; POIX, P. D.; BERNIER, J. D. Etude structurale de quatre nouvelles Perovskites au cobalt. *J. Solid State Chem.*, v. 11, p. 330–339, 1974.
- 29 AUGSBURGER, M. S. et al. Crystal structure and magnetism of the double perovskites $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ and $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$: a neutron diffraction study. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 4235–4242, 2006.

- 30 PINACCA, R. M. et al. On the new ferrimagnetic $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{UO}_9$ double perovskite with T_C above room temperature: a neutron diffraction study. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, p. 4648–4653, 2005.
- 31 VIOLA, M. C. et al. Crystal Structure and Magnetism of the Double Perovskite $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{MoO}_9$: A Neutron Diffraction Study. *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 1559–1564, 2005.
- 32 IVANOV, S. A. et al. Structural and magnetic properties of perovskite $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 3605–3614, 2005.
- 33 TING, V. et al. A structure, conductivity and dielectric properties investigation of $\text{A}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}) triple perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 4428–4442, 2004.
- 34 JACOBSON, A. J.; COLLINS, B.; FENDER, B. E. F. A powder neutron and x-ray diffraction determination of the structure of $\text{Ba}_3\text{Ta}_2\text{ZnO}_9$: an investigation of Perovskite phases in the system Ba-Ta-Zn-O and the preparation of $\text{Ba}_2\text{TaCdO}_{5.5}$ and $\text{Ba}_2\text{CeInO}_{5.5}$. *Acta Crystallographica*, B32, p. 1083–1087, 1976.
- 35 RIJSSENBEEK, J. T. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, p. 2090–2091, 2002.
- 36 OKAZAKI, A.; SUEMUNE, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 28, p. 443–446, 1961.
- 37 SHIRANE, G.; DANNER, H.; PEPINSKI, R. *Phys. Rev.*, v. 105, p. 856–860, 1957.
- 38 WOODWARD, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces. *Acta Cryst.*, B53, p. 44–66, 1997.
- 39 GLAZER, A. M. Classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Cryst.*, B28, p. 3384–3392, 1972.
- 40 HOWARD, C. J.; KENNEDY, B. J.; WOODWARD, P. M. Ordered double perovskites - a group-theoretical analysis. *Acta Crystallographica Section B*, v. 59, p. 463–471, 2003.
- 41 HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites - a group-theoretical analysis. *Acta Crystallographica Section B*, v. 60, p. 674–684, 2004.
- 42 PHILIPP, J. B. et al. *Physical Review B*, v. 68, p. 144431, 2003.
- 43 AZAD, A.; ERIKSSON, S.-G. Formation of a cubic Sr_2MnWO_6 phase at elevated temperature; a neutron powder diffraction study. *Solid State Communications*, v. 126, p. 503–508, 2003.
- 44 AZAD, A. et al. Synthesis, structural and magnetic characterisation of the double perovskite A_2MnMoO_6 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 364, p. 77–82, 2004.
- 45 BOCHU, B. et al. Synthèse et caractérisation d'une série de titanates Perovskites isotopes de $(\text{CaCu}_3)(\text{M}_4)\text{O}_{12}$. *J. Solid State Chem.*, v. 29, p. 291–298, 1979.
- 46 BYEON, S.-H. et al. High-Pressure Synthesis and Characterization of Perovskites with Simultaneous Ordering of Both the A- and B-Site Cations, $\text{CaCu}_3\text{Ga}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Ta}$). *Chem. Mater.*, v. 15, p. 3798, 2003.

- 47 LEINENWEBER, K.; PARISE, J. High-pressure synthesis and crystal structure of $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$, a new perovskite structure type. *J. Solid State Chem.*, v. 114, p. 277–281, 1995.
- 48 RAMIREZ, A. P. Colossal magnetoresistance - REVIEW ARTICLE. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 9, p. 8171–8199, 1997.
- 49 KOBAYASHI, K.-I. et al. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, v. 395, p. 677–680, 1998.
- 50 NAKANO, M. et al. Low-Temperature-Fireable Dielectric Material $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $(\text{Pb,Ca})(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ for Microwave Use. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, v. 32, n. 9B, p. 4314–4318, 1993.
- 51 SHROUT, T. R.; HALLIYAL, A. Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxor for Capacitors. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 66, n. 4, p. 704–711, 1987.
- 52 GAO, X. S. et al. Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics and thin films. *Journal of Materials Science*, v. 35, n. 21, p. 5421–5425, 2000.
- 53 YANG, Y. et al. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ single crystals. *Physical Review B*, v. 70, p. 132101, 2004.
- 54 MAJUMDER, S. B. et al. Dielectric and magnetic properties of sol-gel-derived lead iron niobate ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 2, 2006.
- 55 BLINC, R. et al. Electron paramagnetic resonance of magnetoelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 3, 2007.
- 56 BONNY, V. et al. Phase transitions in disordered lead iron niobate: X-ray and synchrotron radiation diffraction experiments. *Solid State Communications*, v. 102, n. 5, p. 347–352, 1997.
- 57 BOKOV, A. A.; EMELYANOV, S. M.; SMOLENSKII, G. A. Ferroelectric anti-ferromagnetics. *Phys., JEPT*, v. 15, p. 447–449, 1962.
- 58 WANG, J. T. et al. Magnetic field effect on dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ single crystal. *Ceramics International*, v. 30, n. 7, p. 1627–1630, 2004.
- 59 LEE, M. H.; CHOO, W. K. A Phase-Analysis in Pseudobinary $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ Solid-Solution. *Journal of Applied Physics*, v. 52, n. 9, p. 5767–5773, 1981.
- 60 AUGSBURGER, M. S. et al. Preparation, crystal and magnetic structures of two new double perovskites: $\text{Ca}_2\text{CoTeO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, p. 993–1001, 2005.
- 61 VIOLA, M. C. et al. Structure and magnetic properties of Sr_2CoWO_6 : An ordered double perovskite containing $\text{Co}_{2+}(\text{HS})$ with unquenched orbital magnetic moment. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 1655, 2003.

- 62 MARTÍNEZ-LOPEZ, M. J. et al. Preparation, Crystal and Magnetic Structure of the Double Perovskites Ca_2TWO_6 (T = Co, Ni).
- 63 FRESIA, E. J.; KATZ, L.; WARD, R. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 81, p. 4783, 1959.
- 64 KUPRIYANOV, M. F.; FESENKO, E. G. *Sov. Phys. Crystallogr.*, v. 7, p. 35, 1962.
- 65 GATESHKI, M.; IGARTUA, J. M.; HERNANDEZ-BOCANEGRA, E. X-ray powder diffraction results for the phase transitions in Sr_2MWO_6 (M = Ni, Zn, Co, Cu) double perovskite oxides. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 15, p. 6199–6217, 2003.
- 66 MARTIN, L. O. S. et al. Factors determining the effect of Co(II) in the ordered double perovskite structure: $\text{Sr}_2\text{CoTeO}_6$. *J. Mater. Chem.*, v. 15, p. 183–193, 2005.
- 67 MARTIN, L. O. S. et al. Spin-glass behaviour in the double perovskite “ $\text{Sr}_2\text{FeTeO}_6$ ” due to mis-site disorder and cation vacancy formation. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, p. 66–76, 2006.
- 68 BAUM, L. A. et al. Magnetic Response and Hyperfine Magnetic Fields at Fe Sites of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{MO}_9$ (M = Mo, Te, W, U) Double-Perovskites. *Hyperfine Interactions*, v. 156–157, p. 157–163, 2004.
- 69 BLASSE, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 27, p. 993, 1965.
- 70 NAKAGAWA, T.; YOSHIKAWA, K.; NOMURA, S. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 27, p. 880, 1969.
- 71 FU, Z.; LI, W. Phase transition and crystal structure of a new compound Sr_2FeWO_6 . *Science in China, Ser. A*, v. 38, p. 309–316, 1995.
- 72 KAWANAKA, H. et al. Iron spin state of double perovskite oxide Sr_2FeWO_6 . *Physica B*, v. 281–282, p. 518–520, 1969.
- 73 KAWANAKA, H. et al. Anomalous spin state of Fe in double perovskite oxide Sr_2FeWO_6 . *Physica B*, v. 284–288, p. 1428–1429, 1969.
- 74 AZAD, A. et al. A study on the nuclear and magnetic structure of the double perovskites A_2FeWO_6 (A = Sr, Ba) by neutron powder diffraction and reverse Monte Carlo modeling. *Materials Research Bulletin*, v. 37, p. 1797, 2002.
- 75 MATZEN, G.; SEVEQUE, F.; POIX, P. Begrenzte Sauerstoff-Nichtstoechiometrie und Aenderung der kristallographischen Ordnung in $\text{Sr}_3\text{WFe}_2\text{O}_9$. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 457, p. 5–12, 1979.
- 76 IVANOV, S. A. et al. Evolution of the atomic and magnetic structure of $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$: A temperature dependent neutron powder diffraction study. *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 2585–2596, 2001.
- 77 SLEIGHT, A.; WARD, R. Compounds of hexavalent and pentavalent uranium with the ordered perovskite structure. *Inorg. Chem.*, v. 1, p. 790–793, 1962.
- 78 BERTHON, J.; GRENET, J. C.; POIX, P. Proprietes structurales des solutions solides $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{UO}_9$ ou M est un element trivalent. *Annales de Chimie (Paris)*, v. 1979, p. 609–621, 1979.

- 79 GALASSO, F. S. *Structure, Properties and Preparation of Perovskites type compounds*. Oxford: Pergamon Press, 1969.
- 80 FUENTES, A. F. et al. Structural analysis of several W(VI) and Mo(VI) complex perovskites prepared by the polymeric precursors method. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 173, p. 319–327, 2003.
- 81 SMOLENSKII, G. A. et al. New ferroelectrics of complex composition .2. $\text{pb}_2\text{fe}_3+\text{nbo}_6$ and $\text{pb}_2\text{ybnbo}_6$. *Soviet Physics-Technical Physics*, v. 3, n. 10, p. 1981–1982, 1958.
- 82 PLATONOV, G. L. et al. *Bull. Acad. Sci. USSR, Phys. Ser.*, v. 31, p. 1108, 1967.
- 83 ASTROV, D. N. et al. *Sov. Phys., JETP*, v. 28, p. 1123, 1969.
- 84 MABUD, S. A. *Phase Transitions*, v. 4, p. 183, 1984.
- 85 BRUNSKILL, I. H. et al. High-Temperature Solution Growth of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Mn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Crystals. *Journal of Crystal Growth*, v. 56, n. 3, p. 541–546, 1982.
- 86 EHSES, K. H.; SCHMID, H. Z. *Kristallogr.*, v. 162, p. 64, 1993.
- 87 DARLINGTON, C. N. W. Studies of Transitions in Ordered and Disordered Perovskites - X-Ray and Mossbauer Scattering Experiments. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 3, n. 23, p. 4173–4185, 1991.
- 88 KOLESOVA, R.; KUPRIYANOV, M. *Phase Transitions*, v. 45, p. 271, 1993.
- 89 REANEY, I. M. et al. B-site order and infrared reflectivity in $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ complex perovskite ceramics. *Journal of Applied Physics*, v. 76, p. 2086–2092, 1994.
- 90 TING, V. et al. An electron diffraction and bond valence sum study of the space group symmetries and structures of the photocatalytic 1:1 ordered A_2InNbO_6 double perovskites ($\text{A}=\text{Ca}^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+}). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 979–986, 2004.
- 91 LEVIN, I. et al. Phase transitions and microwave dielectric properties in the perovskite-like $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3\text{-CaTiO}_3$ system. *J. Appl. Phys.*, v. 90, p. 904–914, 2001.
- 92 MOREIRA, R. et al. Polarized Micro-Raman Spectroscopy of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Single Crystal Fibers. *Crystal Growth & Design*, v. 5, p. 1457–1462, 2005.
- 93 LEE, C. T. et al. Cation Ordering and Dielectric Characteristics in Barium Zinc Niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 90, p. 483–489, 2007.
- 94 BALTENSBERGER, W.; HELMANN, J. S. *Helv. Phys. Acta*, v. 41, p. 668, 1968.
- 95 SMOLENSKII, G. A.; CHUPIS, J. E. *Sov. Phys. Usp.*, v. 25, p. 475, 1982.
- 96 WOODWARD, P. M. *POTATO-Program Originated To Analyze Tilted Octahedra*. Corvallis-USA, October 1996.
- 97 WOODWARD, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations. *Acta Cryst.*, B53, p. 32–43, 1997.

- 98 O'KEEFFE, M.; HYDE, B. G. *Acta Cryst. B*, v. 33, p. 3802–3813, 1977.
- 99 HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Octahedral tilting in cation-ordered perovskites - a group-theoretical analysis. *Acta Crystallographica Section B*, v. 54, p. 782–789, 1998.
- 100 STOKES, H. T.; HATCH, D. M. *Isotropy*. Brigham-USA, October 1999.
- 101 HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Structures and phase transitions in perovskites - a group-theoretical approach. *Acta Crystallographica Section A*, v. 61, p. 93–111, 2005.
- 102 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Statistical Physics*. New York: Pergamon Press, 1980.
- 103 MILLER, S. C.; LOVE, W. F. *In Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Corepresentations of Magnetic Space Groups*. Boulder: Pruett, 1967.
- 104 YAMAMURA, K.; WAKESHIMA, M.; HINATSU, Y. Structural phase transition and magnetic properties of double perovskites Ba_2CaMO_6 ($M = \text{W}, \text{Re}, \text{Os}$). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 605, 2006.
- 105 KOBAYASHI, K.-I. et al. Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 11159–11162, 1999.
- 106 LINDÉN, J. et al. Evidence for valence fluctuation of Fe in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-w}$ double perovskite. *Appl. Phys. Lett.*, v. 76, p. 2925–2927, 2000.
- 107 CHMAISSEM, O. et al. Structural phase transition and the electronic and magnetic properties of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Phys. Rev. B*, v. 62, p. 14197–14206, 2000.
- 108 GRENNÈCHE, J. et al. Mossbauer spectrometry of A_2FeMoO_6 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$): Search for antiphase domains. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 174403, 2001.
- 109 GOPALAKRISHNAN, J. et al. Metallic and nonmetallic double perovskites: A case study of A_2FeReO_6 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). *Phys. Rev. B*, v. 62, p. 9538, 2000.
- 110 LINDÉN, J. et al. Control of Fe valence state and magnetoresistance by means of T=Ta and W substitution in $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}_{1-x}\text{T}_x)\text{O}_6$. *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 184408, 2002.
- 111 KARPPINEN, M. et al. Valence state of iron in, the $\text{Sr}_2\text{Fe}(\text{Mo}, \text{W}, \text{Ta})\text{O}_6$ double-perovskite system: an FeK-edge and L-2, L-3-edge XANES study. *Chemistry of Materials*, v. 15, p. 4118–4121, 2003.
- 112 YASUKAWA, Y. et al. Iron valence in double-perovskite $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{FeMoO}_6$: isovalent substitution effect. *J. Solid State Chem.*, v. 177, p. 2655–2662, 2004.
- 113 WOODWARD, P.; HOFFMANN, R.-D.; SLEIGHT, A. Order-Disorder in $\text{A}_2\text{M}^{3+}\text{M}^{5+}\text{O}_6$ Perovskites. *J. Mater. Res.*, v. 9, p. 2118, 1994.
- 114 SHIMADA, T. et al. Kinetics and thermodynamics of the degree of order of the B cations in double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 4494–4497, 2003.
- 115 DAVIES, P. K. Cation ordering in complex oxides. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, v. 4, p. 467–471, 1999.

- 116 CHAILLOUT, C. et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 36, p. 7118–7120, 1987.
- 117 CHAILLOUT, C. et al. *Solid State Commun.*, v. 65, p. 283–286, 1988.
- 118 KAREN, P. et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 64, p. 214405/1–214405/14, 2001.
- 119 WOODWARD, P. M.; KAREN, P. *Inorg. Chem.*, v. 42, p. 1121–1129, 2003.
- 120 WOODWARD, P. M.; SUARD, E.; KAREN, P. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 125, p. 8889–8899, 2003.
- 121 KAREN, P. et al. *J. Solid State Chem.*, v. 174, p. 87–95, 2003.
- 122 KNAPP, M. C.; WOODWARD, P. M. A-site cation ordering in AA'BB'O₆ perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, p. 1076–1085, 2006.
- 123 ANDERSON, M. T. et al. B-Cation arrangements in double perovskites. *Prog. Solid State Chem.*, v. 22, p. 197, 1993.
- 124 ZHOU, Q. et al. *Chem. Mater.*, v. 17, p. 5357, 2005.
- 125 IWANAGA, D.; INAGUMA, Y.; ITOH, M. Crystal Structure and Magnetic Properties of B-Site Ordered Perovskite-type Oxides A₂CuB'O₆ (A=Ba, Sr; B'=W, Te). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 147, p. 291–295, 1999.
- 126 STITZER, K. E.; SMITH, M. D.; LOYE, H.-C. zur. Crystal growth of Ba₂MOsO₆ (M = Li, Na) from reactive hydroxide fluxes. *Solid State Sciences*, v. 4, p. 311–316, 2002.
- 127 DAVIS, M. J. et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 6, p. 413, 2004.
- 128 GEMMILL, W. R.; SMITH, M. D.; LOYE, H.-C. zur. *Solid State Chemistry*, v. 179, p. 1750, 2006.
- 129 LOPEZ, M. L. et al. *Mater. Res. Bull.*, v. 27, p. 647, 1992.
- 130 BIAN, J.; YAN, K.; JI, J. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 1957, 2006.
- 131 ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal Mode Determination in Crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 10, n. JAN, p. 253–290, 1981.
- 132 LIEGEOIS-DUYCKAERTS, M.; TARTE, P. Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds - III. Ordered cubic perovskites A₂B^{IV}B^{VI}O₆. *Spectrochimica Acta*, v. 30A, p. 1771–1786, 1974.
- 133 DIAS, A. et al. Raman-spectroscopic investigation of Ba₂InTaO₆ and Sr₂InTaO₆ perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, p. 2143–2148, 2007.
- 134 AYALA, A. P. et al. Raman investigation of A₂CoBO₆ (A=Sr and Ca, B=Te and W) double perovskites. *Journal of Applied Physics*, v. 101, p. 123511, 2007.

- 135 BALDINOZZI, G.; SCIAU, P.; BULOUE, A. Raman study of the structural phase transition in the ordered perovskite Pb_2MgWO_6 . *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 7, p. 8109–8117, 1995.
- 136 BALDINOZZI, G.; SCIAU, P.; BULOUE, A. Analysis of the phase transition sequence of the elpasolite (ordered perovskite) $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 9, p. 10531–10544, 1997.
- 137 CARACAS, R.; X.GONZE. First-principles determination of the dynamical properties of $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$. *Physical Review B.*, v. 71, p. 0541010, 2005.
- 138 GATESHKI, M.; IGARTUA, J. M. Crystal structures and phase transitions of the double-perovskite oxides Sr_2CaWO_6 and Sr_2MgWO_6 . *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 16, p. 6639–6649, 2004.
- 139 FUJIOKA, Y.; FRANTTI, J.; KAKIHANA, M. Raman Scattering Studies of the Ba_2MnWO_6 and Sr_2MnWO_6 Double Perovskites. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 777, 2006.
- 140 WANG, W. R. et al. *Chinese Physics Letters*, v. 22, p. 2400, 2005.
- 141 MARTÍN-CARRÓN, L. et al. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 323, p. 494, 2001.
- 142 CRUZ, F. P. de la et al. Infrared absorption and reflectivity of double perovskite Sr_2FeWO_6 . *Solid State Communications*, v. 1278, p. 703–706, 2003.
- 143 SÁNCHEZ, D. et al. Hole doping effects in $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) double perovskites: a neutron diffraction study. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, p. 3673–3688, 2005.
- 144 ZURMÜHLEN, R. et al. *J. Appl. Phys.*, v. 77, p. 5341, 1995.
- 145 MANOUN, B. et al. High-pressure Raman study of the Sr_2CaWO_6 double perovskite. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. 8367–8376, 2004.
- 146 RAMAKRISHNA, B. L.; REINEN, D.; ATANASOV, M. Manifestation of the Cooperative JahnTeller Effect in the Raman Spectra of $\text{Ba}_2\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{WO}_6$ Mixed Crystals. *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, v. 129, p. 117–122, 1997.
- 147 FILIP'EV, V. S.; SHATALOVA, G. E.; FESENKO, E. G. Determination of bond lengths in tungstates with the Perovskite structure. *Kristallografiya*, v. 19, p. 236–237, 1974.
- 148 POIRIER, G. et al. Structural study of tungstate fluorophosphate glasses by Raman and X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 1533–1538, 2005.
- 149 PARK, J.-H.; WOODWARD, P. M. Synthesis, structure and optical properties of two new Perovskites: $\text{Ba}_2\text{Bi}_{2/3}\text{TeO}_6$ and $\text{Ba}_3\text{Bi}_2\text{TeO}_9$. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 2, p. 153–166, 2000.
- 150 HARARI, D.; POIX, P. D. Preparation et etude des proprietes de l'oxyde mixte a structure Perovskite $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques*, v. 276, p. 265–268, 1973.

- 151 IVANOV, S. A. et al. The magnetoelectric perovskite $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$: An insight from magnetic measurements and neutron powder diffraction. *Materials Research Bulletin*, v. 42, p. 776–789, 2007.
- 152 VIOLA, M. C. et al. Orderdisorder at Fe sites in $\text{SrFe}_{2/3}\text{B}''_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{B}'' = \text{Mo, W, Te, U}$) tetragonal double perovskites. *J. Solid State Chem.*, v. 175, p. 252–257, 2003.
- 153 FUENTES, A. F. et al. Synthesis and structural characterization of $\text{Ba}(\text{Ln}_{2/3}^{\text{III}}\text{B}_{1/3}^{\text{VI}})\text{O}_3$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Dy, Gd}$ and Sm ; $\text{B}^{\text{VI}} = \text{Mo}$ or W) complex perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 175, p. 299–305, 2003.
- 154 HARARI, D.; BERNIER, J. D.; POIX, P. D. Contribution a l'Etude de Deux Tellurates de Type Perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 276, p. 265–268, 1973.
- 155 TING, V. et al. An electron diffraction and bond valence sum study of the space group symmetries and structures of the photocatalytic 1:2 B site ordered $\text{A}_3\text{CoNb}_2\text{O}_9$ perovskites ($\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 2295–2304, 2004.
- 156 Y.LIU et al. Stacking fault disorder and its diffraction consequences in $\text{Ba}_3\text{MNb}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Co}$ and Mn) 1:2 triple perovskites. *Physica B*, v. 385-386, p. 564–566, 2006.
- 157 MANI, R. et al. A novel one-pot metathesis route for the synthesis of double perovskites, $\text{Ba}_3\text{MM}'_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Mg, Ni, Zn}$; $\text{M}' = \text{Nb, Ta}$) with 1:2 ordering of M and M' atoms. *Journal of Materials Chemistry*, v. 17, p. 1589–1592, 2007.
- 158 DARRIET, J. et al. Interactions magnetiques dans des groupements binucleaires du Ruthenium +V. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 19, p. 213–220, 1976.
- 159 LIGHTFOOT, P.; BATTLE, P. D. The crystal and magnetic structures of $\text{Ba}_3\text{NiRu}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CoRu}_2\text{O}_{4/9}$ and $\text{Ba}_3\text{ZnRu}_2\text{O}_9$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 89, p. 174–183, 1990.
- 160 VERDOE, D.; ZANDBERGEN, H. W.; IJDO, D. J. W. Tribarium Titanium(IV) diruthenate(V), $\text{Ba}_3\text{TiRu}_2\text{O}_9$, a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data. *Acta Crystallographica C*, v. 41, p. 170–173, 1985.
- 161 SCHALLER, H. U.; KEMMLER-SACK, S. Ueber Ruthenium-Perowskite vom Typ Ba_2BRuO_6 und $\text{Ba}_3\text{BRu}_2\text{O}_9$ mit $\text{B} = \text{Indium, Rhodium}$. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 473, p. 178–188, 1981.
- 162 THUMM, I.; TREIBER, U.; KEMMLER-SACK, S. Zur Struktur von $\text{Ba}_3\text{SmRu}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{SmIrRuO}_9$ und $\text{Ba}_2\text{InIrO}_6$. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 477, p. 161–166, 1981.
- 163 RATH, M.; MUELLER-BUSCHBAUM, H. Einkristall-Roentgenstrukturanalyse und magnetische Eigenschaften von $\text{Ba}_3\text{YRu}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{GdRu}_2\text{O}_9$ und $\text{Ba}_3\text{YbRu}_2\text{O}_9$. *Journal of Alloys Compd.*, v. 210, p. 119–123, 1994.

- 164 MUELLER-BUSCHBAUM, H.; MERTENS, B. Einkristall-Roentgenstrukturanalyse von $\text{Ba}_3\text{Ce(IV)Ru(IV)}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{Ln(III)Ru(IV/V)}_2\text{O}_9$ (Ln=Sm, Dy, Er) und $\text{Ba}_3\text{Ti}_{2.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_9$. *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*, v. 51, p. 79–84, 1996.
- 165 RIJSSENBEK, J. T. et al. The crystal structure of $\text{Ba}_3\text{CuRu}_2\text{O}_9$ and comparison to $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ (M = In, Co, Ni, and Fe). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 146, p. 65–72, 1999.
- 166 DOI, Y. et al. Crystal structure and magnetic properties of 6H-perovskite $\text{Ba}_3\text{NdRu}_2\text{O}_9$. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 161, p. 113–120, 2001.
- 167 WILKENS, J.; MUELLER-BUSCHBAUM, H. Einkristalluntersuchung an $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$. *Journal of Alloys Compd.*, v. 177, p. L31–L33, 1991.
- 168 TREIBER, U.; KEMMLER-SACK, S.; EHMANN, A. Edelmetallhaltige Sauerstoffperowskite vom Typ $\text{Ba}_3\text{BM}_2\text{O}_9$ mit B = Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cd; M = Ru, Ir. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 487, p. 189–198, 1982.
- 169 DOI, Y.; HINATSU, Y. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. 2849–2860, 2004.
- 170 SAKAMOTO, T.; DOI, Y.; HINATSU, Y. Crystal structures and magnetic properties of 6H-perovskite-type oxides $\text{Ba}_3\text{MIR}_2\text{O}_9$ (M = Mg, Ca, Sc, Ti, Zn, Sr, Zr, Cd and In). *J. Solid State Chem.*, v. 179, p. 2595–2601, 2006.
- 171 DARRIET, J. et al. The system BaRuO_3 - BaBiO_3 . I. Crystal structures of $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{BiO}_9$ and $\text{Ba}_2\text{Ru}_x\text{Bi}_{2-x}\text{O}_6$ ($0 < x \leq 0.67$). *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, v. 30, p. 273–286, 1993.
- 172 ZANDBERGEN, H. W.; IJDO, D. J. W. Tribarium strontium diruthenate(V), $\text{Ba}_3\text{SrRu}_2\text{O}_9$, a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data. *Acta Crystallographica C*, v. 40, p. 919–922, 1984.
- 173 KIM, S.-J. et al. *J. Solid State*, v. 177, p. 1493–1500, 2004.
- 174 ROWDA, B. et al. Structures of 6H perovskites $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ and $\text{Ba}_3\text{SrSb}_2\text{O}_9$ determined by synchrotron X-ray diffraction, neutron powder diffraction and *ab initio* calculations. *Acta crystallographica Section B*, v. 64, p. 154–159, 2008.
- 175 LINES, M. E.; GLASS, A. M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford: Clarendon, 1977.
- 176 SMOLENSKY, G. A.; ISUPOV, V. A. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, v. 97, p. 653, 1954.
- 177 BONNEAU, P. et al. *Materials Research Bulletin*, v. 24, p. 201, 1989.
- 178 BONNEAU, P. et al. *J. solid State Chem.*, v. 91, p. 350, 1991.
- 179 MATHAN, N. D. et al. Cation Arrangement in the Complex Perovskites and Vibrational Spectra. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 3, p. 8159, 1991.
- 180 HUSSON, E.; CHUBB, M.; MORREL, A. *Materials Research Bulletin*, v. 23, p. 357, 1989.

- 181 CHEN, J.; CHAN, H. M.; HARMER, M. P. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, p. 593, 1989.
- 182 HILTON, A. D. et al. *Ferroelectrics*, v. 93, p. 379, 1989.
- 183 SHROUT, T. R. et al. *Ferroelectrics*, v. 93, p. 361, 1989.
- 184 HILTON, A. D. et al. *J. Mater. Sci.*, v. 25, p. 3461, 1990.
- 185 SINY, I. G.; SMIMOVA, T. A. *Fiz. Tverd. Tela*, v. 30, p. 823, 1989.
- 186 SINY, I. G.; SMIMOVA, T. A. *Ferroelectrics*, v. 90, p. 191, 1989.
- 187 SINY, I. G.; BOULESTEIX, C. *Ferroelectrics*, v. 96, p. 119, 1989.
- 188 HUSSON, E.; ABELLO, L.; MORREL, A. *Materials Research Bulletin*, v. 25, p. 539, 1990.
- 189 IDINK, H.; WHITE, W. B. *J. Appl. Phys.*, v. 76, p. 1789, 1994.
- 190 TOCHI, K.; TAKEUCHI, N.; EMURA, S. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, p. 158, 1989.
- 191 KIM, B.-K. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 78, p. 3117, 1995.
- 192 TAMURA, H.; SAGALA, D. A.; WAKINO, K. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 25, p. 787, 1986.
- 193 SAGALA, D. A.; KOYASU, S. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 76, p. 2433, 1993.
- 194 SUGIYAMA, M.; NAGAI, T. *Jap. J. Appl. Phys.*, v. 32, p. 4360, 1993.
- 195 CHIA, C.-T. et al. Correlation of microwave dielectric properties and normal vibration modes of $x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics: I. Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, v. 94, p. 3360–3364, 2003.
- 196 LEE, C. J. et al. Quantitative analysis of lattice distortion in $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ microwave dielectric ceramics with added B_2O_3 using Raman spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, p. 1385–1391, 2006.
- 197 FURUYA, M. Microwave dielectric properties and characteristics of polar lattice vibrations for $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-\text{A}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ (A=Ba, Sr, and Ca) ceramics. *J. Appl. Phys.*, v. 85, p. 1084–1088, 1999.
- 198 DIAS, A.; MOREIRA, R. L. Far-infrared spectroscopy in ordered and disordered $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ microwave ceramics. *J. Appl. Phys.*, v. 94, p. 3414–3421, 2003.
- 199 KAMBA, S. et al. Relationship between microwave and lattice vibration properties in $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based microwave dielectric ceramics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 37, p. 1980–1986, 2004.
- 200 AL., S. A. L. et. *In preparation*, 2008.
- 201 MAÇZKA, M. et al. Vibrational studies of $\text{A}(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$ perovskites (A = Ba, Sr; B' = Y, Sm, Dy, Gd, In; B'' = Mo, W). *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. 2297–2310, 2004.

- 202 RATHEESH, R. et al. Raman study of the ordering in $\text{Sr}(\text{B}'_{0.5}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 88, p. 2813–2818, 2000.
- 203 MOURA, M. R. et al. Raman scattering study of $\text{Tb}(\text{V}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$ single crystals. *J. Appl. Phys.*, v. 95, p. 1148, 2004.
- 204 PARK, H. M. et al. *Acta Cryst.*, C59, p. 131, 2003.
- 205 SCHENCK, R. von; MUELLER-BUSCHBAUM, H. Kristallstrukturuntersuchung an SrIn_2O_4 . *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 398, p. 24–30, 1973.
- 206 HUBBERT-PALETTA, E.; HOPPE, R.; KREUZBURG, G. Zur Kenntnis des Systems $\text{NaInO}_2/\text{Na}_2\text{SnO}_3$. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, v. 379, p. 255–261, 1970.
- 207 WOODWARD, P. M. Tese (Doutorado) — Oregon state University-USA, 1997.
- 208 VIOLA, L. M. del C. *Sintesis, determinacion estructural, propiedades magnéticas y de magnetotransporte de perovskitas $A_3B'_2B''O_9$ y $A_2B'B''O_6$ com $A = \text{Sr}, \text{Ca}$; $B' = \text{Fe}, \text{Co}$ y $B'' = \text{Mo}, \text{W}$ y Te* . Tese (Doutorado) — Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Departamento de Química, 2004.
- 209 HAUMONT, R. et al. Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO_3 . *Physical Review B*, v. 73, p. 1321011–1321014, 2006.
- 210 NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 2nd. ed. United States of America: John Wiley Sons, Inc., 1970. ISBN 471 62980 4.
- 211 HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: II Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. New Jersey: Nostrand Company-Inc. Princeton, 1945.