

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

MANOEL CARVALHO CASTRO JUNIOR

TRANSIÇÕES DE FASE EM PEROVSKITAS
POLITÍPICAS

FORTALEZA

2013

MANOEL CARVALHO CASTRO JUNIOR

TRANSIÇÕES DE FASE EM PEROVSKITAS
POLITÍPICAS

Tese submetida ao programa 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

Coorientador: Prof. Dr. Carlos William
de Araujo Paschoal

Fortaleza

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

C351t Castro Jr, Manoel Carvalho.

Transições de Fase em Perovskitas Politépicas/ Manoel Carvalho Castro
Junior. – Fortaleza, 2013.
154 f.: il., enc.; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Departamento de Física, Fortaleza, 2013.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.

1. Transições de Fase. 2. Perovskita. 3. Espectroscopia Raman.
4. Propriedades Vibracionais. 5. Espectroscopia Infravermelha. I. Título.

CDD 530.474

MANOEL CARVALHO CASTRO JÚNIOR

TRANSIÇÕES DE FASE EM PEROVSKITAS POLITÍPICAS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 03 / 06 / 2012 .

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. José Antônio Eiras
Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR)

Profa. Dra. Zélia Soares Macedo
Universidade Federal de Sergipe (UFS)

Dedicatória

Aos meus pais.

Aos meus avós.

À minha esposa Suzi e ao nosso filho, Tiago.

Aos meus irmãos.

"O que eu ouço, esqueço. O que vejo, lembro. O que faço, aprendo."

Confúcio

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala pela, orientação, dedicação e paciência.

Ao Prof. Dr. Carlos William, por toda ajuda na resolução do problema das perovskitas 6H, e principalmente pelo auxílio prestado e conselhos dados em todos esses anos de estudos.

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho, por ensinar-me que a resposta para a maioria dos problemas físicos, é encontrada na coerência da solução que se propõe a estes problemas. Mas, principalmente pela inigualável disponibilidade, paciência e ajuda.

Ao amigo Raffael, por muitas vezes dispor de seu precioso tempo (até de madrugada) para auxiliar-me na obtenção dos espectros Raman das amostras deste trabalho.

À Aldilene, por me ensinar a trabalhar com o software de cálculos de primeiros princípios.

À Gardênia, por ter realizado as medidas de DSC no polietileno, logo nos estágios preliminares da confecção destas pastilhas para as medidas de absorção de infravermelho.

Ao Fábio, por ter transposto todos os rascunhos de projetos para o AutoCAD. Além de ter auxiliado na construção dos protótipos destes projetos, e ter dado várias ideias valorosas para uma melhor performance.

Às amigas Wanessa e Alcemira, por toda ajuda concedida, sem medir esforços durante a pesquisa e elaboração desse trabalho.

A todos os professores do departamento de Física da UFC, pela formação durante este período de doutorado.

A toda equipe da oficina, principalmente ao Sr. Ismael, Sr. Ronaldo, Sr. Sales e Johnny, pela presteza e qualidade na usinagem e construção de vários acessórios necessários na obtenção dos resultados desta tese. Além disso, pelos muitos momentos de conversa agradável.

Ao Ariel, devido sua grande ajuda na execução dos cálculos clássicos, para a classificação dos modos das perovskitas 6H.

À minha família, pelo momentos de descontração e alegria, fato que foi primordial para ter mais clareza e calma na solução de alguns problemas encontrados

durante a confecção desta tese.

Ao CNPq, pelas bolsa concedida para execução do trabalho e financiamento de projetos.

À Deus, por ter me levantado todas as vezes que caí, e que me mostrou a trilha certa a ser caminhada.

Resumo

Nesta tese a espectroscopia vibracional foi empregada para investigar as transições estruturais de perovskitas politípicas. Compostos representativos de dois polítipos foram estudados: a perovskita multiferróica tipo 3C $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) e as perovskitas tipo 6H $\text{Ba}_3\text{B}^{2+}\text{Sb}_2\text{O}_9$ ($\text{B} = \text{Mg}, \text{Ca}$ e Sr). A partir de anomalias ou desvios do comportamento normal dos parâmetros ajustáveis com a temperatura do espectro de fônons destes compostos foram identificadas transformações estruturais. No PFN foram observados indícios de duas transições entre fases ferroelétricas, além de uma transição entre diferentes fases de ordenamento magnético (estado paramagnético \rightarrow estado anti-ferromagnético) e uma transição entre um estado paraelétrico e um ferroelétrico. Estes resultados são expostos de forma bem mais clara do que em trabalhos de espectroscopia Raman anteriormente informados na literatura, devido a melhor resolução obtida, o que propiciou até a observação da origem de um novo modo no entorno da temperatura de Néel. Nas perovskitas 6H, além da observação usual do comportamento dos fônons em função da temperatura, o que rendeu a observação da transição de uma fase hexagonal para uma fase monoclínica em 140K no $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ (BMS) e de uma fase monoclínica para uma fase triclínica em 240 K no $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ (BCS), procurou-se classificar os fônons dos três compostos utilizando dois métodos computacionais. Primeiramente utilizou-se o método ab initio de Hartree-Fock para calcular os modos normais do dímero Sb_2O_9 ; e assumindo que a célula unitária do BMS é formada de dímeros Sb_2O_9 e íons isolados de Ba e Mg, conseguiu-se correlacionar, utilizando teoria de grupos, os modos calculados do Sb_2O_9 com os modos internos do BMS. Posteriormente utilizou-se o método FG de Wilson para corroborar os resultados anteriormente obtidos, sendo observado um bom acordo entre ambos métodos.

Palavras-chave: Espalhamento Raman, Infravermelho, perovskitas, multiferróicos.

Abstract

In this thesis vibrational spectroscopy was used to investigate the structural transitions of polytypic perovskites. Representative compounds of two polytypes were studied: the multiferroic 3C-type perovskite $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) and the 6H-type perovskites $\text{Ba}_3\text{B}^{2+}\text{Sb}_2\text{O}_9$ ($\text{B} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$). Based on anomalies or deviations from normal behavior of the adjustable parameters of the temperature dependence of the phonon spectra of these compounds, it was possible to identify structural transformations. In PFN, it was observed, evidences of two transitions between ferroelectric phases, in addition to a transition between different magnetic ordering states (paramagnetic \rightarrow antiferromagnetic) and different polar states (paraelectric \rightarrow ferroelectric). These results provide stronger evidences than previous Raman Spectroscopy reports in literature due to a better resolution, which allowed us to observe, for example, a new phonon at the Néel temperature. In the case of the 6H perovskites, besides to the usual observation of temperature dependence of the phonon spectra, which provides evidences of the transition of a hexagonal to monoclinic phase at 140 K in the $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ (BMS) and of a monoclinic to triclinic phase at 240 K in the $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ (BCS), we classify the phonons of the three compounds using two methods. First we applied the Hartree-Fock ab-initio method to calculate the normal modes of the Sb_2O_9 dimer; and assuming that the unit cell of BMS is constituted of Sb_2O_9 dimers and isolated ions of Ba and Mg, we correlate, using group theory methods, the calculated modes of Sb_2O_9 with the internal modes of BMS. Later we used the FG Wilson method to confirm the previous results, being obtained a good agreement between the two methods.

Keywords: Raman scattering, Infrared, perovskites, multiferroics.

Sumário

Lista de Figuras	p. ix
Lista de Tabelas	p. xviii
1 Introdução	p. 1
1.1 Perovskitas Politípicas	p. 1
1.2 Multiferróicos	p. 7
1.2.1 Perovskitas multiferróicas	p. 11
1.2.2 Diferentes tipos de multiferróicos	p. 12
1.2.2.1 Multiferróicos do tipo I	p. 12
1.2.2.2 Multiferróicos do tipo II	p. 14
1.2.3 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	p. 16
1.2.4 Objetivo	p. 24
1.3 Perovskitas 6H	p. 24
1.3.1 Objetivos	p. 33
2 Materiais e Métodos	p. 34
2.1 Síntese e tratamento térmico	p. 34
2.1.1 Niobato de Ferro e Chumbo (PFN)	p. 34
2.1.2 Perovskitas 6H	p. 35
2.2 Espalhamento Raman	p. 38
2.2.1 Acessórios para medidas variando a temperatura	p. 39
2.3 Absorção no Infravermelho	p. 40

2.3.1	Confecção de pastilhas para medidas de absorção	p. 41
2.3.2	Inserção de uma atmosfera de nitrogênio no espectrômetro de infravermelho	p. 46
3	Niobato de Ferro e Chumbo	p. 49
3.1	Estruturas do PFN	p. 49
3.2	Espectroscopia de impedâncias	p. 54
3.2.1	Espectro vibracional à temperatura ambiente	p. 57
3.3	Espectro vibracional variando a temperatura	p. 62
4	Perovskitas 6H: $Ba_3B^{2+}Sb_2^{5+}O_9$ (B = Mg, Ca e Sr)	p. 73
4.1	Estruturas cristalinas e teoria de grupos	p. 73
4.1.0.1	Estrutura cristalina do BMS e análise da teoria de grupos	p. 76
4.1.0.2	Estrutura cristalina do BCS e análise da teoria de grupos	p. 80
4.1.0.3	Estrutura cristalina do BSS e análise da teoria de grupos	p. 82
4.1.1	Correlação entre as fases hexagonal, monoclinica e triclinica . .	p. 86
4.2	Espectro de fônons das perovskitas 6H à temperatura ambiente	p. 89
4.2.1	Cálculo <i>ab initio</i> das vibrações do dímero Sb_2O_9	p. 94
4.2.2	Cálculo dos fônons da perovskita $Ba_3MgSb_2O_9$ usando o método GF de Wilson	p. 99
4.3	Dependência com a temperatura do espectro de fônons das perovskitas 6Hp.	107
5	Conclusões	p. 114
	Apêndice A – Distribuição dos modos de vibração do dímero Sb_2O_9	p. 117
	Apêndice B – Projeto para usinagem do pastilhador de alta temperatura	p. 120
	Referências	p. 122

Lista de Figuras

1	Célula unitária da estrutura perovskita	p. 1
2	Empilhamento de esferas sobre a camada A, que segue o padrão de um poliedro hexagonal (a). A camada B é empilhada sobre os buracos da camada A e a camada C pode ser empilhada sobre os buracos da camada A que não foram preenchidos pela camada B (b) – empacotamento cúbico – ou ser empilhada sobre as esferas da camada A (c) – empacotamento hexagonal.	p. 2
3	Formas de ligação dos octaedros nas perovskitas politípicas: (a) 3C; (b) 2H;(c) 6H;(d) 4H e (e) 9R	p. 3
4	Possíveis tipos de substituições na estrutura perovskita do composto BaTiO ₃ . Figura extraída da referência (14)	p. 4
5	Polimorfos cristalinos do titanato de bário. Figura extraída da referência (8)	p. 6
6	Constante (a) e perda (b) dielétrica em função da temperatura para amostra estequiométrica de h-BaTiO ₃ (6H-BaTiO ₃). Figura extraída da referência (22)	p. 6
7	Constante (a) e perda (b) dielétrica em função da temperatura para amostra não-estequiométrica de h-BaTiO ₃ (6H-BaTiO ₃) com diferentes espessuras. Figura extraída da referência (22)	p. 7
8	Ciclo de histerese de um material ferrítico.	p. 8
9	Em um multiferrítico o campo elétrico (E), magnético (H) e stress (σ) podem controlar a polarização (P), a magnetização (M) ou o strain (<i>e</i>). Figura extraída da referência (34).	p. 9
10	Ordem de dipolos magnéticos em materiais magnéticos. Figura extraída da referência (35).	p. 10

11	Quantidade de publicações por ano pesquisadas com a palavra-chave 'magnetoelétrico' na <i>Web of Science</i> . Figura extraída da referência (36)	p. 11
12	Diferentes mecanismo microscópicos que diferenciam os subgrupos dos multiferróicos do tipo I: (a) perovskitas com ferroeletricidade induzida por íons d^0 (setas verdes) e ordem magnética por íons d^n (setas vermelhas). (b) Representação de um par de elétrons solitários em que ativam um momento de dipolo no íon de Bi no sítio A das perovskitas. (c) Em sistemas com ordenamento de carga a coexistência de sítios não equivalentes com diferentes cargas e ligações não equivalentes, induz a ferroeletricidade. (d) A distorção do prisma bipiramidal aproxima os íons de oxigênios dos íons de ítrio gerando dipolos (setas verdes) no composto $YMnO_3$ por um mecanismo "geométrico". Figura extraída da referência (47).	p. 14
13	Onda sinusoidal de densidade de spins que (a) não induz polarização elétrica uniforme (b) \mathbf{P} é ortogonal ao eixo \mathbf{e}_3 de rotação de spin e ao vetor de onda \mathbf{Q} . Figura extraída e modificada da referência (56).	p. 15
14	Onda sinusoidal de densidade de spins, em que os spins apontam em uma direção mas variam em magnitude. Figura extraída da referência (47).	p. 15
15	(a) duas formas de combinar a ordem magnética up-up-down-down com a ordem das cargas iônicas. As posições atômicas na cadeia não distorcida são mostradas com círculos tracejados. (b,c) Estrutura cristalina do Ca_3CoMnO_6 . Figura extraída da referência (61).	p. 16
16	Mecanismo de supertroca em FeO. Figura modificada da referência (38).	p. 17
17	Estruturas magnéticas com seus respectivos rótulos. Os sinais de "+" e "-" representam projeções no eixo c de spins up e down, respectivamente. Figura extraída da referência (71).	p. 17
18	Ciclo de histerese de uma amostra cerâmica de PFN. Figura extraída da referência (64).	p. 18
19	(a) Parte real da constante dielétrica em função da temperatura; (b) A dependência com a temperatura do fator de perda dielétrica. Figura extraída da referência (64).	p. 19

20	Dependência com a temperatura da constante dielétrica (a) e do fator de perda (b) em diferentes frequências. Figura extraída da referência (75).	p. 21
21	(a) Constante dielétrica em 10^4 Hz e sua extrapolação do estado paramagnético. (b) Relação entre $\delta\varepsilon$ e M^2 . Figura extraída da referência (75).	p. 21
22	Projeção $\langle 111 \rangle$ dos clusters antiferromagnéticos de spins de Fe^{3+} , vistos na seção (001) em diferentes escalas. Figura extraída da referência (81).	p. 22
23	Suscetibilidade magnética (M/H) e a derivada da suscetibilidade multiplicada pela temperatura ($d(MT/H)/dt$) em função da temperatura. Figura extraída da referência (86).	p. 23
24	Esquema estrutural da perovskitas 6H do grupo I. Figura extraída da referência (92).	p. 24
25	Estrutura magnética do $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ e $\text{Ba}_3\text{MnSb}_2\text{O}_9$: (a) célula unitária magnética no plano ab, com os íons diamagnéticos omitidos; (b) direção dos momentos magnéticos Co^{2+} e Mn^{2+} . Figura extraída da referência (92).	p. 25
26	Vista planar da diferença das células unitárias hexagonal, monoclinica e magnética. Figura extraída da referência (92).	p. 26
27	Difratogramas de raios x em 295 K para os politipos de $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$: (a) 6H-A, (b) 6H-B e (c) 3C. Esquema estrutural dos politipos de $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$: (d) 6H-A, (e) 6H-B e (f) 3C. Rede magnética formada por íons de Ni^{2+} para os politipos de $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$: (g) 6H-A, (h) 6H-B e (i) 3C. Figura extraída da referência (93).	p. 27
28	Dependência com a temperatura da (a) suscetibilidade magnética (χ) dc, mostrando o ajuste por Curie-Weiss modificado para temperaturas acima de $T^* = 74$ K (linha azul) e por comportamento de spin-gap (linha vermelha) abaixo de T^* , decomposta no inset para separar a contribuição de spin-gap (linha azul) da calda paramagnética (linha verde); (b) capacidade térmica sobre temperatura; e (c) resistividade elétrica ρ juntamente com o ajuste. Figura extraída da referência (95).	p. 30

29	Medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura juntamente com o ajuste da curva para alta temperatura (linha vermelha) e baixa temperatura (linha azul). O inset inferior direito mostra a dependência com a temperatura da derivada $d\chi/dT$. O inset superior esquerdo a interação de troca magnética com os primeiros (J_0 , no dímero) e segundos ($J_i, i = 1, \dots, 5$) vizinhos. Figura extraída da referência (96).	p. 31
30	Dependência com a temperatura do (a) volume da célula unitária, (b) parâmetro de rede $a, b/\sqrt{3}$ e c , (c) distância Ir-Ir intra-dímero e ângulo médio da ligação Ir-O-Ir e (d) somas das ligações de valência (BVS) para o Ir e Bi no $\text{Ba}_3\text{BiIr}_2\text{O}_9$. Figura extraída da referência (95).	p. 31
31	Dependência com a temperatura do (a) volume da célula unitária, (b) parâmetro de rede $a, b/\sqrt{3}$ e c , (c) distância intra-dímero d_{Ru-Ru} e (d) somas das ligações de valência (BVS) (100) para o Ru e Bi no $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$. Figura extraída da referência (96).	p. 32
32	Difratograma obtido para a amostra de PFN, sinterizado pelo método convencional. O asterisco destaca o pico correlacionado à fase pirocloro. Figura extraída da referência (111)	p. 35
33	Difratograma utilizando radiação síncrotron obtido para amostras de $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ (BCS) com $\lambda = 1,1823 \text{ \AA}$. Os marcadores de reflexão referem-se ao BCS (parte inferior), à impureza tipo Ba_2YNbO_6 (parte central) e à impureza de CaO (parte superior). Figura extraída da referência (104)	p. 36
34	Difratograma de nêutrons do BSS observado (cruzes), calculado (linha contínua) e a diferença (figura abaixo) com $\lambda = 1,5972 \text{ \AA}$. Figura obtida da referência (104)	p. 37
35	Esquema de Configuração do Espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000	p. 38
36	Diagrama de instalação do sistema de controle para as medidas Raman em alta temperatura	p. 40
37	Projeto da placa de circuito do regulador de tensão	p. 40
38	Caminho ótico no espectrômetro de infravermelho Vertex 70	p. 41
39	Homogeneização da mistura no gral.	p. 42
40	A imagem da esquerda mostra o preenchimento do pastilhador e a imagem da esquerda a prensagem.	p. 42

41	A foto da esquerda mostra o pastilhador comercial (parte superior) e o de fabricação própria (parte inferior), na figura central a pré-forma já encontra-se acomodada no nicho central, e na figura da direita observa-se a colocação dos parafusos no pastilhador.	p. 43
42	O pastilhador encontra-se em um forno preaquecido	p. 43
43	Medida de Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), mostrando o ponto de fusão (pico da linha azul contínua) do PEAD, utilizado como matriz dispersiva, em aproximadamente 135°C.	p. 44
44	A imagem da esquerda mostra o pastilhador recém retirado do forno e na figura da direita o reaperto dos parafusos após fixar o pastilhador.	p. 44
45	Em sequência as imagens mostram o pastilhador já desmontado e a aruela central com uma pastilha pronta.	p. 45
46	Pastilhas de PEAD mais amostras de PFN, BMS, BCS e BSS	p. 45
47	Espectros de absorvância no infravermelho do polietileno de alta densidade (PEAD) em função da temperatura.	p. 46
48	Comparação entre a absorção da matriz polimérica e do BMS.	p. 46
49	Sistema de purga utilizado para eliminar a umidade interna do espectrômetro de infravermelho.	p. 47
50	Perfil da evolução temporal da absorção sobre a frequência de 203 cm ⁻¹	p. 48
51	Parâmetros de rede do PFN em função da temperatura, com T_{e2} e T_{e1} sendo a transição da fase cúbica para a fase tetragonal e da tetragonal para a monoclinica, respectivamente. A anomalia T_a foi associada a uma região de coexistência de vários domínios orientacionais. Figura extraída da referência (67).	p. 50
52	Diferentes projeções das modificações estruturais sofridas pelo PFN. Figura extraída da referência (117).	p. 51
53	Dependência com a temperatura dos parâmetros de rede e volume do PFN. Figura extraída da referência (118).	p. 53
54	Esquema descrevendo ordens magnética, elétrica e estrutural da perovskita Pb(Fe _{1/2} Nb _{1/2})O ₃ . AFM = antiferromagnético.	p. 54

55	Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica em função da temperatura em diferentes frequências do $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, medida durante o resfriamento na razão de $2K/min$. Dados extraídos da dissertação (111)	p. 56
56	Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica em função da temperatura em diferentes frequências do $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, medida durante o aquecimento. Dados extraídos da dissertação (111)	p. 57
57	Ajuste do espectro Raman do PFN em temperatura ambiente.	p. 58
58	(a) Espectros de refletância e absorbância do PFN. (b) Partes imaginárias de constante dielétrica (ϵ'') e sua inversa (η'')	p. 59
59	Espectro Raman com caráter de primeira ordem para a fase paraelétrica do PFN	p. 61
60	Espectro Raman e de absorção no infravermelho do PFN à temperatura ambiente.	p. 62
61	Gráficos de absorção no infravermelho do PFN em função da temperatura.	p. 63
62	Espectros Raman do PFN entre 11 e 700 K, corrigidos pelo fator térmico populacional de Boltzmann.	p. 63
63	Espectros Raman da REG1 em função da temperatura.	p. 64
64	Espectros Raman da REG2 em função da temperatura.	p. 65
65	Ajuste do número de onda e da largura a meia altura do modo de 220 cm^{-1} (11 K) em função temperatura.	p. 66
66	Evolução com a temperatura do parâmetro de rede fora do plano para o filme de PFN. Também é mostrado que o substrato de $SrTiO_3$ (STO) não apresenta anormalidade nessa região de temperatura. T^* representa a temperatura condensação dos movimentos dipolares nas NRP (T_m). Figura extraída de referência (132)	p. 67
67	Resistividade do PFN em função da temperatura. Figura extraída da referência (111).	p. 67
68	Velocidade longitudinal em função da temperatura para o PFN na região da transição entre fases ferroelétricas T_{FF2} . Figura extraída da referência (111).	p. 68

69	Número de onda em função da temperatura para o modo de estiramento simétrico do octaedro de NbO_6	p. 68
70	Número de onda em função da temperatura para o modo de estiramento simétrico do octaedro de FeO_6	p. 69
71	Número de onda em função da temperatura para os modo de estiramento $Fe - O$	p. 70
72	Velocidade longitudinal em função da temperatura para o PFN na região da transição entre a fase paramagnética e a antiferromagnética. Figura extraída da referência (111).	p. 70
73	Número de onda em função da temperatura para os modo de estiramento assimétrico BO_6	p. 71
74	Número de onda e largura a meia altura em função da temperatura para os modo de dobramento simétrico $B - O - B$	p. 71
75	Velocidade longitudinal em função da temperatura para o PFN em toda a região medida. Figura extraída da referência (111).	p. 72
76	Estruturas Cristalinas das perovskitas $Ba_3B^{2+}Sb_2^{5+}O_9$ com $B = Mg$ (6), Ca e Sr (104), em projeções equivalentes, mostrando a redução da simetria da célula unitária a partir das rotações dos octaedros. Os dímeros de octaedros SbO_6 são marrons, os octaedros de Mg , Ca e Sr são amarelos, azuis e verdes, respectivamente e os átomos de Ba são representados por esferas roxas.	p. 74
77	Curvas de DSC obtidas no aquecimento para o BMS, BCS e BSS, mostrando transições endotérmicas da fase monoclinica para a hexagonal (BMS) e da fase triclinica para a monoclinica (BCS e BSS). Dados extraídos da referência (101).	p. 75
78	Variação do ângulo monoclinico β , obtido por refinamento Rietveld dos dados de raios X, para o BCS e BSS. As barras de erro são menores que os símbolos. Gráfico extraído da referência (101).	p. 75
79	Célula unitária do $Ba_3MgSb_2O_9$ considerando o dímero Sb_2O_9 como um arranjo iônico isolado com esferas amarelas representando os íons de Mg , roxas - íons de Ba , marrons - íons de Sb e o vértice de cada polígono representando um íon de oxigênio	p. 78

80	Localização dos eixos C_2 , representados por elipses roxas, da célula unitária monoclinica ($C2/c (C_{2h}^6)$), à direita, na célula primitiva hexagonal ($P6_3/mmc (D_{6h}^4)$), à esquerda.	p. 87
81	Espectros Raman e de absorção no infravermelho à temperatura ambiente das perovskitas BMS, BCS e BSS. Cada modo vibracional está rotulado com sua respectiva frequência e os modos rotulados com um asterisco (*) representam a vibração do polietileno de alta densidade.	p. 90
82	Disposição atômica dos íons na célula unitária do $Cs_3Cr_2Cl_9$ com esferas rosas representando os íons de Cs, violetas - íons de Cr e verdes - íons de Cl.	p. 92
83	Os espectros em modelos de raias para o BMS, BCS e BSS possuem ótima concordância com o $Cs_3Cr_2Cl_9$, possuindo dímeros de Cr_2Cl_9 . . .	p. 93
84	Modos Raman ativos A'_1	p. 94
85	Modos ativos no infravermelho A''_2	p. 94
86	Modos E' ativos tanto no infravermelho quanto no Raman.	p. 95
87	Modos Raman ativos E''	p. 96
88	Modos $A'_1(\nu_{17})$ e $A'_2(\nu_{18})$, que são silenciosos para o arranjo iônico Sb_2O_9 com simetria D_{3h} . O modo ν_{17} foi o único modo calculado que obteve como resultado uma frequência complexa.	p. 96
89	Ilustração de um ponto de sela e um ponto de mínimo na superfície de energia potencial de uma molécula. Figura extraída da referência (140).	p. 97
90	Comparação entre o espectro Raman calculado para o Sb_2O_9 e o experimental do BMS.	p. 98
91	Comparação entre o espectro infravermelho calculado para o Sb_2O_9 e o experimental do BMS.	p. 98
92	Coordenadas internas assumidas no modelo de vibrações do BMS. . . .	p. 100
93	Modos A_{1g} Raman ativos.	p. 101
94	Modos E_{1g} Raman ativos.	p. 104
95	Modos E_{2g} Raman ativos.	p. 104
96	Modos A_{2u} ativos no infravermelho.	p. 105

97	Modos A_{1u} ativos no infravermelho.	p. 105
98	Espectros Raman do $Ba_3MgSb_2O_9$ entre 9 e 265 K.	p. 107
99	Dependência com a temperatura dos parâmetros do fônons observados para o BMS.	p. 108
100	Dependência com a temperatura da área normalizada dos principais picos de simetria E_g do BMS.	p. 109
101	Número de onda em função da intensidade Raman espalhada do $Ba_3CaSb_2O_9$ para diferentes temperaturas.	p. 110
102	Dependência do número de onda com a temperatura do modo de 481 cm^{-1} observado para o $Ba_3CaSb_2O_9$	p. 110
103	Espectro Raman dependente da temperatura para o $Ba_3SrSb_2O_9$	p. 111
104	Gráficos de infravermelhos em diferentes temperaturas para o $Ba_3MgSb_2O_9$	p. 111
105	Espectro de absorção no infravermelho médio em função da temperatura para o BCS	p. 112
106	Espectro de absorção no infravermelho em função da temperatura para o BCS	p. 112
107	Espectro de IR dependente da temperatura para o $Ba_3SrSb_2O_9$	p. 113
108	Grupamento iônico $(Sb_2O_9)^{8-}$ isolado na cela unitária com simetria pontual D_{3h}	p. 117

Lista de Tabelas

- 1 Constante dielétrica experimental (ε_{med}), constante dielétrica corrigida para porosidade (ε_{corr}), constante dielétrica calculada com a equação de Clausius-Mossotti (ε_{C-M}) e o produto do fator de qualidade e da frequência de ressonância f . Tabela extraída da referência (101) p. 33
- 2 Distâncias das ligações (Å) em 523 K, 363 K e 250 K obtidos pelo refinamento da difração de nêutrons. na fase cúbica, a desordem do Pb e O não foram consideradas. Dados extraídos da referência (117) p. 52
- 3 Classificação de modos normais de vibração para as diferentes fases do PFN, sendo n o número de fórmulas por célula unitária. p. 60
- 4 Parâmetros estruturais da perovskita $Ba_3MgSb_2O_9$ à temperatura ambiente. p. 76
- 5 Distribuição dos modos normais de vibração para a perovskita $Ba_3MgSb_2O_9$
p. 77
- 6 Tabela de correlação para o BMS. Os graus de liberdade translacionais (trans) e rotacionais (rot) tornam-se modos translacionais (T) e libracionais (L) da rede cristalina. p. 79
- 7 Parâmetros estruturais da perovskita $Ba_3CaSb_2O_9$ à temperatura ambiente. p. 81
- 8 Distribuição dos modos normais de vibração para a perovskita 6H BCS p. 82
- 9 Parâmetros estruturais da perovskita $Ba_3SrSb_2O_9$ à temperatura ambiente. p. 83
- 10 Distribuição dos modos normais de vibração para a perovskita 6H $Ba_3CaSb_2O_9$
p. 84
- 11 Distância das ligações do Ba coordenado a 12 oxigênios, ângulos entre os antimônios e os oxigênios de conexão (O1) e entre os antimônios (Sb), os oxigênios terminais (O2) e os metais alcalinos (M) p. 85

12	Comprimento das ligações metal-oxigênio, metal-metal e oxigênio-oxigênio para as perovskitas BMS, BCS e BSS	p. 86
13	Tabela de correlação dos modos vibracionais das simetrias obtidas por transição de fase nas perovskitas $6H$ $Ba_3MgSb_2O_9$, $Ba_3CaSb_2O_9$ e $Ba_3SrSb_2O_9$	p. 88
14	Frequências dos fônons obtidos experimentalmente e suas classificações mediante o método de Hartree-Fock (HF) aplicado no dímero Sb_2O_9	p. 91
15	Tabela de constantes de força utilizadas para modelar o BMS pelo método GF de Wilson.	p. 101
16	Fônons calculados e observados, em temperatura ambiente, para a célula unitária do BMS.	p. 102
17	Frequências fônons obtidos por espalhamento Raman e absorção no infravermelho, juntamente com classificação dos modos internos e da rede do BMS pelo método FG de Wilson.	p. 103
18	Modos Raman e infravermelhos observados experimentalmente e sua possível classificação pelo método FG	p. 106
19	Divergência entre as classificações realizadas pelo método de Hartree-Fock (HF) e FG de Wilson	p. 106
20	Tabela de caracteres do grupo pontual D_{3h} , com n representando o número de representações irredutíveis.	p. 118

1 *Introdução*

1.1 Perovskitas Politípicas

O termo 'perovskita' é usado para denotar uma categoria de sólidos cristalinos inorgânicos que possuem fórmula geral ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos e X é um ânion não-metálico, tipicamente o oxigênio. Sua estrutura prototípica é caracterizada por uma célula cúbica onde o cátion A ocupa a posição $(1/2, 1/2, 1/2)$ e está coordenado a 12 átomos de oxigênio. Já o cátion B ocupa a posição $(0, 0, 0)$ e está coordenado a 6 átomos de oxigênio, os quais neste caso, formam unidades octaédricas, em torno do átomo B, compartilhando seus vértices, como mostrado na Figura 1.



Figura 1: Célula unitária da estrutura perovskita .

As perovskitas, dentre outros sólidos, podem cristalizar-se em mais de uma forma que são química e cristalograficamente similares, porém, diferem em uma das dimensões da célula unitária (normalmente o parâmetro c). Este fenômeno, que pode ser considerado como polimorfismo unidimensional, é chamado politipismo (1). O politipismo geralmente está presente em sólidos que tem estruturas de empacotamento compacto e exibidas em camadas. Os politipos são compostos de unidades estruturais que são idênticas em duas dimensões (camadas) e estas unidades são empilhadas umas sobre as outras.

Muitas perovskitas, onde o cátion A tem um grande raio iônico são conhecidas por exibir diferentes formas politípicas. Estas perovskitas consistem de empacotamentos compactos, ordenados, de camadas AO_3 que são empilhadas umas sobre as outras e onde os cátions B ocupam o interstício de todas as cavidades octaédricas formadas entre estas camadas. O empilhamento de uma camada AO_3 nesta estrutura pode ser cúbico (c) – Figura

2(b) – ou hexagonal (h) – Figura 2(c) – com respeito as suas duas camadas adjacentes, dependendo se esta se encontra no meio de uma sequência ABC ou ABA (notação de Jagodzinski (2)), respectivamente. Se o empilhamento é completamente cúbico, o octaedro do cátion B compartilha apenas os vértices, nas três dimensões, para formar a estrutura perovskita $3C^1$ (Figura 3a). Se o empilhamento é todo hexagonal, os octaedros do cátion B compartilham as faces opostas, formando cadeias ao longo do eixo c (Figura 3b) como no $\text{BaNiO}_3(2H)$ (4) e CsNiCl_3 (5). Entre os dois extremos existem muitas estruturas politípicas formadas da mistura de empilhamentos cúbicos e hexagonais de camadas AO_3 ; por exemplo, os politipos 6H ($\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ (6, 7), BaTiO_3 (8)) (Figura 3c) e 4H (BaMnO_3 (9), Figura 3d) que têm sequências de empilhamento cch, cch e chch, respectivamente.

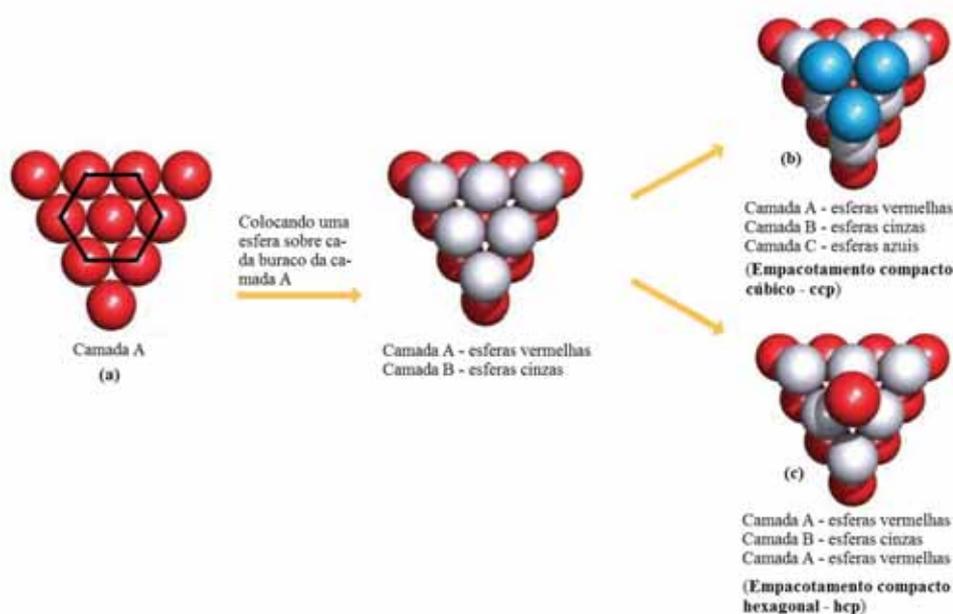


Figura 2: Empilhamento de esferas sobre a camada A, que segue o padrão de um poliedro hexagonal (a). A camada B é empilhada sobre os buracos da camada A e a camada C pode ser empilhada sobre os buracos da camada A que não foram preenchidos pela camada B (b) – empacotamento cúbico – ou ser empilhada sobre as esferas da camada A (c) – empacotamento hexagonal.

¹A complexidade de algumas estruturas levou a diferentes formas compactas de nomenclatura. A mais usada é a notação de Ramsdell (3), que fornece o número de camadas empilhadas por unidade cristalográfica, juntamente com a simetria da célula unitária, especificada por C para cúbica, H para hexagonal e R para romboédrica

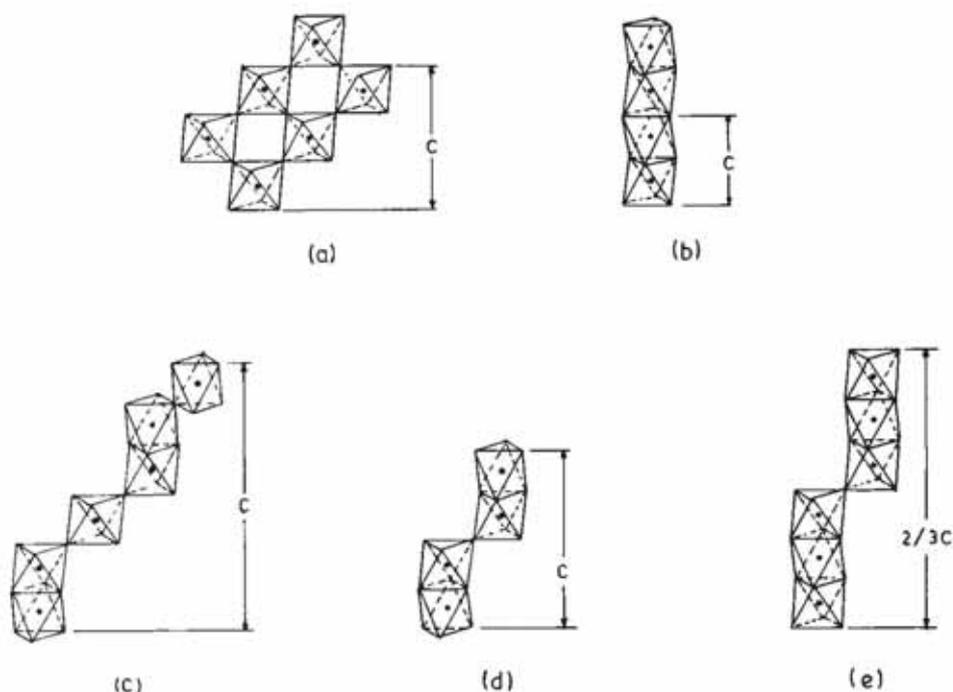


Figura 3: Formas de ligação dos octaedros nas perovskitas politípicas: (a) 3C; (b) 2H; (c) 6H; (d) 4H e (e) 9R

Dentre os óxidos tipo-perovskitas conhecidos (10), a classe mais estudada é a formada pela família 3C, devido a estrutura simples da maioria dos seus componentes ser tratada como modelo para sistemas mais complexos; sendo essa classe dividida em perovskitas simples (ternárias) e complexas. As perovskitas simples são divididas em óxidos ternários do tipo:

$A^{1+}B^{5+}O_3$ - o $KNbO_3$ é um integrante desta subclasse, possuindo uma estrutura descrita como ortorrômbica e apresenta propriedades ferroelétricas (10).

$A^{2+}B^{4+}O_3$ - a grande maioria dos compostos encontram-se nesta subclasse, onde o cátion A pode ser um alcalino terroso, cádmio ou chumbo e os íons de B^{4+} incluem Ce, Fe, Pr, Pu, Sn, Th, Hf, Ti, Zr, Mo e U. Os compostos mais conhecidos desta categoria são os titanatos de bário ($BaTiO_3$) e chumbo ($PbTiO_3$) devido suas propriedades ferroelétricas (10).

$A^{3+}B^{3+}O_3$ - a maior parte dos compostos desta subclasse possui grupo espacial Pbnm, com uma estrutura ortorrômbica similar ao $GdFeO_3$ (11). A busca por materiais hospedeiros lasers com sítios cristalográficos cúbicos para a substituição do íon de Cr^{3+} tem produzido considerável interesse nestes compostos.

Óxidos Ternários deficientes de oxigênio e cátions - os óxidos ternários não estequiométricos mais conhecidos são os tungstênio-bronze, como o Na_xWO_3 ($0,3 < x < 0,95$) (12). Estes materiais apresentam interessantes propriedades piroelétricas, piezoelétricas e dielétricas, sendo analisados principalmente para aplicações eletrônicas (13).

E os óxidos de perovskitas complexas, que são geralmente obtidos a partir da substituição de grupos distintos de íons nos sítios cristalográficos de matrizes de perovskitas simples, como mostrado na Figura 4. A consequência disto é o aumento da célula unitária em relação a da perovskita simples.

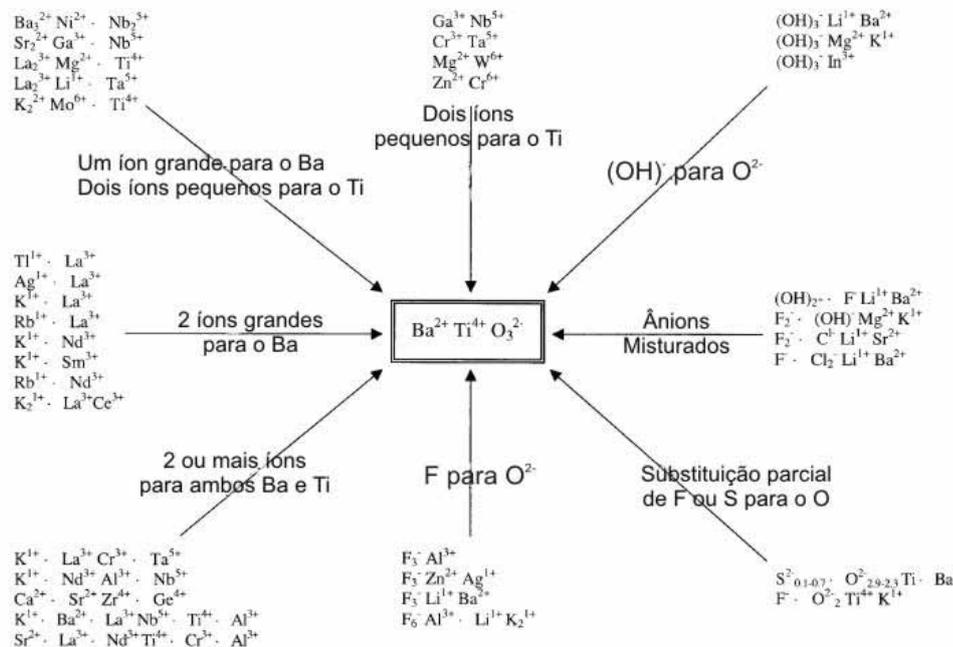


Figura 4: Possíveis tipos de substituições na estrutura perovskita do composto BaTiO_3 .
Figura extraída da referência (14)

Dentre as perovskitas complexas destacam-se os óxidos do tipo:

$\text{A}^{2+}\text{B}_{2/3}^{3+}\text{B}_{1/3}^{6+}\text{O}_3$ - esta subclasse tem como exemplo a perovskita multiferróica $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (15), com íons de Fe^{3+} e W^{6+} ocupando aleatoriamente sítios octaedrais BO_6 . Este composto apresenta uma transição para um estado ferroelétrico em temperaturas abaixo 178 K (16) e uma transição para uma fase antiferromagnética em temperaturas abaixo de 383 K (16).

$\text{A}^{2+}\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+}\text{O}_3$ - O $\text{BaMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ é um componente de destaque desta subclasse devido sua baixa perda ($\tan\delta \leq 5 \cdot 10^{-5}$ em 10 GHz) e constante dielétrica adequada ($\epsilon' = 32$) para o emprego em ressonadores cerâmicos.

$A^{2+}B_{1/2}^{3+}B_{1/2}^{5+}O_3$, $A^{2+}B_{1/2}^{2+}B_{1/2}^{6+}O_3$, $A^{2+}B_{1/2}^{1+}B_{1/2}^{7+}O_3$ e $A^{3+}B_{1/2}^{2+}B_{1/2}^{4+}O_3$ - o $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ é uma perovskita complexa multiferróica também a base de Pb, pertencente a essa subclasse. Possui uma transição ferroelétrica de alta temperatura (387 K (17)) e uma transição antiferromagnética de baixa temperatura (143 K (18)).

$A^{2+}B_{1/4}^{1+}B_{3/4}^{5+}O_3$ - esta subclasse possui poucos representantes, sendo mais conhecidos os compostos $A(B_{1/4}Nb_{3/4})O_3$ ($A = Ba$ ou Sr , $B = Na$ ou Li) que não possuem altas constantes dielétricas, mas em contrapartida possuem uma ótima estabilidade da constante dielétrica em função de temperatura e da frequência (19).

Observa-se que a diversidade politípica de perovskitas pode gerar diferenças marcantes nas propriedades físicas destes compostos. Um exemplo claro disto é a distinção entre as constantes dielétricas das fases tetraédrica (3C) e hexagonal (6H) do titanato de bário ($BaTiO_3$), cujas células unitárias são esquematizadas na Figura 5. A alta constante dielétrica, $\epsilon_{max} \sim 10000$, observada na transição de fase cúbica-tetragonal em $T_c \sim 130^\circ C$, do politipo ferroelétrico da perovskita 3C do $BaTiO_3$ levou a um grande avanço tecnológico na indústria de capacitores por volta dos anos 50 (descoberta deu-se entre 1944 - 1946) (14). O polimorfo hexagonal (h- $BaTiO_3$) deste titanato, que é obtido a partir da estabilização da fase de alta temperatura (acima de $\sim 1460^\circ C$) do 3C- $BaTiO_3$ (p- $BaTiO_3$), em um meio redutor ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$) (20), possui uma constante dielétrica de cerca de 200 em temperatura ambiente (21, 22) (Figura 6) e exibe também um comportamento semiconductor (23). No entanto, amostras não-estequiométricas (deficientes de oxigênio) de h- $BaTiO_3$ ($BaTiO_{2,84}$) obtidas por processos "containerless" de sinterização (24), apresentaram uma constante dielétrica colossal, a temperatura ambiente, da ordem de 10^5 (22) (Figura 7). A origem da constante dielétrica aparentemente alta para essa fase não-ferroelétrica, foi interpretada pelo efeito Maxwell-Wagner devido ao bulk cristalino, a camada de bordas interfaciais (parte interna) e a camada de depleção entre a amostra e o eletrodo (25).

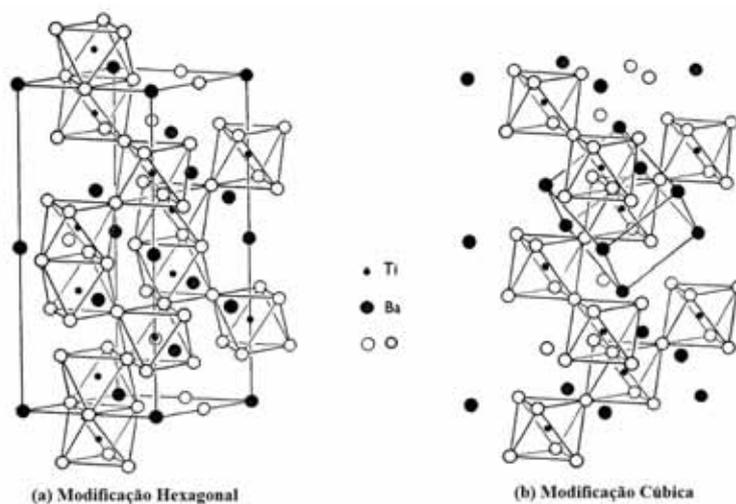


Figura 5: Polimorfos cristalinos do titanato de bário. Figura extraída da referência (8)

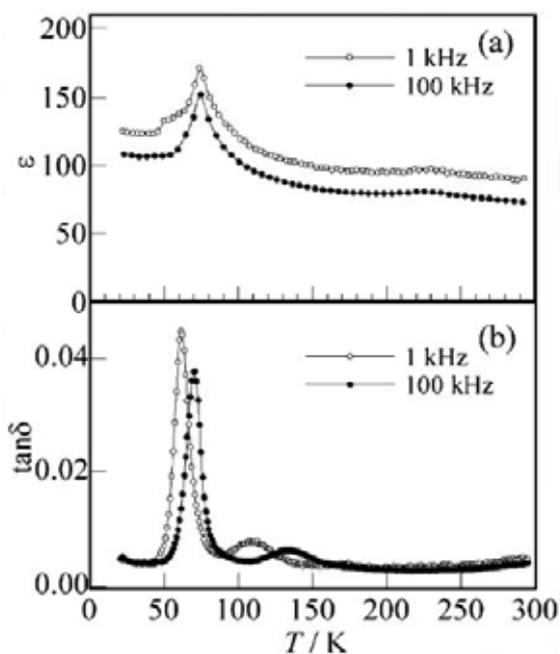


Figura 6: Constante (a) e perda (b) dielétrica em função da temperatura para amostra estequiométrica de h-BaTiO₃ (6H-BaTiO₃). Figura extraída da referência (22)

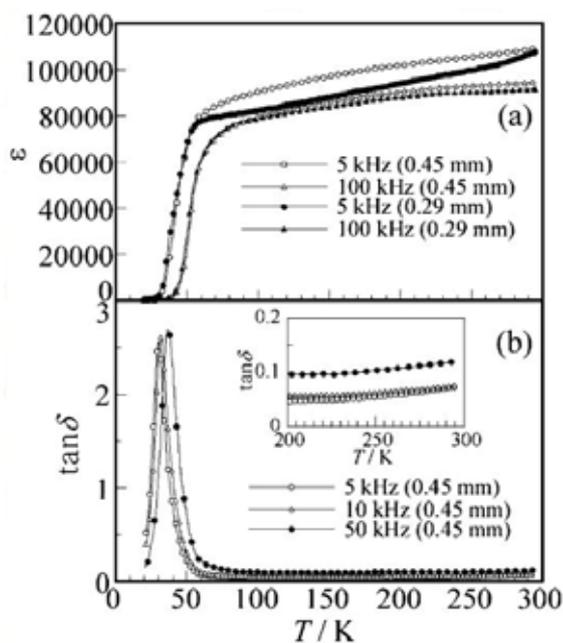


Figura 7: Constante (a) e perda (b) dielétrica em função da temperatura para amostra não-estequiométrica de h-BaTiO₃ (6H-BaTiO₃) com diferentes espessuras. Figura extraída da referência (22)

Desta forma, pretende-se com este trabalho estudar as peculiaridades dos politipos 3C ($\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$) e 6H ($\text{Ba}_3\text{B}^{2+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_9$) dos óxidos de perovskitas, utilizando-se técnicas espectroscópicas. De igual forma, atenta-se observar as estabilidades estruturais destas fases em função da temperatura, no intuito de motivar trabalhos futuros que correlacionem as propriedades físicas e estabilidades estruturais com o polimorfismo em diferentes membros da família das perovskitas.

1.2 Multiferróicos

Em 1888, Röntgen observou que um dielétrico movendo-se em um campo elétrico torna-se magnetizado e também o efeito contrário foi observado, como a geração de polarização em um dielétrico movendo-se em um campo magnético (26). A previsão de um forte acoplamento magnetoelétrico em isolantes feita por Pierre Curie (27), utilizando argumentos de simetria em cristais, remonta de 1894. Subsequentemente, Debye deu nome a este tipo de comportamento como "efeito magnetoelétrico" (28). Porém, considera-se como marco inicial das pesquisas neste campo, o trabalho de Landau e Lifshitz na coleção do *Curso de física teórica* em 1959, sobre título: Eletrodinâmica de meios contínuos (29). Só em 1959, I. E. Dzyaloshinskii (30) derivou, utilizando argumentos de simetria e termodinâmicos,

a forma de um acoplamento (efeito) magnetoelétrico linear no Cr_2O_3 . A confirmação experimental foi realizada por D. Astrov (31) poucos meses depois.

Dentre os bem estabelecidos ferróicos primários, os ferromagnetos possuem magnetização espontânea que pode ser permutada usando um campo magnético, os ferroelétricos possuem dois estados de polarização que podem ser alternados por um campo elétrico e os ferroelásticos possuem uma deformação (strain) espontânea que pode ser invertida pela aplicação de um stress mecânico (32). Todos estes estados dubletos, são ligados por um ciclo de histerese, como na Figura 8, onde \mathbf{A}_s é a saturação da função resposta (magnetização, polarização ou strain), \mathbf{D}_s é o campo de estímulo (elétrico, magnético ou stress) necessário para atingir a saturação. Quando o campo de estímulo é anulado a função de resposta é reduzida até \mathbf{A}_r , conhecida como indução residual e o campo reverso necessário para reduzir a indução a zero é chamado coercividade, \mathbf{D}_c .

Nos multiferróicos (termo que foi primeiramente introduzido por Schmid (33)) há um acoplamento cruzado entre as propriedades ferróicas. Assim sendo, os campos magnético, elétrico e de stress, podem controlar tanto a magnetização, quanto a polarização e o strain, como mostrado na Figura 9. Não obstante os materiais ferroelétricos-ferroelásticos também pertencer a classe de multiferróicos, a comunidade científica geralmente usa o termo multiferróico para sistemas magnetoelétricos, que são, ao mesmo tempo, ferroelétricos e que possuem algum tipo de ordem magnética, como mostrado na Figura 10(b), (c) e (d).

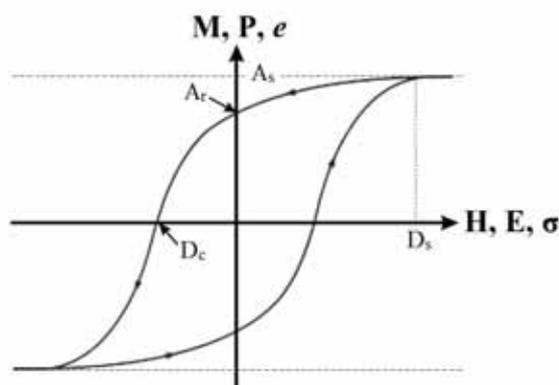


Figura 8: Ciclo de histerese de um material ferróico.

O efeito magnetoelétrico (ME) linear é descrito como a indução de magnetização (\mathbf{M}) por um campo elétrico (\mathbf{E}) ou a polarização (\mathbf{P}) gerada por um campo magnético (\mathbf{H}). Por vezes o termo linear é omitido, sendo utilizada apenas a expressão efeito magnetoelétrico (ME) (36). Tradicionalmente o efeito magnetoelétrico em um material monofásico, *não-ferróico* (37), submetido a campos externos, é descrito pela teoria de Landau escrevendo a expansão da energia livre do sistema em termos dos campos magnético \mathbf{H} e elétrico \mathbf{E}

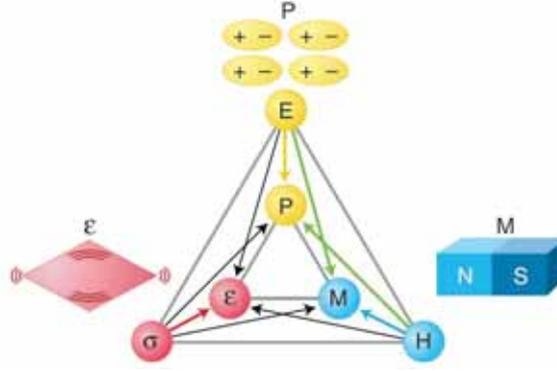


Figura 9: Em um multiferróico o campo elétrico (\mathbf{E}), magnético (\mathbf{H}) e stress (σ) podem controlar a polarização (\mathbf{P}), a magnetização (\mathbf{M}) ou o strain (ϵ). Figura extraída da referência (34).

aplicados, assim (36)

$$F(E, H) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots, \quad (1.1)$$

onde F_0 é a energia livre do estado fundamental, os subscritos (i, j, k) referem-se as três componentes de uma variável em coordenadas espaciais, E_i e H_i são as componentes do campo elétrico e magnético, respectivamente, P_i^s e M_i^s são as componentes da polarização e magnetização espontâneas, ϵ_0 e μ_0 são as permissividade dielétrica e a permeabilidade magnética no vácuo e ϵ_{ij} e μ_{ij} são os tensores de segunda ordem destas grandezas no material, β_{ijk} e γ_{ijk} são tensores de suscetibilidade magnetoelétrica bilinear descrevendo as respostas "EHH" e "HEE" e, mais importante, α_{ij} é a componente do tensor de efeito magnetoelétrico linear $\hat{\alpha}$ (38). Os grupos de simetria que permitem a ocorrência de efeito magnetoelétrico linear e bilinear foram tabulados em trabalhos anteriores (39, 40). Diferenciando, desta forma, a energia livre do sistema em relação ao campos aplicados (E_i e H_i), é obtido (36):

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (1.2)$$

e

$$M_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (1.3)$$

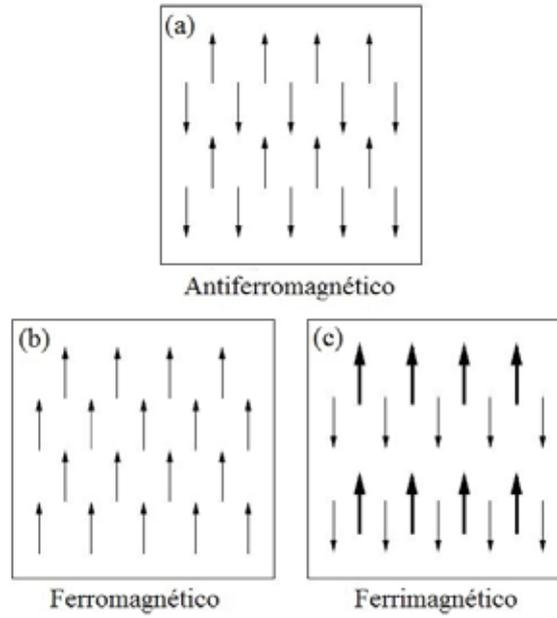


Figura 10: Ordem de dipolos magnéticos em materiais magnéticos. Figura extraída da referência (35).

onde P_i e M_i são as componentes da polarização e magnetização na direção i . Considerando um sistema não-ferróico, onde a polarização espontânea $P_i^s(T)$ e magnetização espontânea $M_i^s(T)$ dependentes da temperatura, são nulas na ausência de um campo aplicado ($E_j = 0$ em 1.2 e $H_j = 0$ em 1.3) e que não existe histerese, então as duas equações anteriores ficam (37):

$$P_i(E, H) = \alpha_{ij}H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2}H_jH_k + \dots \quad (1.4)$$

e

$$M_i(E, H) = \alpha_{ij}E_j + \frac{\gamma_{ijk}}{2}E_jE_k + \dots \quad (1.5)$$

Das equações 1.4 e 1.5 pode-se observar que a polarização (\mathbf{P}) depende diretamente do campo magnético (\mathbf{H}) e a magnetização (\mathbf{M}) depende diretamente do campo elétrico (\mathbf{E}).

A primeira observação experimental do efeito ME (31) produziu um grande alvoroço na comunidade científica devido ao enorme potencial de aplicação tecnológica dessa classe de materiais. Porém, devido ao efeito ME tratar-se de uma propriedade muito tênue², além

²um exemplo disso é o efeito ME no Cr_2O_3 que possui valor de $\alpha_{zz} = 4,13 \text{ psm}^{-1}$ (41). Com um campo elétrico de 10^6 Vcm^{-1} isto corresponde a magnetização obtida após reverter cinco de todos 10^6 spins em uma rede antiferromagnética. (36)

do número reduzido de compostos que apresentam tal comportamento, das dificuldades no emprego efetivo e um limitado entendimento dos mecanismo microscópicos que levavam a este comportamento ME, resultaram no declínio das pesquisa nestes materiais em meados dos anos 70, como mostrado na Figura 11. No entanto, pode-se observar na mesma figura que no início dos anos 90 houve um renascimento da pesquisa em multiferróicos ME devido ao desenvolvimento conjunto e a colaboração entre diferentes áreas da teoria e experimento. Primeiramente, novos materiais multiferróicos com diferentes mecanismos de ferroeletricidade foram sintetizados através de novas rotas de cristalização (42, 43). Posteriormente, as técnicas computacionais de primeiros princípios ajudaram a projetar novos multiferróicos e propor vários mecanismos microscópicos de acoplamento entre os parâmetros de ordem elétrica e magnética nestes materiais (44), além de explicar o porquê este fenômeno de acoplamento é tão raro (35). Além disso, avanços nas técnicas de crescimento de filmes finos alçaram fases anteriormente inacessíveis por métodos químicos tradicionais (45).

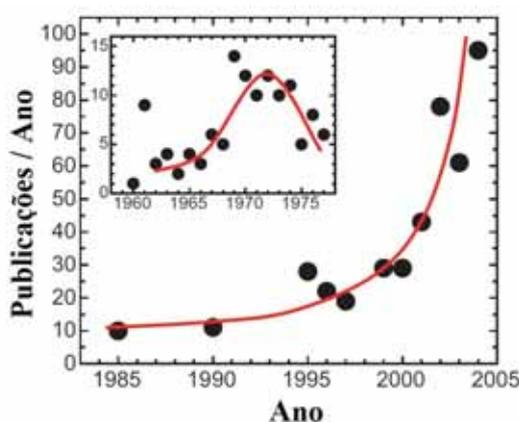


Figura 11: Quantidade de publicações por ano pesquisadas com a palavra-chave 'magnetoelétrico' na *Web of Science*. Figura extraída da referência (36)

1.2.1 Perovskitas multiferróicas

Observações experimentais já haviam constatado que todas as perovskitas ferroelétricas convencionais, contendo íons de metais de transição (MT), possuíam este íon com a camada d vazia. Porém, em metais de transição que recebiam elétrons nesta mesma camada, o sistema poderia adquirir um ordem magnética, mas nunca ferroelétrica (46). Hill (35), utilizando-se de cálculos de primeiros princípios, propôs que a origem do ferromagnetismo nestes sistemas está relacionada à alta densidade de estados da camada 3d no nível de Fermi. O grande número de elétrons perto do nível de Fermi diminui a energia necessária para a inversão de um spin, fazendo então a interação de troca entre os momentos

de spin localizados conduzir a uma ordem magnética. A referida autora observou ainda, que orbitais d vazios de íons de metais de transição, como Ti^{4+} no $BaTiO_3$, podem ser usados para estabelecer forte covalência com os oxigênios vizinhos. Isso favorece o deslocamento do íon de metal de transição do centro do octaedro O_6 em direção a um (ou três) oxigênio(s), para formar uma forte ligação covalente com este(s) oxigênio(s), as custas do enfraquecimento das ligações com os outros oxigênios. Logo, para a coexistência entre ferroeletricidade e magnetismo em uma única fase, os átomos que se movem dos centros de simetria para a formação de momento de dipolo elétrico devem ser diferentes dos que possuem momento magnético. Porém, como o ordenamento magnético e ferroelétrico são associados a dois cátions quimicamente diferentes, o efeito magnetoelétrico é geralmente fraco.

No entanto, além do mecanismo de ferroeletricidade citado anteriormente para perovskitas multiferróicas, existem outras formas de acoplar a ferroeletricidade com a ordem magnética em diferentes materiais. E dependendo das fontes microscópicas de ferroeletricidade, os multiferróicos podem ser divididos em dois grupos (47).

1.2.2 Diferentes tipos de multiferróicos

1.2.2.1 Multiferróicos do tipo I

Os constituintes deste grupo caracterizam-se por uma forte polarização e magnetização porém, o acoplamento entre as propriedades ferroelétricas e magnéticas é bem fraco. Cada subclasse de multiferróicos do tipo I é distinta das demais apenas pelo mecanismo que origina a ferroeletricidade, dentre os quais se destacam:

Perovskitas multiferróicas

Nesta subclasse, conforme exposto anteriormente, as propriedades magnéticas e ferroelétricas se sobressaem, porém, como ambas propriedades são geradas por diferentes íons (incompatibilidade entre íons de orbitais d vazios, geradores de ferroeletricidade e íons com a presença de elétrons na camada d , formadores de ordem magnética), o acoplamento destes subsistemas é fraco. De fato, muitas combinações do tipo $AB_{1-x}B'_xO_3$ foram encontradas como solução à coexistência entre ferroeletricidade e magnetismo em uma única fase. Este é o caso do $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) (48), utilizado como objeto de estudo neste trabalho. Nesta perovskita os íons de Fe^{3+} (d^5) possuem momento de dipolo magnético, enquanto os íons de Nb^{5+} (d^0) originam os momentos de dipolo elétrico pelo afastamento do centro de inversão do octaedro, como ilustrado na Figura 12(a).

Ferroeletricidade devida a pares de elétrons solitários (lone pairs)

Esta subclasse possui como representantes o BiFeO_3 (49) e o BiMnO_3 (50). Porém, como pode ser percebido, nestes compostos, os sítios B possuem apenas íons de Fe^{3+} (d^5) e Mn^{3+} (d^4), que são magneticamente ativos. No entanto, ambos compostos são ferroelétricos. A resposta a este enigma advém do par de elétrons de valência que normalmente hibridizariam em estados sp^2 ou sp^3 para formar ligações em perovskitas (e fases de Aurivillius (51)), mas que em íons de Bi^{3+} e Pb^{2+} não o fazem (47).

A orientação destes pares eletrônicos (lone pairs) não ligantes pode criar dipolos locais, como na Figura 12(b), o que pode conferir aos compostos supracitados uma ordem ferro-ou antiferroelétrica.

Ferroeletricidade devida ao ordenamento de carga

A ferroeletricidade também pode ter origem no ordenamento de cargas em íons de metais de transição com valências diferentes em diferentes sítios estruturais ou devido a ligações desiguais, como na Figura 12(c). No $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ (52), por exemplo, há a formação de uma rede alternada entre estados Mn^{3+} e Mn^{4+} .

Ferroeletricidade "Geométrica"

Constatou-se, através de estudos estruturais, que no composto YMnO_3 (53) (que não deve ser classificado como uma perovskita, por possuir cavidades trigonais bipiramidais MnO_5 , ao invés de cavidades octaedrais MnO_6) o mecanismo de ferroeletricidade não é diretamente correlacionado com o deslocamento dos íons de Mn^{3+} do centro do interstício bipiramidal O_5 .

Sabe-se que perovskitas com cátions A com pequenos raios iônicos apresentam rotações e/ou inclinações de suas unidades octaedrais BO_6 , no intuito de conservar o empacotamento compacto estrutural (46). Esta tendência é caracterizada pelo fator de tolerância $t = (r_A + r_O)/2(r_B + r_O)$, onde $r_{A,B,O}$ são os raios iônicos dos íons correspondentes (54). Observa-se que este mesmo fenômeno ocorre para o YMnO_3 e sistemas similares. Em perovskitas este tipo de rearranjo não leva a estruturas ferroelétricas, porém no YMnO_3 os íons de oxigênio (O) movem-se perto o bastante dos íons de ítrio (Y), resultando na formação de momentos de dipolos elétricos entre o par Y-O, como apresentado na Figura 12(d).

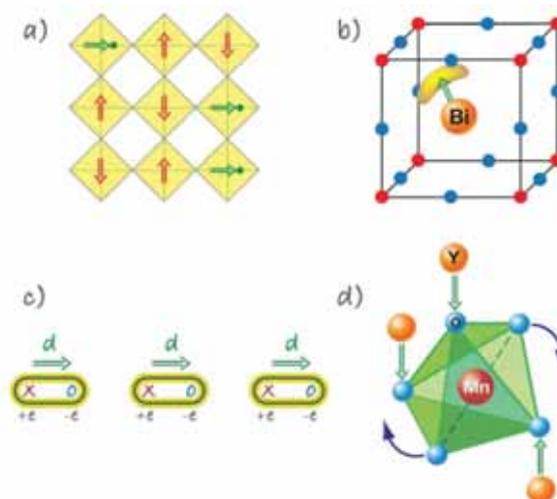


Figura 12: Diferentes mecanismo microscópicos que diferenciam os subgrupos dos multiferróicos do tipo I: (a) perovskitas com ferroeletricidade induzida por íons d^0 (setas verdes) e ordem magnética por íons d^n (setas vermelhas). (b) Representação de um par de elétrons solitários em que ativam um momento de dipolo no íon de Bi no sítio A das perovskitas. (c) Em sistemas com ordenamento de carga a coexistência de sítios não equivalentes com diferentes cargas e ligações não equivalentes, induz a ferroeletricidade. (d) A distorção do prisma bipiramidal aproxima os íons de oxigênios dos íons de ítrio gerando dipolos (setas verdes) no composto $YMnO_3$ por um mecanismo "geométrico".

Figura extraída da referência (47).

1.2.2.2 Multiferróicos do tipo II

Esta classe de multiferróicos engloba os ferroelétricos magnéticos impróprios (FMI), onde a polarização (\mathbf{P}) origina-se com acoplamento ao parâmetro de ordem magnética primária.

A grande diferença em relação ao grupo anterior é a forte correlação entre os parâmetros de ordem magnética e dielétrica. Em consequência disto, há um alto grau de modulação dos dipolos elétricos pelo campo magnético aplicado.

Do ponto de vista do mecanismo de multiferroicidade, este grupo pode ser dividido em dois subgrupos: aqueles em que a ferroeletricidade é causada por um tipo particular de espiral magnética e aqueles em que a ferroeletricidade aparece em estruturas magnéticas colineares.

Multiferróicos de espiral magnética

Neste subgrupo, a ferroeletricidade é causada por um tipo particular de espiral de spins (47), que é resultado da competição das interações de troca nestes materiais (55). Mosevich (56) deduziu, fenomenologicamente, que o momento de dipolo elétrico é ortogonal

a \mathbf{Q} (vetor de onda que define o sentido de evolução das espiras) e \mathbf{e}_3 ($P \parallel \mathbf{e}_3 \times \mathbf{Q}$) (eixo ao redor do qual os spins rotacionam), como representado na Figura 13(b).

Como qualquer ordenamento magnético, a espiral magnética quebra espontaneamente, a simetria de reversão temporal (47). Além disso, há também a quebra da simetria de inversão, devido a mudança de sinal de todas as coordenadas inverter a direção de rotação dos spins na espiral. Desta forma, uma onda sinusoidal de densidade de spins, como mostrada na Figura 13(a), não pode induzir ferroeletricidade, pois esta, é invariante sob inversão, $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ (57).

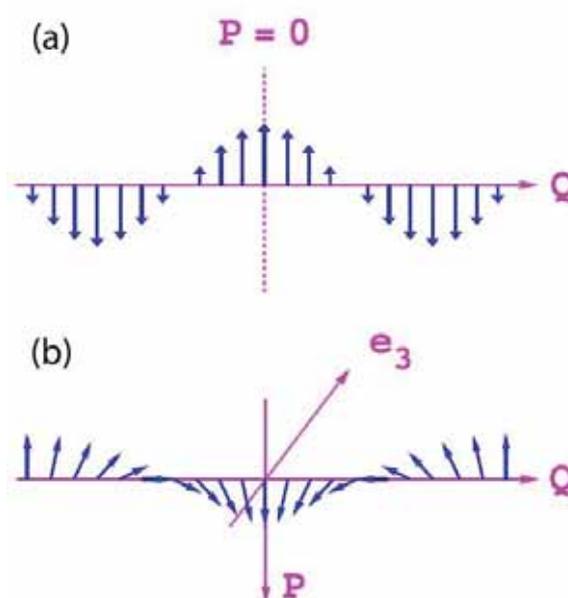


Figura 13: Onda sinusoidal de densidade de spins que (a) não induz polarização elétrica uniforme (b) \mathbf{P} é ortogonal ao eixo \mathbf{e}_3 de rotação de spin e ao vetor de onda \mathbf{Q} . Figura extraída e modificada da referência (56).

Podem ser citados como representantes multiferróicos de espiral magnética as $\text{Tb}(\text{Dy})\text{MnO}_3$ (42, 55, 58, 59) e $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (60). No TbMnO_3 , abaixo de $T_{N1} = 41$ K, todos os spins apontam em uma direção, mas o tamanho dos momentos locais variam periodicamente no espaço (Figura 14). Só em uma temperatura mais baixa, $T_{N2} = 28$ K, que a polarização elétrica aparece devido a transição magnética sofrida para um ordenamento cicloidal de spins (47), como na Figura 13(b).



Figura 14: Onda sinusoidal de densidade de spins, em que os spins apontam em uma direção mas variam em magnitude. Figura extraída da referência (47).

Multiferróicos com estruturas magnéticas colineares

A ordem magnética neste subgrupo induz a ferroeletricidade mesmo em estruturas magnéticas colineares (47).

A estrutura do $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_6$ (61), como descrita na Figura 15(b) e 15(c), contém cadeias de spins constituídas de íons magnéticos em coordenações octaédricas e trigonais de faces compartilhadas com íons de oxigênio ao longo do eixo c . As cadeias de spin são separadas por íons de Ca e formam uma rede triangular no plano ab .

A difração de nêutrons mostra que íons de Co^{2+} e Mn^{4+} alternando ao longo das cadeias exibem uma ordem magnética up-up-down-down ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$). A ferroeletricidade resulta da quebra de simetria de inversão na cadeia de spins com uma ordem de cargas alternantes. Como mostrado na Figura 15(a), há duas formas de combinar a ordem magnética up-up-down-down ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) com a ordem das cargas iônicas, originando, desta forma, vetores de polarização elétrica opostos (61).

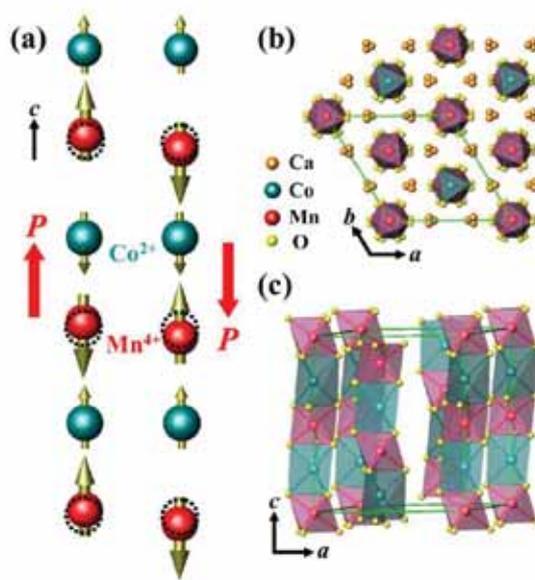


Figura 15: (a) duas formas de combinar a ordem magnética up-up-down-down com a ordem das cargas iônicas. As posições atômicas na cadeia não distorcida são mostradas com círculos tracejados. (b,c) Estrutura cristalina do $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$. Figura extraída da referência (61).

1.2.3 $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

Niobato de ferro e chumbo ($\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ - PFN) é um composto multiferróico bastante investigado (18, 62–65) devido sua simplicidade estrutural, podendo ser considerado como um material protótipo (66). Ele pertence ao grupo das perovskitas complexas à base

de chumbo $PbB'_xB''_{1-x}O_3$, de grande interesse comercial em aplicações como componentes eletrocerâmicos multifuncionais.

Estudos de difração de raios X (67), nêutrons (17) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (64) mostraram que o PFN é um composto desordenado, ou seja, os íons de Fe^{3+} e Nb^{5+} , que ocupam a cavidade dos octaedros de oxigênio são distribuídos aleatoriamente e esta desordem influencia fortemente a natureza das transições magnéticas e principalmente, ferroelétricas deste material.

No PFN os ângulos entre as ligações $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$ são iguais ou próximos a 180° , uma condição ótima para o aparecimento de ordem magnética na subrede B (16), onde a orientação do orbital $2p$ do íon de O^{2-} tem o papel de induzir um estado antiferromagnético (AFM) entre os orbitais $3d$ dos íons de Fe^{3+} (38), através de uma relação de supertroca indireta (38) do tipo Fe-O-Fe, como postulado por Ye et al. (68) e Mitoseriu et al. (69). Como mostrado na Figura 16, os elétrons dos íons de Fe da esquerda, que neste caso são spin up, só podem se ligar com elétrons spin down dos orbitais $2p$ do oxigênio; isto faz com que os elétrons spin up dos orbitais $2p$ à direita só possam se ligar a elétrons spin down dos íons de Fe. Segundo Raevski et al. (70) o íon de chumbo tem a função de percolar o estado AFM na rede cristalina desta perovskita, gerando no PFN, abaixo de T_N , uma rede antiferromagnética do tipo G (17), cuja célula unitária magnética é representada na Figura 17 juntamente com outros tipos de ordenamento magnético.

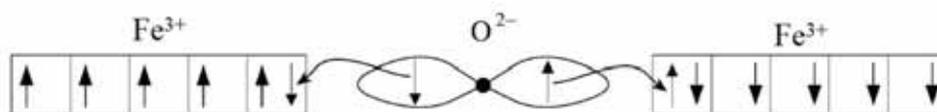


Figura 16: Mecanismo de supertroca em FeO. Figura modificada da referência (38).

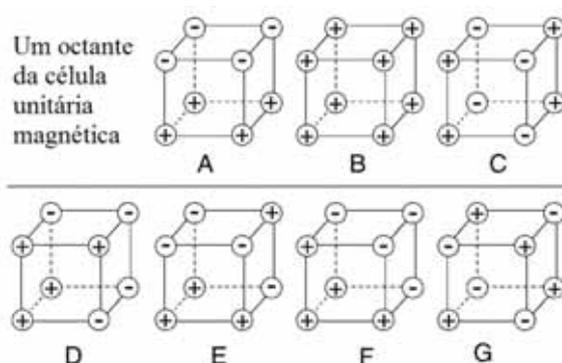


Figura 17: Estruturas magnéticas com seus respectivos rótulos. Os sinais de "+" e "-" representam projeções no eixo c de spins up e down, respectivamente. Figura extraída da referência (71).

Medidas de difração de raios X realizadas por Bonny et al. (67) mostraram que o PFN possui uma transição em 376 K (T_c), de uma fase paraelétrica para uma ferroelétrica e uma transição entre fases ferroelétricas em 355 K. Medidas dielétricas realizadas por Gao et al. (64) a temperatura ambiente, mostraram que a fase ferroelétrica de amostras cerâmicas possuía uma coercividade de 4,04 KV/cm e polarização residual de 11,5 $\mu C/cm^2$, como mostrado no laço de histerese da Figura 18. No mesmo artigo os autores também observaram que em 380 K, para baixas frequências de campo elétrico, a constante dielétrica (Figura 19(a)) e o fator de perda (Figura 19(b)) apresentam um pico largo, de característica difusa, que é relacionado a temperatura de Curie deste composto.

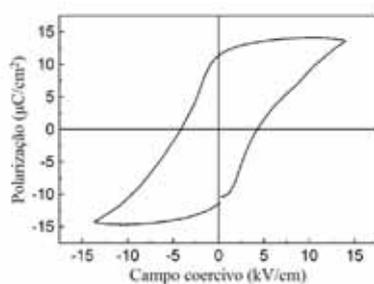


Figura 18: Ciclo de histerese de uma amostra cerâmica de PFN. Figura extraída da referência (64).

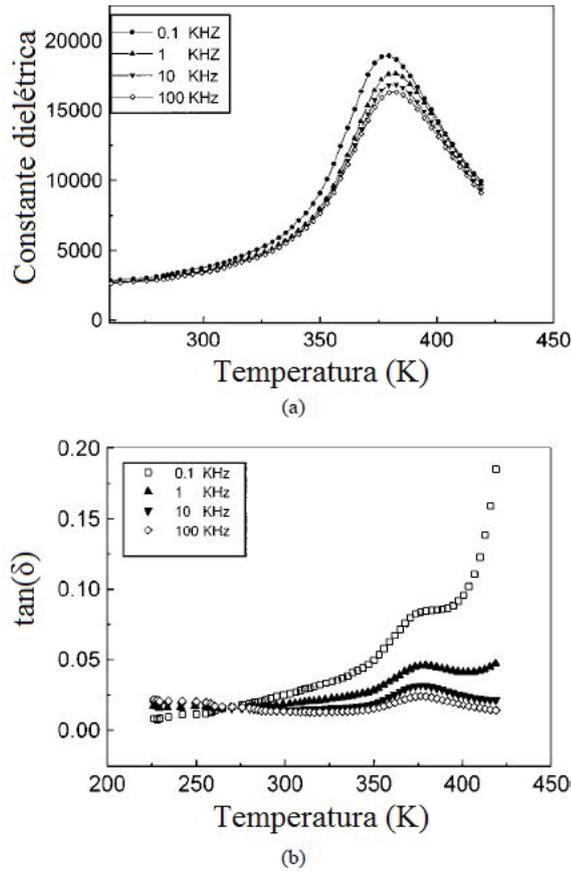


Figura 19: (a) Parte real da constante dielétrica em função da temperatura; (b) A dependência com a temperatura do fator de perda dielétrica. Figura extraída da referência (64).

Para um multiferróico como o PFN o acoplamento magnetoelétrico pode ocorrer como um efeito direto, em outras palavras, como um acoplamento bilinear PM entre os parâmetros de ordem elétrica e magnética (a maioria dos casos estudados). Ele também pode ocorrer como efeito de ordem superior (não-linear) (72), P^2M^2 , ou como um efeito indireto via strain S (66), envolvendo acoplamentos do tipo piezomagnético MS , magnetoestrutivo SM^2 , piezoelétrico PS , ou eletroestrutivo SP^2 (73).

Segundo a teoria de Ginzburg-Landau modificada por Smolenskii et al. (49, 74), o potencial termodinâmico de um *ferroletromagneto* com temperatura de transição magnética muito menor que a temperatura de transição elétrica ($T_M \ll T_E$), sem levar em consideração a interação de strain, pode ser escrito na forma (58)

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 - PE + \alpha' M^2 + \frac{\beta'}{2} M^4 - MH + \gamma P^2 M^2 \quad (1.6)$$

onde P e M são a polarização e a magnetização, respectivamente. Φ , α , β , α' , β' e

γ são funções da temperatura (58). O termo de interação de troca magnetoelétrica da forma $\gamma P^2 M^2$ é permitido em qualquer ferroelctromagneto, o que faz surgir um desvio da suscetibilidade elétrica $\delta\chi^E(T)$, abaixo de T_N (transição magnética), de valores obtidos pela extrapolação de $\chi^E(T)$ na fase paramagnética. Sendo a suscetibilidade elétrica expressa pela derivada do potencial, na forma

$$\chi^E(T) = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} \quad (1.7)$$

e considerando que as temperaturas de transições elétricas e magnéticas são afastadas o bastante para que se possa negligenciar a dependência dos parâmetros elétricos na temperatura de Néel T_N ³ (49). Então a diferença da constante dielétrica ($\delta\varepsilon$) para valores de temperatura menores que o da transição magnética não depende da polarização e segue uma relação linear com M^2 na forma (58)

$$\delta\varepsilon \sim \gamma M^2 \quad (1.8)$$

pois $\delta\varepsilon = 4\pi\delta\chi^E$ (49).

Desta forma, Yang et al. (75) observando tal descontinuidade nos gráficos de constante dielétrica e do fator de perda, em um cristal de PFN, como retratadas na Figura 20, perceberam que a diferença entre a constante dielétrica da fase antiferromagnética e de sua extrapolação a partir do estado paramagnético - $\delta\varepsilon$ - (Figura 21(a)), segue uma relação do tipo linear com M^2 em temperaturas abaixo da temperatura de Néel (T_N), cujo comportamento é mostrado na Figura 21(b). Assim, os autores concluíram que a mudança na constante dielétrica entre 130 e 143 K é atribuída ao termo de acoplamento magnetoelétrico $\gamma P^2 M^2$ na energia livre de Landau (75). E, recentemente, Blinc et al. (73) valeram-se destes mesmos argumentos para explicar a observação de uma anomalia na suscetibilidade magnética dc na transição entre as fases paraelétrica-ferroelétrica.

³A temperatura de Néel é a temperatura acima da qual desaparece o efeito de ordem antiferromagnética dos materiais, passando estes a comportarem-se como materiais paramagnéticos.

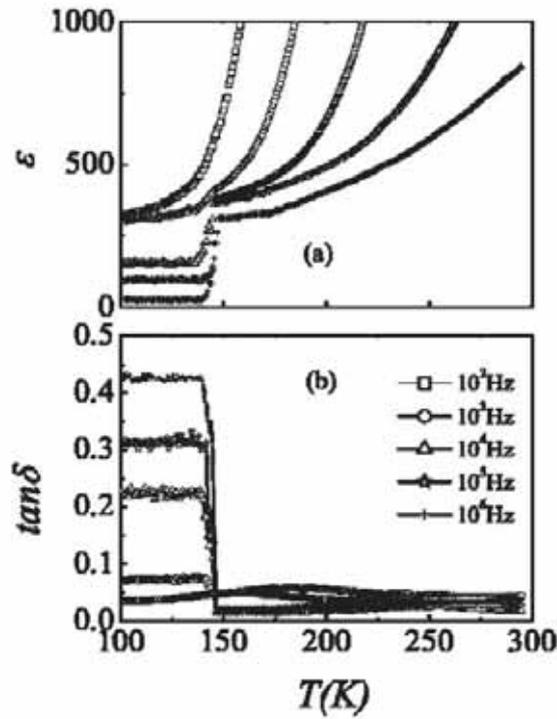


Figura 20: Dependência com a temperatura da constante dielétrica (a) e do fator de perda (b) em diferentes frequências. Figura extraída da referência (75).

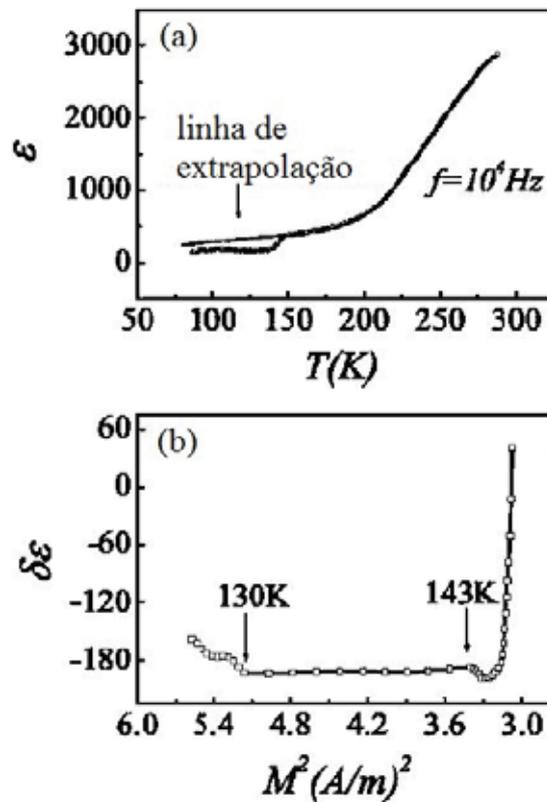


Figura 21: (a) Constante dielétrica em 10^4 Hz e sua extrapolação do estado paramagnético. (b) Relação entre $\delta\epsilon$ e M^2 . Figura extraída da referência (75).

Anomalias magnéticas adicionais foram informadas na literatura para o PFN, abaixo da transição de fase magnética (T_N). As medidas de ressonância magnética nuclear (RMN) (76) e suscetibilidade magnética (77) mostraram que uma outra transição magnética, além de T_N , ocorre por volta de 10 K, sendo interpretada como a formação de uma fase vidro de spins (78, 79) ou o aparecimento de um tênue ferromagnetismo (80). Apenas em 2010 Kleemann et al. (81), utilizando medidas de momento (\mathbf{m}) e suscetibilidade (χ^M) ac ($10^{-1} \leq f \leq 10^3$) magnética, confirmaram a coexistência entre uma fase vidro de spins e uma fase de ordem antiferromagnética de longo alcance, para temperaturas abaixo de 10 K, como ilustrado na Figura 22. O estado antiferromagnético (AFM) ocupa clusters de Fe^{3+} que percolam a rede, enquanto os clusters vítreos compreendem íons de Fe^{3+} isolados e clusters de Fe^{3+} superantiferromagnéticos (SAFM) com momentos magnéticos descompensados. Neste mesmo trabalho os autores mostraram que o efeito magnetoelétrico é um indicador sensível de diferentes ordenamentos de spin, além de reportar alguns valores como: $\alpha_{33}(4,5K) = \mu_0 m'_{ME}/E_{ac}V \approx 1,9 \times 10^{-12} \text{ s/m}$, $\beta_{333}(15K) \approx 1 \times 10^{-17} \text{ s/A}$ e $\delta_{3333}(140K) \approx 2,2 \times 10^{-22} \text{ sm/VA}$, através da conveniente modificação da equação 1.3 para

$$M_i = \frac{\mu_0 m'_{ME}}{V} = \alpha_{33} E_{ac} + \beta_{333} E_{ac} H_{dc} + \gamma_{333} E_{ac} E_{dc} + 2\delta_{3333} E_{ac} E_{dc} H_{dc} \quad (1.9)$$

onde V é o volume da amostra e os subscritos ac e dc significam campo alternado e contínuo, respectivamente.

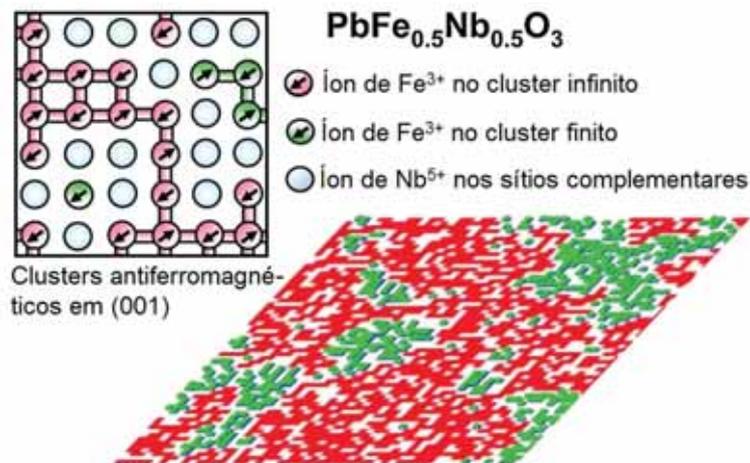


Figura 22: Projeção $\langle 111 \rangle$ dos clusters antiferromagnéticos de spins de Fe^{3+} , vistos na seção (001) em diferentes escalas. Figura extraída da referência (81).

Recentemente Correa et al. (82) observaram que os espectros Raman de filmes finos de PFN, mesmo na fase paraelétrica, possuíam um caráter de espalhamento de primeira

ordem similar ao do $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ (PST) (83). Ele atribuiu tal caráter ao comportamento relaxor⁴ de filmes finos de PFN (84), pela existência de regiões ordenadas com uma simetria particular, ou pela desordem na subrede B que viola as regras de seleção ou por ambos. Os mesmos autores apoiando-se em trabalhos anteriores (63, 85), frisaram que este comportamento não se abrange às cerâmicas de PFN, pois estas são apenas ferroelétricos normais com ordenamento de longo alcance.

Utilizando também medidas de espectroscopia Raman em um monocristal de PFN, García-Flores et al. (86) também assumiram a presença de nanoregiões polares para explicar o caráter de primeira ordem do espectro Raman, pois, a difração de raios x determinou para este cristal, uma simetria cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, cujos modos Raman são proibidos (fato que será esclarecido mais à frente). Neste trabalho, o desaparecimento da região com caráter de Raman de segunda ordem foi observado como indício da transição do estado paraelétrico para o ferroelétrico ($T_m = 330$ K). Além disso, o autor também observou que por volta de 330 K existe um ponto de inflexão na curva da derivada da suscetibilidade magnética ($(d(\text{MT}/\text{H})/dt)$), como mostrado na Figura 23, o que sugeriu uma interação entre graus de liberdade ferroelétrico, estrutural e magnéticos no PFN.

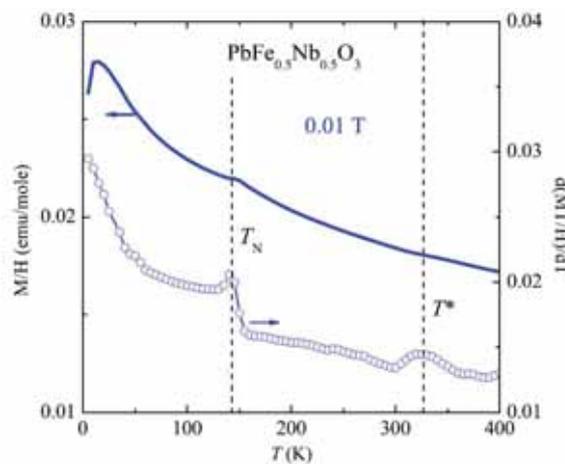


Figura 23: Suscetibilidade magnética (M/H) e a derivada da suscetibilidade multiplicada pela temperatura ($d(\text{MT}/\text{H})/dt$) em função da temperatura. Figura extraída da referência (86).

⁴Grupo de materiais ferroelétricos cuja transição ferro-paraelétrica não ocorre em uma temperatura específica. Nestes materiais apenas há uma região de temperatura onde a constante dielétrica é máxima. Isso deve-se a polarização decair suavemente com o aumento da temperatura e a singularidade na constante dielétrica que é associada à transição ferro-paraelétrica em ferroelétricos clássicos se apresenta bem larga, sem um pico pronunciado.

1.2.4 Objetivo

Pretende-se com este trabalho caracterizar claramente, através das espectroscopias Raman e infravermelha as transições estruturais, ferroelétricas e magnéticas de amostras cerâmicas de PFN, determinando quais fônons são afetados por cada transição, devido estas técnicas serem altamente sensíveis as mudanças de simetria local.

1.3 Perovskitas 6H

Nos compostos 6H estudados neste trabalho, ao contrário das perovskitas duplas convencionais 3C como o PFN, há dois tipos de sítios B, um no centro dos octaedros que compartilham os vértices (sítio B_1) e um nos octaedros que compartilham as faces (sítio B_2). Nestes compostos os sítios B_2 são ocupados por íons de Sb e os sítios B_1 são ocupados por íons B de metais alcalinos terrosos como Mg, Ca e Sr (6, 87). A família de compostos similares a estes foi primeiramente sintetizada por Blasse (88) e seus estudos estruturais foram posteriormente realizados por outros autores (7, 89–91). Foram encontrados dois modelos estruturais com diferentes tipos de ordenamentos de cátions nos sítios octaédricos: (I) $BO_6 + Sb_2O_9$ para $B = \text{Mg, Mn, Co, Ni e Zn}$ (como mostrado na Figura 24) (7, 89–91) e (II) $SbO_6 + BSbO_9$ ordenado para $B = \text{Ni}$ (91) e Cu (7).

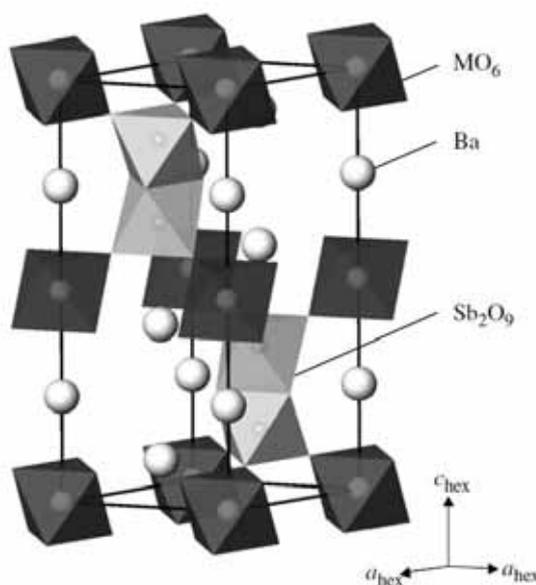


Figura 24: Esquema estrutural da perovskitas 6H do grupo I. Figura extraída da referência (92).

Battle et al. (91) realizaram medidas de difração de raios x em pó e EXAFS (Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X) para estudar o comportamento

dos compostos $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$ e Zn) sujeitos até 5,5 GPa. Foi observado que o $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ não possui transição estrutural até 4,5 GPa, no entanto a perovskita $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$, que em pressão ambiente é isoestrutural com o BMS (com os íons de Sb no centro dos octaedros que compartilham as faces (90)), com o aumento de pressão entre 4,5 e 5,5 GPa, este composto vai para uma fase onde os dímeros são da forma NiSbO_9 . Similarmente, o composto $\text{Ba}_3\text{ZnSb}_2\text{O}_9$, em pressão ambiente é formado por dímeros Sb_2O_9 e octaedros ZnO_6 que compartilham os vértices, porém, sob pressão entre 3,5 e 4,5 GPa, este composto transita para uma fase cúbica como parâmetro de rede $a = 8,182(1)$ Å.

No intuito de elucidar as propriedades magnéticas dos compostos cerâmicos $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ e Ni) e verificar a possibilidade de frustração magnética geométrica, Doi et al. (92) executaram medidas de suscetibilidade magnética, calor específico e difração de nêutrons. Além disso, foram realizadas medidas de calor específico na perovskita não-magnética $\text{Ba}_3\text{ZnSb}_2\text{O}_9$ (BZS). As medidas de suscetibilidade magnética apontaram uma transição antiferromagnética em 10 K para $\text{M} = \text{Mn}$, 3,8 K para Co e 13,5 K para Ni e o início da transição magnética nestes compostos foi observada bem acima de T_N . Abaixo de T_N as medidas de difração de nêutrons apontaram uma possível ordem magnética em cada camada dos compostos com Mn e Co , como ilustrado na Figura 25, porém, com disposição antiparalela em relação às outras camadas.

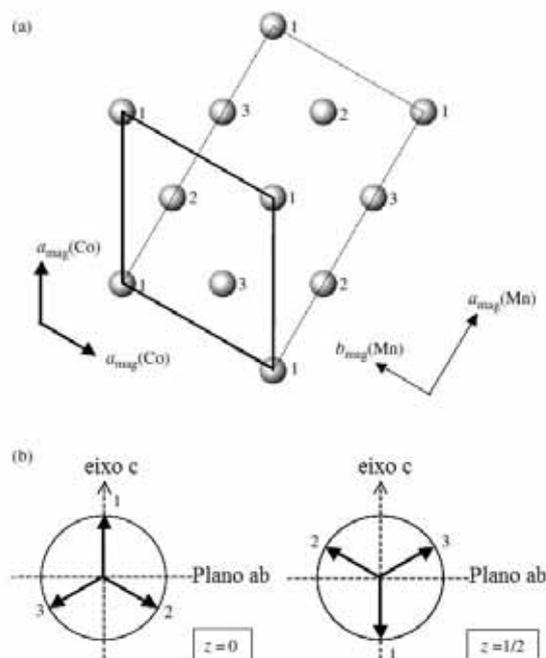


Figura 25: Estrutura magnética do $\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ e $\text{Ba}_3\text{MnSb}_2\text{O}_9$: (a) célula unitária magnética no plano ab, com os íons diamagnéticos omitidos; (b) direção dos momentos magnéticos Co^{2+} e Mn^{2+} . Figura extraída da referência (92).

Neste trabalho Doi et al. indexou todas as perovskitas da família $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$ com grupo espacial $P6_3/mmc$, com exceção do $\text{Ba}_3\text{MnSb}_2\text{O}_9$, que fora refinado em uma estrutura monoclinica $C2/c$, que pode ser representada como uma célula ortorrômbica distorcida com $a_{\text{mono}} \sim a_{\text{hex}}$, $b_{\text{mono}} \sim \sqrt{3}a_{\text{hex}}$, $c_{\text{mono}} \sim c_{\text{hex}}$ e $\beta_{\text{mono}} \sim 90,4^\circ$, como na Figura 26.

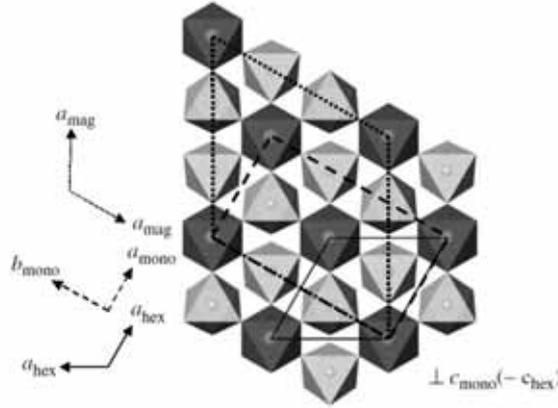


Figura 26: Vista planar da diferença das células unitárias hexagonal, monoclinica e magnética. Figura extraída da referência (92).

Recentemente, Cheng et al. (93) sintetizaram duas novas fases do $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$. A primeira, rotulada por fase 6H-B, foi obtida da fase convencional (6H-A) $P6_3/mmc$ (Figuras 27 (a), (d) e (g)) através do aquecimento a 600°C sob pressão de 3 GPa durante 1 hora em um módulo de multi-bigorna tipo Walker (Rockland Research Co.). Nesta estrutura os dímeros de faces compartilhadas NiSbO_9 (ao invés dos dímeros Sb_2O_9 da fase 6H-A) são conectados pelos vértices aos octaedros SbO_6 ao longo do eixo c (Figuras 27 (b), (e) e (h)), em total acordo o trabalho de Battle et al. (91). A segunda fase (3C) foi obtida sob pressão de 9 GPa e uma temperatura de 1000°C durante 30 min. Esta fase, como mostrada nas Figuras 27 (c), (f) e (i), é descrita como uma perovskita cúbica de grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Medidas de suscetibilidade magnética (χ_M) e calor específico magnético (C_M) realizadas pelos mesmos autores apontaram as fases 6H-B e 3C como candidatos a líquidos quânticos de spin ⁵.

⁵Um líquido quântico de spin (QSL) é um estado fundamental onde fortes flutuações quanto-mecânicas impedem a transição de fase para ordenamento magnético convencional, com o agrupamento de spins assemelhando-se, assim, a um estado líquido.

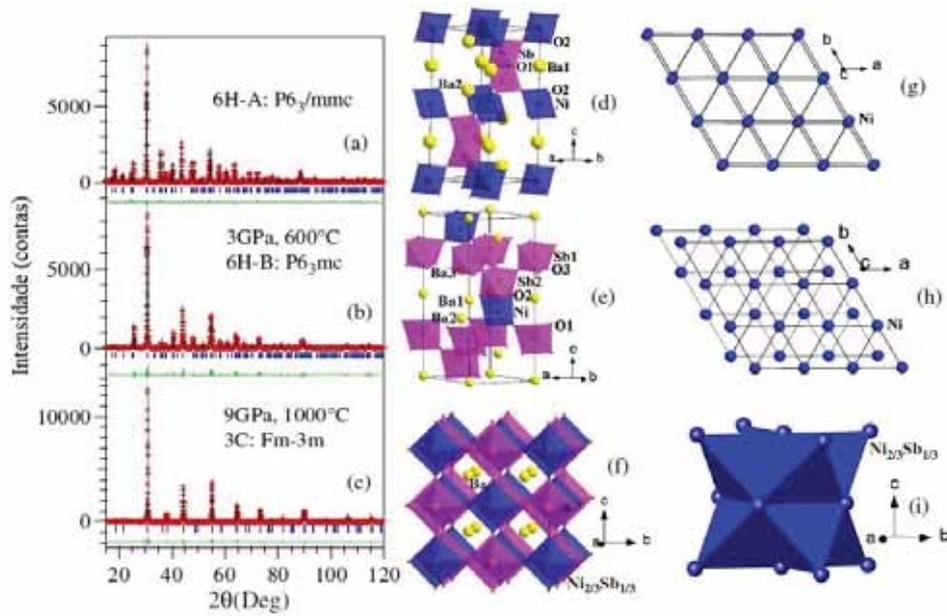


Figura 27: Difractogramas de raios x em 295 K para os politipos de $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$: (a) 6H-A, (b) 6H-B e (c) 3C. Esquema estrutural dos politipos de $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$: (d) 6H-A, (e) 6H-B e (f) 3C. Rede magnética formada por íons de Ni^{2+} para os politipos de $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$: (g) 6H-A, (h) 6H-B e (i) 3C. Figura extraída da referência (93).

Semelhante às duas fases sintetizadas a partir do $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$ ($P6_3/mmc$), Zhou et al. (94) apontaram um comportamento de líquido quântico de spin para $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$, em temperaturas abaixo de 0,2 K. Este composto trata-se um arranjo sobreposto de íons de Cu^{2+} em uma rede triangular, semelhante a fase 6H-B do $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$.

O grupo do professor Ling, que sintetizou as amostras de perovskitas 6H apresentadas neste trabalho, recentemente sintetizou amostras de $\text{Ba}_3\text{BiIr}_2\text{O}_9$ (95) — BBI — e $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$ (96) — BBR — na fase 6H e observou que estas amostras possuíam uma descontinuidade na suscetibilidade magnética em torno de $T^* = 74$ K e 176 K, respectivamente, como mostrado nas Figuras 28 e 29. Ambas as amostras apresentaram um expansão térmica negativa (Figuras 30 e 31) entorno de T^* , principalmente correlacionado ao aumento do parâmetro c da célula cristalina (Ver Figuras 30(b) e 31(b)); além disso, os dados de difração apresentaram um aumento expressivo de cerca de 1% no volume da célula unitária do $\text{Ba}_3\text{BiIr}_2\text{O}_9$, indo de $902,5 \text{ \AA}^3$ em 75 K para $910,7 \text{ \AA}^3$ em 70 K, indicando que este composto possui um efeito magnetoelástico gigante (95).

Em ambos compostos o ajuste da curva de suscetibilidade magnética foi dividido em uma região de alta temperatura ($T > T^*$) e uma região de baixa temperatura ($T < T^*$). No BBI, utilizou-se o modelo da lei de Curie-Weiss mais um termo independente da temperatura para ajustar a região entre 150 e 350 K, resultando em um momento efetivo

de $0,9 \mu_B/Ir$, uma temperatura característica $\Theta = -231$ K e um termo independente da temperatura $\chi_0 = 3,7 \times 10^{-4}$ emu mole(Ir) $^{-1}$ (95). No BBR a região de alta temperatura foi ajustada por uma função que combina a contribuição dimérica dos octaedros que compartilham as faces (Ru_2O_9), uma contribuição independente da temperatura e a relação de Curie-Weiss (96), respectivamente, como na equação 1.10 e cujo resultado é mostrado na Figura 29.

$$(1 - x)\chi_{dim} + \chi_0 + xC/T - \Theta \quad (1.10)$$

onde χ_{dim} é uma aproximação por campo médio das interações J' (J_1, \dots, J_5) dos segundos vizinhos do dímero Ru_2O_9 (96) (inset da Figura 29), na forma

$$\chi_{dim} = \frac{\chi_{iso}}{1 + \lambda\chi_{iso}} \quad (1.11)$$

e χ_{iso} é a contribuição para a suscetibilidade da interação de apenas uma unidade dimérica (96) (J_0 na Figura 29), na forma

$$\chi_{iso} = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2 [1 + 5\exp(-2J_0/k_B T)]}{k_B T [3 + \exp(J_0/k_B T) + 5\exp(-2J_0/k_B T)]} \quad (1.12)$$

onde N_A é o número de Avogadro, μ_B é o magneton de Bohr, k_B é a constante de Boltzmann, g é o fator eletrônico padrão $g = 2$ e J_0 é o acoplamento magnético intra-dimérico. Na equação 1.11 $\lambda = J'/N_A g^2 \mu_B$, sendo $J' = \sum_a^b n_i J_i$, onde n_i é a multiplicidade dos segundos vizinhos interagindo via J' .

O melhor ajuste para a região de alta temperatura da suscetibilidade do BBR rendeu $C = 1$ emu K mole $^{-1}$, $J_0 = 320(20)$ K, $J'/k_B = -160(10)$ K, $x = 0,02$, $\Theta = 0$ K e $\chi_0 = 0,0011$ emu mole $^{-1}$.

Na região de baixa temperatura, os pesquisadores decidiram ajustar as curvas utilizando um modelo de suscetibilidade para sistemas com abertura de spin-gap⁶ devido a descontinuidade gerada na suscetibilidade magnética em T^* já terem sido observadas para tais sistemas anteriormente (98). A função de ajuste proposta por Bulaevskii (99) para

⁶Sistemas com spin-gap são antiferromagnetos de baixa dimensão devido suas interações dominantes de troca eletrônica serem de origem intra-linear (1D) ou intra-planar (2D). Estes sistemas são caracterizados por um gap (Δ) no espectro de excitação de spin, cuja magnitude é a diferença entre as energias do estado excitado mais baixo e o estado fundamental. O estado fundamental deste sistema é constituído por estados singletos de spin, onde as correlações spin-spin são de curto alcance suprimindo neste estado uma onde magnética de longo alcance e podendo, desta forma, ser representado por um líquido quântico de spins (QSL) (97).

estes sistemas é

$$\chi_{sg} = a \exp(-\Delta/k_B T) \quad (1.13)$$

onde a é uma constante e Δ é o valor do gap de spin. Além desta função, foi utilizado um termo independente da temperatura e um livre da contribuição de spins (Curie-Weiss) para o ajuste na região de $T < T^*$, gerando uma função total do tipo (96)

$$\chi(T) = \chi_{sg} + \chi_0 + c/(T - \Theta) \quad (1.14)$$

No BBR os valores ajustados foram $a = 0,00021 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta/k_B = 247(2) \text{ K}$, $\chi_0 = 0,0006 \text{ emu mol}^{-1}$, $c = 0,013 \text{ emu mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $\Theta = -5,5 \text{ K}$ (96). E para o BBI o valor do gap foi $\Delta/k_B = 117 \text{ K}$.

Desta forma a drástica mudança nas propriedades físicas (Figuras 28) do $\text{Ba}_3\text{BiIr}_2\text{O}_9$, assim como no $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$, em T^* , levou Ling et al. (95, 96) a sugerirem uma transição nestes compostos de um estado paramagnético com baixo momento magnético efetivo em alta temperatura, para um estado de spin-gap abaixo de T^* . Desta forma, estes dois compostos apresentam uma conjugação única entre parâmetros de rede, carga e spin, compondo, então, o efeito magnetoelástico.

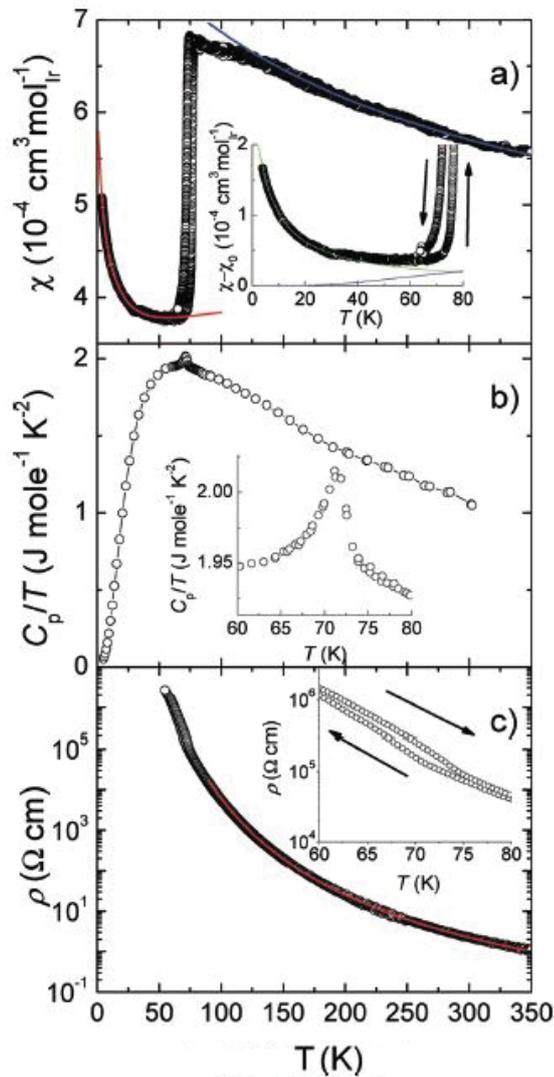


Figura 28: Dependência com a temperatura da (a) suscetibilidade magnética (χ) dc, mostrando o ajuste por Curie-Weiss modificado para temperaturas acima de $T^* = 74$ K (linha azul) e por comportamento de spin-gap (linha vermelha) abaixo de T^* , decomposta no inset para separar a contribuição de spin-gap (linha azul) da calda paramagnética (linha verde); (b) capacidade térmica sobre temperatura; e (c) resistividade elétrica ρ juntamente com o ajuste. Figura extraída da referência (95).

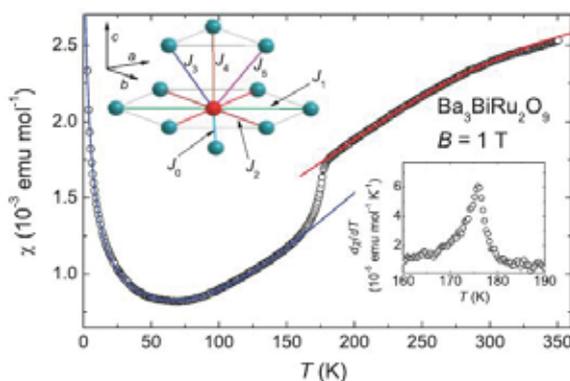


Figura 29: Medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura juntamente com o ajuste da curva para alta temperatura (linha vermelha) e baixa temperatura (linha azul). O inset inferior direito mostra a dependência com a temperatura da derivada $d\chi/dT$. O inset superior esquerdo a interação de troca magnética com os primeiros (J_0 , no dímero) e segundos (J_i , $i = 1, \dots, 5$) vizinhos. Figura extraída da referência (96).

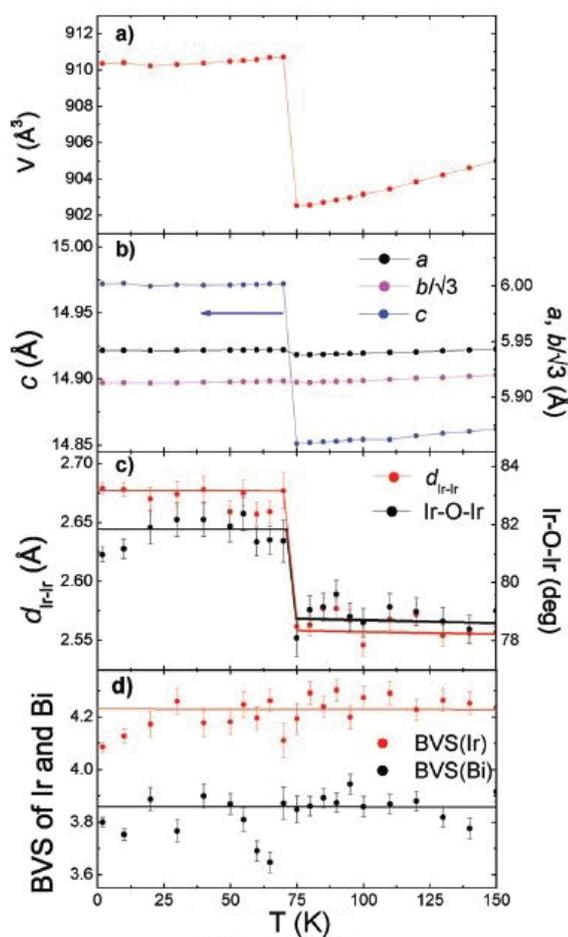


Figura 30: Dependência com a temperatura do (a) volume da célula unitária, (b) parâmetro de rede a , $b/\sqrt{3}$ e c , (c) distância Ir-Ir intra-dímero e ângulo médio da ligação Ir-O-Ir e (d) somas das ligações de valência (BVS) para o Ir e Bi no $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$. Figura extraída da referência (95).

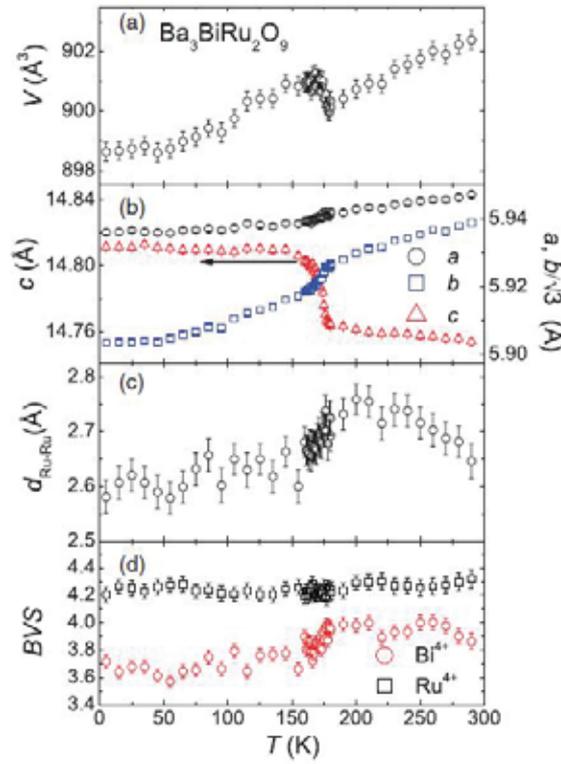


Figura 31: Dependência com a temperatura do (a) volume da célula unitária, (b) parâmetro de rede a , $b/\sqrt{3}$ e c , (c) distância intra-dímero $d_{\text{Ru-Ru}}$ e (d) somas das ligações de valência (BVS) (100) para o Ru e Bi no $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$. Figura extraída da referência (96).

Lufaso et al. (6) investigaram as propriedades dielétricas em frequência de microondas das perovskitas 6H $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ (BMS), $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$ (BNS), $\text{Ba}_3\text{ZnSb}_2\text{O}_9$ (BZS) e soluções sólidas $\text{Ba}_3\text{Mn}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_9$ intermediárias destes compostos. O BMS, BNS e BZS obtiveram constante dielétrica de 21,5, 14 e 13 com fator de qualidade ($Q = (\tan\delta)^{-1}$) multiplicado pela frequência de ressonância f , com valores de 23020, 41840 e 1550 GHz, respectivamente.

Ling et al. (101) também realizaram medidas dielétricas (em microondas) nas perovskitas 6H $\text{Ba}_3\text{BSb}_2\text{O}_9$ ($B = \text{Mg}, \text{Ca}$ e Sr), com densidades de 75%, 67% e 72%, respectivamente. Os resultados obtidos (ϵ_{med}) estão dispostos na Tabela 1, juntamente com os valores corrigidos para porosidade (ϵ_{corr}), utilizando a Equação 1.15 e aqueles preditos pela equação de Clausius-Mossotti ($\epsilon_{\text{C-M}}$), valendo-se da Equação 1.16

$$\epsilon_{\text{med}} = \epsilon_{\text{corr}} \left(1 - \frac{3P(\epsilon_{\text{corr}} - 1)}{2\epsilon_{\text{corr}} + 1} \right) \quad (1.15)$$

$$\varepsilon_{C-M} = \frac{3V_m + 8\pi\alpha}{3V_m - 4\pi\alpha} \quad (1.16)$$

onde P é a fração de porosidade; V_m é o volume molar (em \AA^3); e α é a polarizabilidade total encontrada pela aplicação da regra de aditividade às polarizabilidades dielétricas de cada íon, tabuladas por Shannon (102).

Tabela 1: Constante dielétrica experimental (ε_{med}), constante dielétrica corrigida para porosidade (ε_{corr}), constante dielétrica calculada com a equação de Clausius-Mossotti (ε_{C-M}) e o produto do fator de qualidade e da frequência de ressonância f . Tabela extraída da referência (101)

B	ε_{med}	ε_{corr}	ε_{C-M}	f (GHz)	$Q \cdot f$ (GHz)
Mg	9,4	14,2	17,3	8,98	6763
Ca	9,6	17,6	13,9	9,18	3397
Sr	10,6	17,2	12,1	9,05	4676

A diferença entre os valores do $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ obtidos por Ling et al. (101) e Lufaso et al. (6), é atribuída a baixa densidade das cerâmicas sinterizadas por Ling.

Porém, mesmo com todo potencial de propriedades físicas funcionais, como já mostrado anteriormente, na literatura não existem estudos das propriedades vibracionais da família das perovskitas 6H $\text{Ba}_3\text{M}'\text{M}''_2\text{O}_9$ ($\text{M}' =$ terras raras (103), alcalinos terrosos (104), metais de transição 3d (105), índio (106), zircônio (107); e $\text{M}'' =$ Sb (92), Ru (103), Ir (108)). Alguns poucos estudos (109, 110) realizados, apenas correlacionam os modos vibracionais internos de estruturas 6H com a vibração de octaedros fracamente acoplados TeO_6 , em sítios de simetria D_{3d} e C_{3v} .

1.3.1 Objetivos

A classificação dos fônons da rede de uma perovskita 6H é por si uma justificativa plausível para a construção deste trabalho, devido a inexistência de literatura relacionada com tal assunto. Além disso, pretende-se realizar uma classificação baseada nos modos normais do dímero $\text{Sb}_2\text{O}_9^{8-}$, no intuito de testar a validade da hipótese de octaedros virtuais. Este trabalho também visa explorar as potencialidades das técnicas espectroscópicas, como Raman e infravermelho, na confirmação das transições de fases dos compostos cerâmicos $\text{Ba}_3\text{BSb}_2\text{O}_9$ ($\text{B} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$), observadas anteriormente por técnicas calorimétricas e de raios X (101).

2 Materiais e Métodos

Nesse capítulo serão apresentados os métodos utilizados para a síntese das amostras e o aparato experimental utilizado para sua caracterização por meio do espalhamento Raman e absorção de infravermelho em altas e baixas temperaturas.

2.1 Síntese e tratamento térmico

2.1.1 Niobato de Ferro e Chumbo (PFN)

O PFN foi produzido pelo grupo de cerâmicas ferroelétricas da Universidade Federal de São Carlos liderado pelo Prof. Dr. Antonio Eiras através do método cerâmico convencional, usando óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_3) como materiais de partida, ambos de pureza analítica (Aldrich 99,9%) (111).

Os óxidos foram misturados em um moinho de bolas de zircônia por 4 horas e calcinados a 1200°C . Logo após o composto foi misturado com óxido de chumbo (PbO - NGK 99,3%) usando água destilada como ligante e por fim, o pó resultante foi novamente calcinado a 800°C . Então, a amostra foi sinterizada pelo método convencional em atmosfera rica em oxigênio, a 1050°C por 3 horas.

As medidas de difração de raios X, ilustradas na Figura 32, não indicaram o aparecimento de fases espúrias correspondentes aos reagentes. Porém, contém alguns picos relacionados à fase pirocloro $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, indicada com um asterisco e calculada, a partir do difratograma, com uma concentração de 6,2% em todo composto produzido.

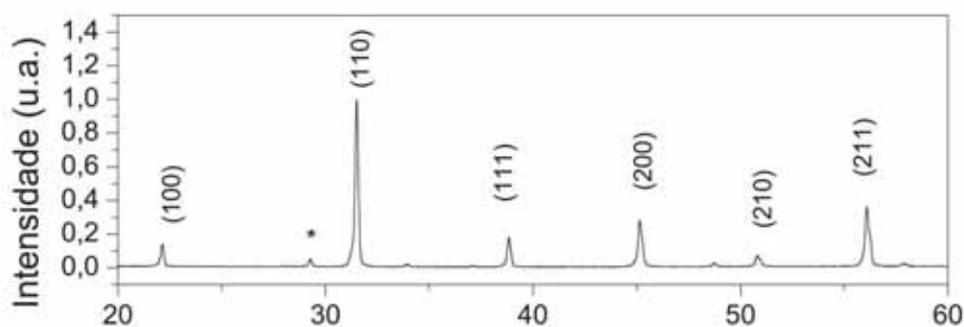


Figura 32: Difratograma obtido para a amostra de PFN, sinterizado pelo método convencional. O asterisco destaca o pico correlacionado à fase pirocloro. Figura extraída da referência (111)

2.1.2 Perovskitas 6H

As amostras de perovskitas de $Ba_3BSb_2O_9$ ($B = Mg, Ca$ e Sr) foram sinterizadas pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Chris D. Ling da Universidade de Sydney, Austrália (104). A partir da mistura estequiométrica dos reagentes Sb_2O_5 , $MgCO_3$, $BaCO_3$, e $CaCO_3$ ou $SrCO_3$, com pureza de 99.98% ou maior, adquiridos comercialmente. Os carbonatos de alcalinos terrosos, por serem higroscópicos, foram previamente aquecidos a 973 K, por 12h. Os óxidos de partida foram misturados em um moinho bolas usando pote e esferas de ágata e depois aquecidos a 1073 K por 12h. O processo foi repetido, sendo que as taxas de aquecimento e resfriamento foram 15 K min^{-1} . As amostras foram, então, aquecidas até 623 K, por uma semana, para garantir a boa cristalização dos compostos a temperatura ambiente. A fase de cada composto da família 6H foi confirmada utilizando difração de raios X (DRX), sendo um exemplo encontrado na Figura 33. Para o $Ba_3SrSb_2O_9$ (BSS) a fase também foi confirmada utilizando-se difração de nêutrons, como mostrado na Figura 34. No entanto, todas as tentativas de sinterizar as amostras de Ca e Sr em baixa temperatura conduziram a uma mistura multifásica, como mostrada na Figura 33, porém, a concentração de cada impureza não foi definida pelos sintetizadores (104).

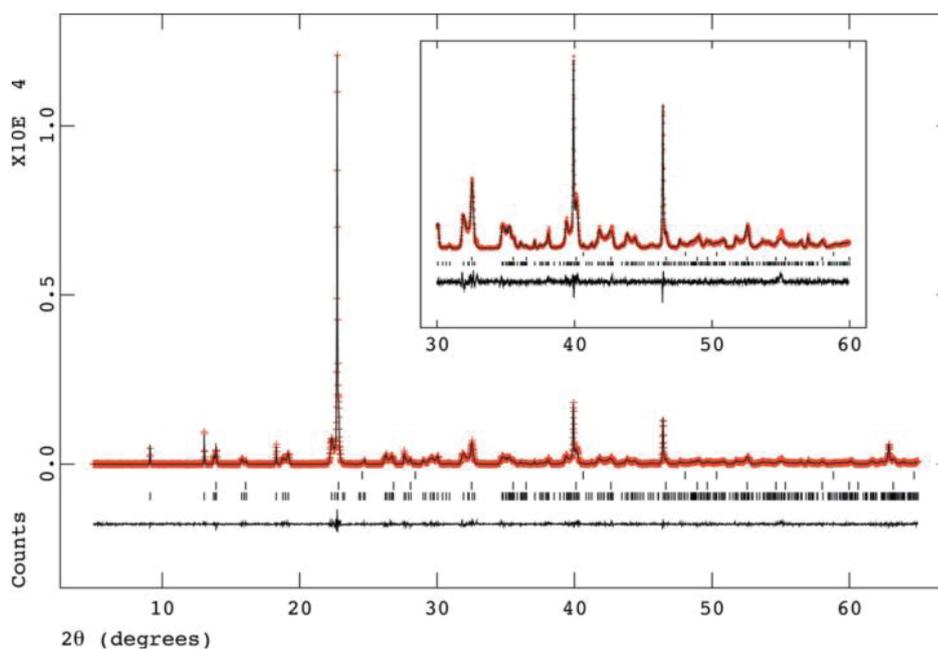


Figura 33: Difratoograma utilizando radiação síncrotron obtido para amostras de $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ (BCS) com $\lambda = 1,1823 \text{ \AA}$. Os marcadores de reflexão referem-se ao BCS (parte inferior), à impureza tipo Ba_2YNbO_6 (parte central) e à impureza de CaO (parte superior). Figura extraída da referência (104)

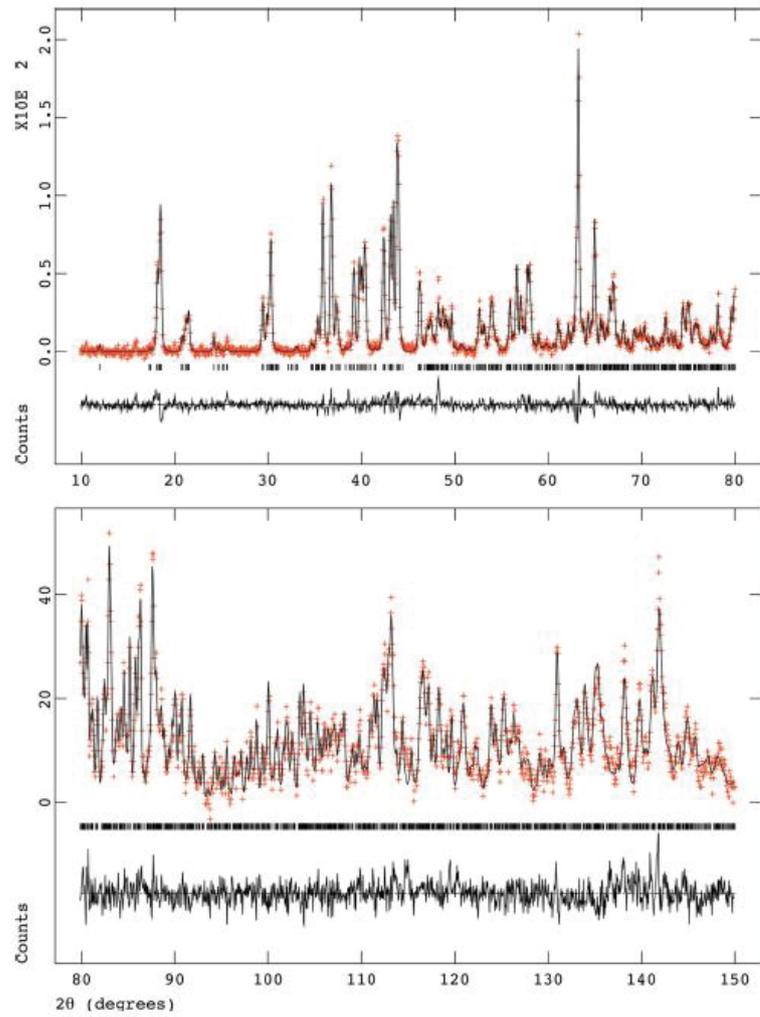


Figura 34: Difratoograma de nêutrons do BSS observado (cruzes), calculado (linha contínua) e a diferença (figura abaixo) com $\lambda = 1,5972 \text{ \AA}$. Figura obtida da referência (104)

2.2 Espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000 equipado com um microscópio Olympus modelo BX40 com uma objetiva acromática Nycon de 20X, com foco de 20.5 mm ao plano de trabalho, e uma CCD (Detector de carga acoplada) resfriada por nitrogênio líquido, com resolução de 1024×512 pixels com $26 \times 26 \mu m^2$ para detectar a luz espalhada. As medidas foram obtidas em uma configuração de retroespalhamento. O espectrômetro foi configurado em uma combinação que consiste de dois estágios subtrativos (pré-monocromador) e um espectrógrafo, cuja fenda de entrada é S_1 na Figura 35, para as medidas das perovskitas 6H. Para as medidas do PFN o espectrômetro foi configurado em um estágio simples (apenas o espectrógrafo), cuja a entrada é S'_1 na Figura 35, devido a baixa qualidade do espalhamento Raman desta amostra.

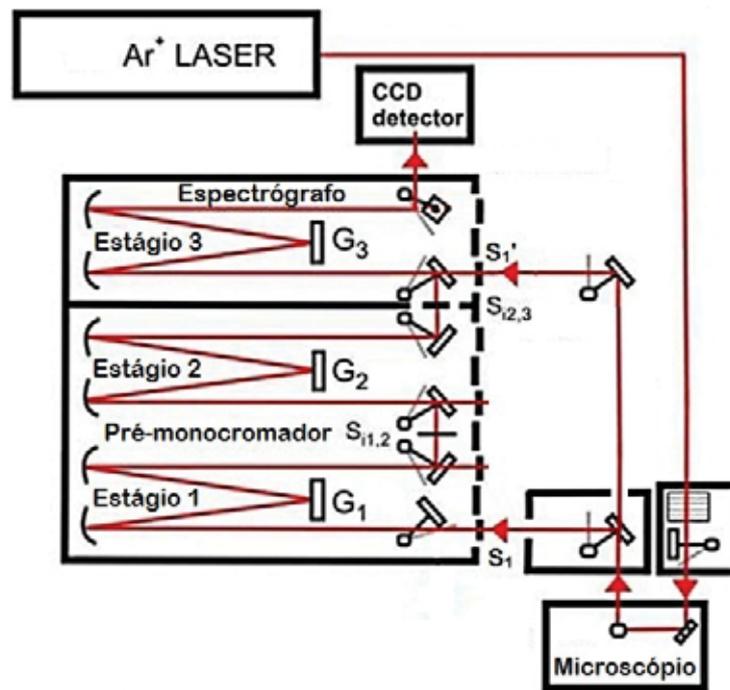


Figura 35: Esquema de Configuração do Espectrômetro Jobin-Yvon modelo T64000

Todas as medidas foram realizadas com as fendas de entrada (S_1 ou S'_1) com uma abertura de $100 \mu m$. O espectro de fônons foi excitado com um laser de argônio com comprimento de onda de 514,5 nm e potência de 100 mW, produzido pela COHERENT, modelo Innova.

Devido ao fator térmico populacional poder mascarar picos ou bandas na região de baixa frequência, introduzindo, assim, erro no ajuste dos espectros nesta região. Foi necessário

extrair o fator térmico de Boltzmann $n(\omega) + 1$ dos espectros analisados, onde

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{K_B T}} - 1}, \quad (2.1)$$

sendo ω a frequência angular em $1/s$, T a temperatura do sistema em graus Kelvin, \hbar é a constante de Plank reduzida e K_B , a constante de Boltzmann. Assim, a intensidade do espectro Raman corrigido (reduzido), pode ser calculada de:

$$I_{reduzido} = (1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}}) I_{observado} \quad (2.2)$$

ou

$$I_{reduzido} = (1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{K_B T}}) I_{observado} \quad (2.3)$$

onde c é a velocidade da luz e $\bar{\nu}$ é o número de onda do fônon, definido como o número completo de comprimentos de onda contidos em uma unidade de comprimento, normalmente 1 centímetro.

2.2.1 Acessórios para medidas variando a temperatura

Nas medidas realizadas a baixas temperaturas foi utilizado um sistema de refrigeração de ciclo fechado de He, modelo CSA-202 produzido pela Air Products and Chemicals, acoplado a um controlador de temperatura modelo Lakeshore 330.

Para as medidas em altas temperaturas foi necessária a construção de um sistema de controle para um forno de fabricação própria, cujo diagrama de instalação é mostrado na Figura 36. O controle divide-se em um sistema de arrefecimento, composto por uma bomba, um reservatório de água, um radiador e um cooler e um sistema de aquecimento composto por um regulador de tensão, um controlador de temperatura, um sensor (termopar do tipo K) e uma resistência.

No sistema de arrefecimento a bomba força a passagem da água entre o revestimento interno e externo do forno e logo em seguida a água é resfriada na passagem pelo radiador, que é continuamente resfriado pelo cooler. No sistema de aquecimento o regulador de tensão, cujo esquema de montagem está disposto na Figura 37, controla a potência de trabalho da resistência do forno através do controle da tensão no lado primário do transformador (80V / 3,5 A). O acionamento da resistência é comandado pelo controla-

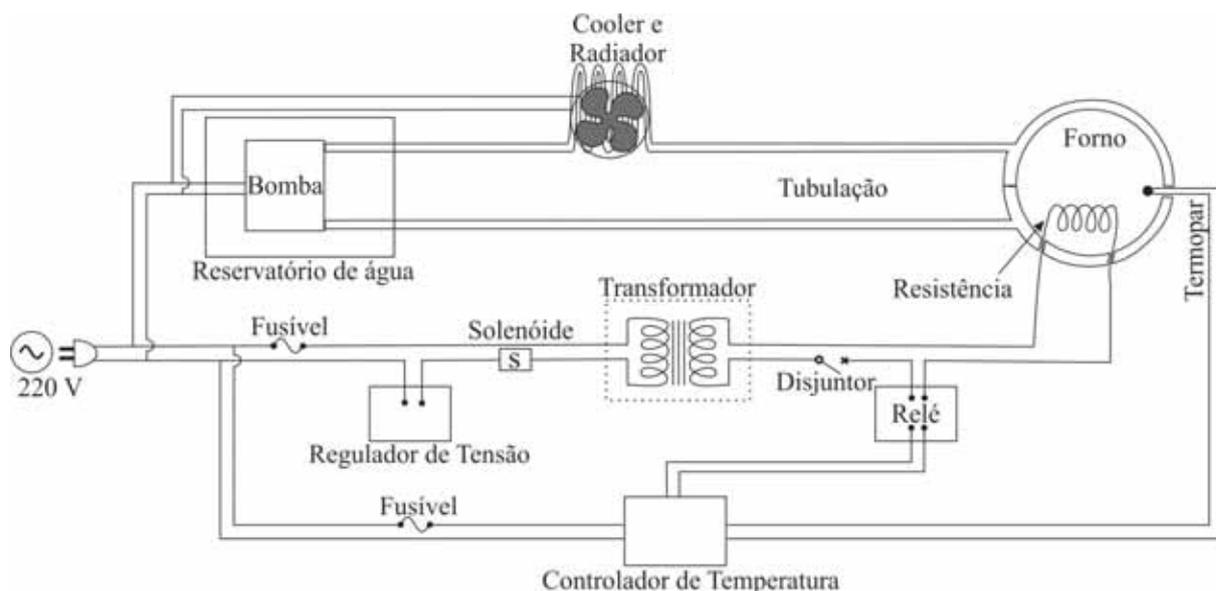


Figura 36: Diagrama de instalação do sistema de controle para as medidas Raman em alta temperatura

dor de temperatura (Coel HW4200) por intermédio de um relé de alta potência (modelo: M220D25A). A leitura da temperatura para monitoramento e controle é feita no controlador de temperatura via um termopar tipo K, próximo à amostra que fica dentro do forno.

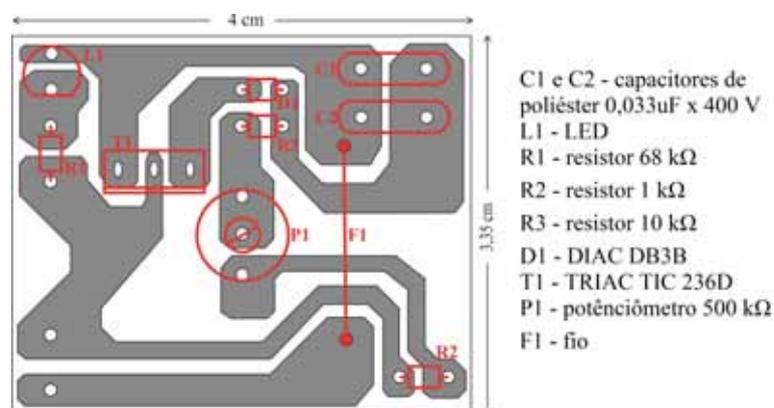


Figura 37: Projeto da placa de circuito do regulador de tensão

2.3 Absorção no Infravermelho

Na aquisição dos espectros de infravermelho utilizou-se um espectrômetro com transformada de Fourier (FT-IR) marca Bruker, modelo Vertex 70, com um laser de HeNe de comprimento de onda de 633 nm para o alinhamento do feixe de luz e calibração do interferograma. Uma "lâmpada" global (carbeto de silício em forma de U) foi utilizada como

fonte de luz emitindo na região do infravermelho distante ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Para as medidas na região do infravermelho distante (FIR), utilizou-se um detector piroelétrico de DLaTGS (L-alanina dopada com sulfato de triglicina deuterada) com janelas de polietileno (PE) e um beamsplitter de multicamadas de silício. Para as medidas na região do infravermelho médio (MIR) foi utilizado um detector de DLaTGS com janelas de brometo de potássio (KBr) e beamsplitter de KBr. O diagrama mostrado na Figura 38 exibe a configuração utilizada.

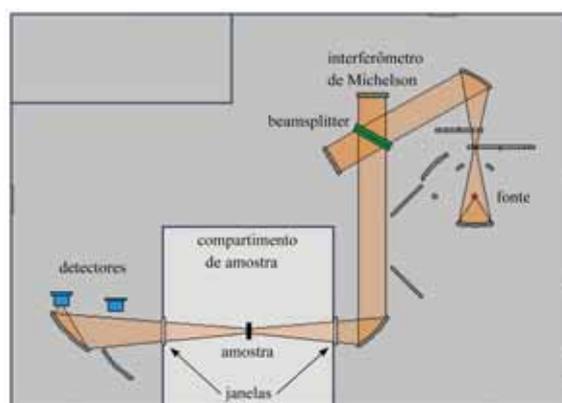


Figura 38: Caminho óptico no espectrômetro de infravermelho Vertex 70

Para as medidas sob variação de temperatura utilizou-se um criostato produzido pela Janis Research, modelo VPF-100, resfriado por N_2 -Líquido, com janelas de KRS-5 (bromo-iodeto de tálio) para medidas no MIR e janelas de polietileno para medidas no FIR, acoplado a um controlador LakeShore modelo 331, propiciando um preciso controle de temperatura da amostra no intervalo entre 70 K e 500 K.

2.3.1 Confecção de pastilhas para medidas de absorção

Para a obtenção dos espectros de absorção dispersou-se os compostos em dois solventes distintos, em função da região de medida. Na região do MIR, medido entre 400 e 4000 cm^{-1} , os compostos foram dissolvidos em uma proporção de 5% de massa em KBr e logo em seguida a pastilha foi produzida através da prensagem de 7 toneladas em 13 mm de diâmetro, em um pastilhador comercializado pela PIKE. Na região do FIR, medido entre 10 e 600 cm^{-1} , as amostras foram dispersadas em polietileno de alta densidade (PEAD), obtido em placas de 12×12 polegadas da International Crystal Laboratories e, posteriormente, trituradas para obter um pó. Porém, devido as pastilhas de PEAD serem produzidas em temperaturas próximas a 200°C foi necessária a usinagem de uma pastilhador próprio para essa função. O projeto deste pastilhador encontra-se disponível

no Apêndice B.

Para a confecção das pastilhas de polietileno seguiu-se a seguinte rotina:

1. Pesagem de aproximadamente 350 mg de polietileno a massa de amostra a uma proporção de 1 a 5 % em relação ao polietileno. Diferentes proporções foram utilizadas dependendo da cor do composto, pois quanto mais escuro, menos amostra foi precisa.
2. Homogeneização da mistura utilizando um gral e um pistilo (Figura 39).



Figura 39: Homogeneização da mistura no gral.

3. Prensagem da mistura a 5 toneladas utilizando o pastilhador anteriormente citado, como na Figura 40.



Figura 40: A imagem da esquerda mostra o preenchimento do pastilhador e a imagem da esquerda a prensagem.

4. Alojamento da pré-forma de pastilha no pastilhador para alta temperatura (também

com 13 mm de diâmetro) e aparafusamento, como descrito na Figura 41 — sem a necessidade de um emprego maior de força nessa atividade.



Figura 41: A foto da esquerda mostra o pastilhador comercial (parte superior) e o de fabricação própria (parte inferior), na figura central a pré-forma já encontra-se acomodada no nicho central, e na figura da direita observa-se a colocação dos parafusos no pastilhador.

5. Colocação do pastilhador em um forno preaquecido a 180°C (Figura 42). Esta temperatura foi escolhida por ser acima do ponto de fusão do PEAD, como mostrado no gráfico de DSC da Figura 43, e devido as pastilhas testadas anteriormente nesta temperatura terem obtido maior qualidade espectroscópica.

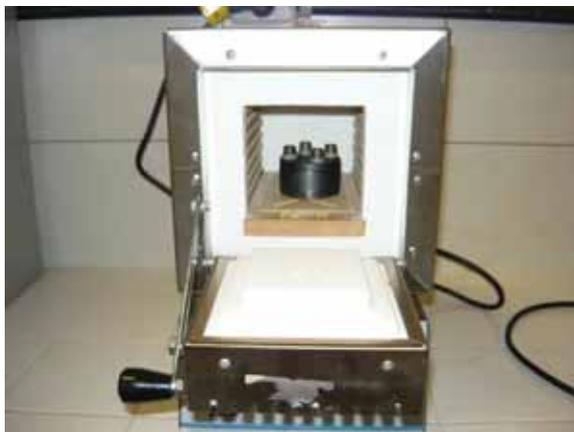


Figura 42: O pastilhador encontra-se em um forno preaquecido

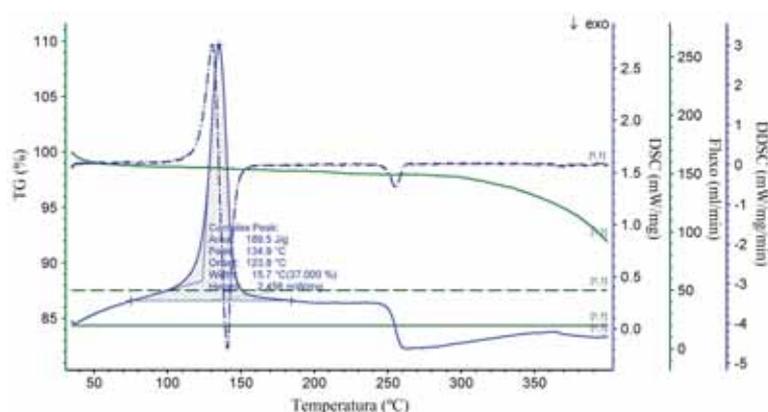


Figura 43: Medida de Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), mostrando o ponto de fusão (pico da linha azul contínua) do PEAD, utilizado como matriz dispersiva, em aproximadamente 135°C.

6. Após esperar uma hora (tempo otimizado experimentalmente), retirou-se o pastilhador do forno e com o auxílio de uma luva térmica fixando-o rapidamente em uma morsa de bancada, apertou-se os parafusos até o final, como mostrado na Figura 44.



Figura 44: A imagem da esquerda mostra o pastilhador recém retirado do forno e na figura da direita o reaperto dos parafusos após fixar o pastilhador.

7. Espera-se o pastilhador retornar a aproximadamente a temperatura ambiente, preferencialmente utilizando um elemento de arrefecimento como ar refrigerado, imersão em água etc, para só então desparafusá-lo para liberar a arruela central (Figura 45).



Figura 45: Em sequência as imagens mostram o pastilhador já desmontado e a arruela central com uma pastilha pronta.

8. Desalojamento da pastilha da arruela central de controle de espessura (as pastilhas são produzidas com 1 mm de espessura) e corte dos excessos de polietileno, finalmente as pastilhas estão prontas como na Figura 46.



Figura 46: Pastilhas de PEAD mais amostras de PFN, BMS, BCS e BSS

Devido as pastilhas produzidas por esse método serem destinadas a medidas de absorção em função da temperatura no intervalo entre 70 e 400 K, foi verificado se o PEAD sofre transições estruturais neste intervalo através de medidas de infravermelho. Como observado na Figura 47 o polímero não sofre alterações marcantes, o que é ideal para o emprego como matriz espectroscópica. A única diferença visível sob variação de temperatura é o deslocamento do modo 79 cm^{-1} em 68 K para 68 cm^{-1} em 373 K. Porém, devido à baixa absorção do PEAD frente aos compostos utilizados neste trabalho, fato que pode ser confirmado na Figura 48, este modo de baixa frequência não foi considerado nos modos vibracionais das perovskitas estudadas.

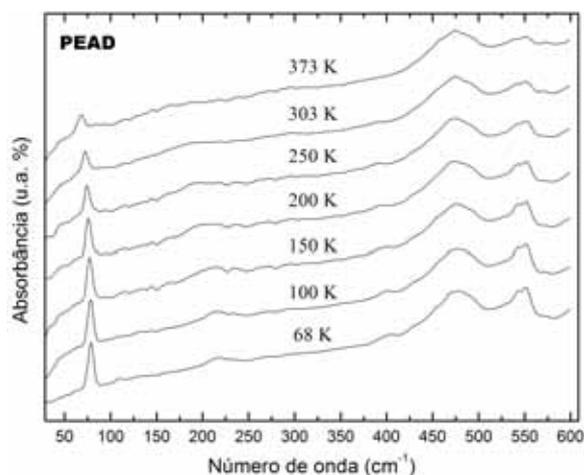


Figura 47: Espectros de absorvância no infravermelho do polietileno de alta densidade (PEAD) em função da temperatura.

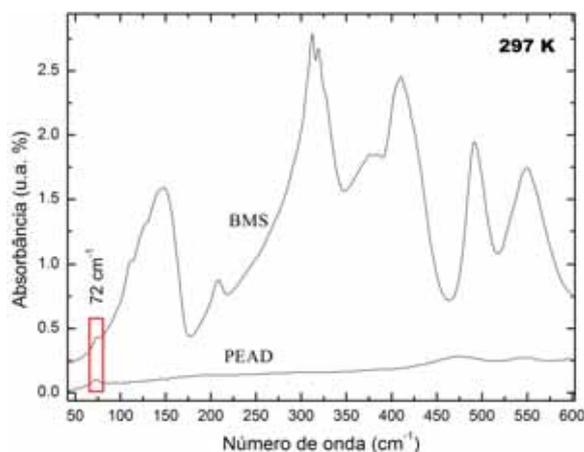


Figura 48: Comparação entre a absorção da matriz polimérica e do BMS.

2.3.2 Inserção de uma atmosfera de nitrogênio no espectrômetro de infravermelho

Um problema encontrado durante as medidas na região do infravermelho distante, foi a sobreposição do espectro de rotação da água, dispersa no ar, nos espectros das amostras. Devido à limitações do espectrômetro de infravermelho, não foi possível realizar vácuo no compartimento da amostra, o que convencionalmente é utilizado para eliminar esse problema.

Uma solução encontrada para a eliminação da contribuição dos modos rotacionais da água foi a substituição da atmosfera de ar seco, interna do espectrômetro, por uma de N_2 . O N_2 , por ser uma molécula que não possui momento de dipolo resultante, não tem modos infravermelhos ativos, não apresentando nenhuma contribuição ao espectro

medido. Para tanto foi desenvolvido um sistema de purga composto por uma resistência de cinco resistores de $1\text{ k}\Omega$ ligados em paralelo, suspensos por uma haste apoiada na tampa de um dewar de N_2 - Líquido, como mostrado na Figura 49. A resistência tem a função de, ao aquecer, evaporar o nitrogênio líquido e o gás desprendido é, então, inserido no espectrômetro por uma mangueira. O fluxo de N_2 que entra no espectrômetro é controlado pelo mesmo regulador de tensão mostrado na Figura 37.

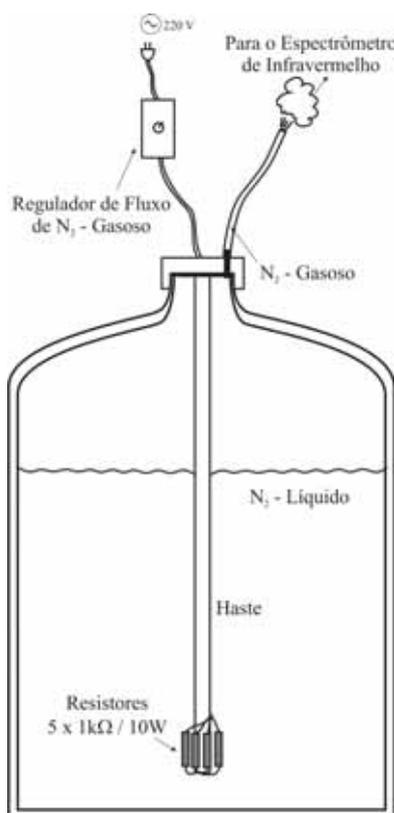


Figura 49: Sistema de purga utilizado para eliminar a umidade interna do espectrômetro de infravermelho.

A Figura 50 mostra a evolução da absorbância do gás contido no espectrômetro em relação ao momento de início do processo de purga na região dos modos rotovibracionais do vapor de água, em torno de 200 cm^{-1} . Segundo mostra este gráfico, usando um fluxo de 500 l/h de N_2 há uma diminuição acentuada da absorção do vapor de água nos primeiros 18 minutos de purga, depois desse tempo a diminuição da absorção torna-se mais suave e após 3 horas de purga a absorção tende a estabilizar-se em um patamar mínimo.

A partir desta observação, a metodologia utilizada para a obtenção dos espectros de infravermelho distante foi a fixação do criostato no compartimento de amostras do espectrômetro (Figura 38) e posterior vedação deste compartimento. Sendo as medidas iniciadas só após um tempo de espera entre 3 e 4 horas do início da purga de N_2 .

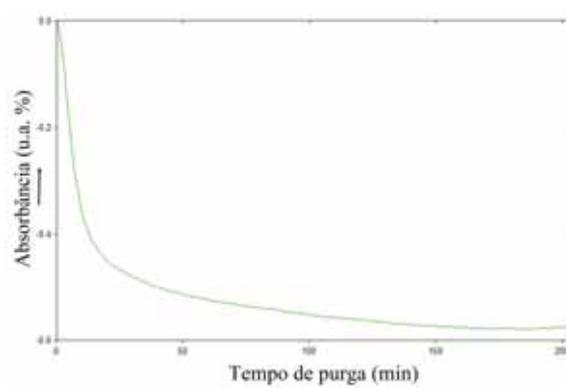


Figura 50: Perfil da evolução temporal da absorção sobre a frequência de 203 cm^{-1} .

3 Niobato de Ferro e Chumbo

Neste capítulo é descrito o estudo vibracional da perovskita multiferróica PFN utilizando as espectroscopias de absorção no infravermelho distante ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e médio ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) e de espalhamento Raman.

3.1 Estruturas do PFN

O niobato de ferro e chumbo ($Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - PFN) é uma perovskita complexa à base de chumbo ($PbB'_xB''_{1-x}O_3$) que foi primeiramente sintetizada por Smolenskii (62) em 1958, cuja fase cristalina à temperatura ambiente foi classificada com grupo espacial romboédrico $R3m$. Os parâmetros de rede romboédrica foram medidos em 1970 (112) e sua estrutura foi refinada por dados de espalhamento de neutrons em 1984 (113). Em 1962, Bokov classificou o composto como ferroelétrico à temperatura ambiente, sendo a temperatura de transição da fase ferroelétrica para a paraelétrica (Temperatura de Curie) determinada em $T_C = 393K$ (18). Em 1982, Brunskill (114) encontrou indicações de uma segunda transição ferróica em $T_C = 353K$ utilizando técnicas de microscopia polarizada. Medidas difratométricas de alta resolução feitas nestes cristais por Ehses e Schmid (115) revelaram que a estrutura mais provável entre 353 e 393K seria tetragonal ($P4mm - C_{4v}^1$). Porém, a transição em 353 K não foi observada nos trabalhos de Madub (113) e Darlington (116), utilizando difração de raios x e nêutrons e espectroscopia Mössbauer em cerâmicas.

Em seu trabalho, utilizando difração de raios x e radiação síncrotron no monocristal e em policristais de PFN, Bonny (67) propôs que à temperatura ambiente ($T = 293K$) o composto ferroelétrico exibe uma estrutura monoclínica com grupo espacial Cm , contradizendo desta forma trabalhos anteriores (18, 116). Sob aquecimento, o autor mostrou que o sistema sofre uma transição para uma fase tetragonal ($P4mm$) ferroelétrica em 355K e finalmente em 376K a estrutura muda para uma fase cúbica ($Pm\bar{3}m$) paraelétrica, com os parâmetros de rede variando como na Figura 51. Porém, o autor frisou que muitas das contradições no estudo do PFN parecem estar relacionadas com a homogeneidade das

amostras e o pequeno intervalo separando as duas transições.

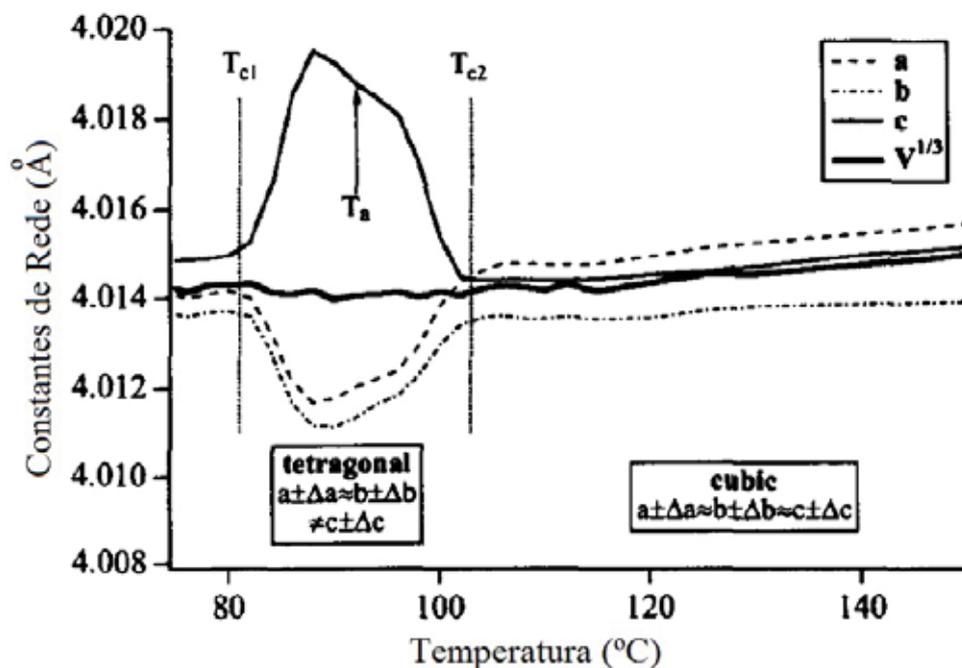


Figura 51: Parâmetros de rede do PFN em função da temperatura, com T_{e2} e T_{e1} sendo a transição da fase cúbica para a fase tetragonal e da tetragonal para a monoclinica, respectivamente. A anomalia T_a foi associada a uma região de coexistência de vários domínios orientacionais. Figura extraída da referência (67).

Dois anos depois, utilizando os mesmos métodos propostos por Bonny, Lampis (117) realizou medidas de difração de nêutrons e raios x em policristais de PFN e corroborou os resultados de Bonny, porém, dando mais detalhes sobre a dinâmica da transição. Sendo as modificações estruturais induzidas no PFN, em cada transição de fase, resumidas na Figura 52.

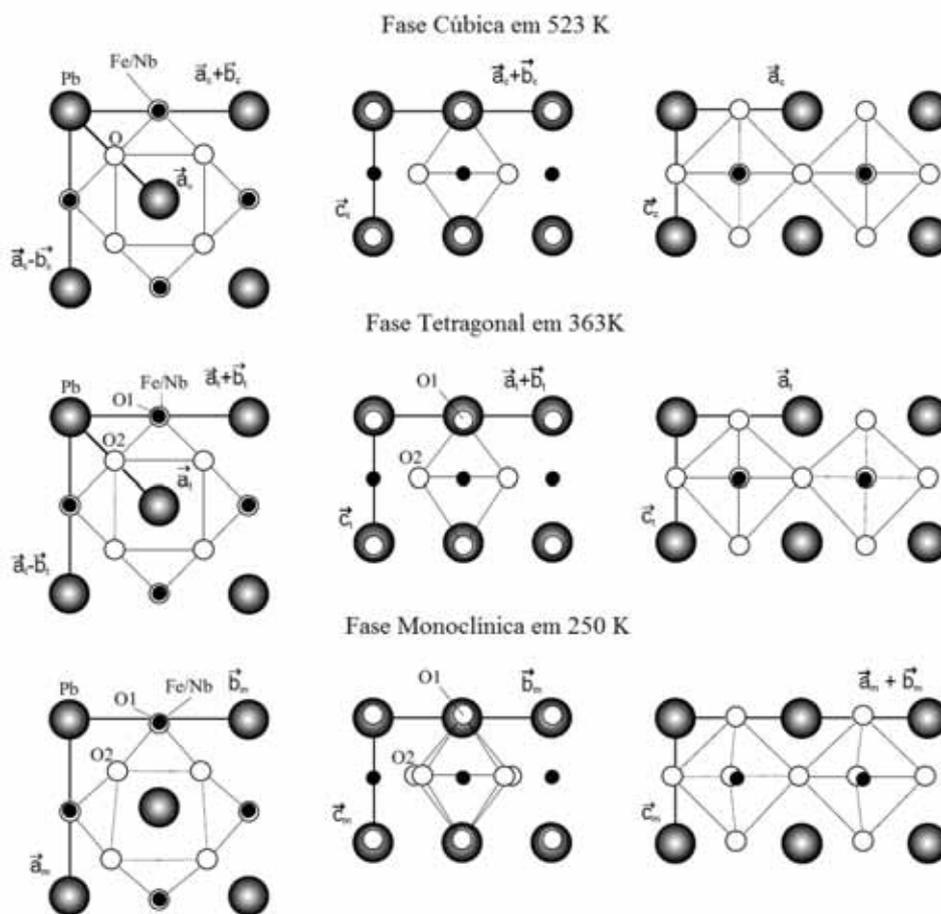


Figura 52: Diferentes projeções das modificações estruturais sofridas pelo PFN. Figura extraída da referência (117).

Na transição da fase cúbica para a tetragonal, o octaedro de Fe/Nb -oxigênio é ligeiramente distorcido. Os oxigênios axiais $O1$ são deslocados paralelamente aos eixos de simetria C_4 em direção aos íons Fe/Nb por $0,12(2)$ Å, enquanto que os oxigênios planares $O2$ são deslocados ao longo da mesma direção por $-0,03(1)$ Å. O deslocamento dos átomos de Pb não é significativo. Os deslocamentos dos átomos de oxigênio distribuem as ligações O-O em três grupos não equivalentes, como descrito na Tabela 2, consequentemente os átomos de Nb/Fe na fase tetragonal não estão localizados no centro do octaedro.

Na transição da fase tetragonal para a fase monoclinica os $O1$ são deslocados ao longo de $[\bar{1}\bar{1}2]_t$ e os $O2$ ao longo de $[\bar{1}2\bar{1}]_t$. Fe/Nb são deslocados, aproximadamente, ao longo de $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_t$ (ou na direção cúbica $[111]$). Na fase monoclinica o Fe/Nb está próximo ao centro do octaedro, enquanto o Pb encontra-se bem distante do centro do cuboctaedro, como visto na Tabela 2.

Tabela 2: Distâncias das ligações (Å) em 523 K, 363 K e 250 K obtidos pelo refinamento da difração de nêutrons. na fase cúbica, a desordem do Pb e O não foram consideradas.

Dados extraídos da referência (117)

Distância	Cúbico	Tetragonal	Monoclínico
$Fe/Nb - O$	$2,005(1) \times 6$	$1,89(4) \times 1$	$1,99(2) \times 2$
		$2,004(1) \times 4$	$2,00(4) \times 1$
		$2,13(4) \times 1$	$2,01(4) \times 1$
			$2,03(1) \times 2$
$Pb - O$	$2,836(1) \times 12$	$2,801(8) \times 4$	$2,55(2) \times 2$
		$2,835(1) \times 4$	$2,77(2) \times 1$
		$2,870(9) \times 4$	$2,833(1) \times 2$
			$2,84(2) \times 2$
			$2,85(2) \times 2$
			$2,91(2) \times 1$
		$3,13(2) \times 2$	
$O - O$	$2,836(1) \times 12$	$2,73(2) \times 4$	$2,66(1) \times 1$
		$2,833(1) \times 4$	$2,73(3) \times 2$
		$2,94(2) \times 4$	$2,78(3) \times 2$
			$2,842(1) \times 2$
			$2,90(3) \times 2$
			$2,96(3) \times 2$
		$3,00(1) \times 1$	

Em outro estudo realizado por difração de nêutrons no pó cerâmico, Ivanov(17) reportou que a estrutura do PFN em 300 K seria romboédrica com grupo espacial $R3m$, confirmando assim as primeiras determinações estruturais deste composto (18). Segundo o autor esta estrutura segue como romboédrica até baixas temperaturas e o aparecimento de novos picos no difratograma em 10 K é devido ao estado de ordenamento antiferromagnético que esse material possui abaixo de 143 K (Temperatura de Néel- T_N)(18). Porém, no final do artigo Ivanov comentou que "em sua opinião" a simetria macroscópica obtida para o PFN depende diretamente do grau de ordenamento dos íons de Fe^{3+} e Nb^{5+} nos sítios B: desordem no sítio B é compatível com um simetria romboedral, enquanto ordenamento dos íons de Fe^{3+} e Nb^{5+} pode levar à uma redução da simetria para

monoclínica.

Mais recentemente, utilizando difração de raios x com luz síncrotron na cerâmica, Singh (118) revelou que a estrutura do PFN é estável no intervalo de 300–12 K, possuindo grupo espacial monoclínico Cm , mas os parâmetros de rede mostram anomalias na temperatura de transição magnética (T_N) devido ao acoplamento spin-rede, como mostrado na Figura 53. Assim, observa-se que com o decréscimo de temperatura o volume da célula unitária diminui até 150 K e abaixo desta temperatura a célula sofre uma expansão.

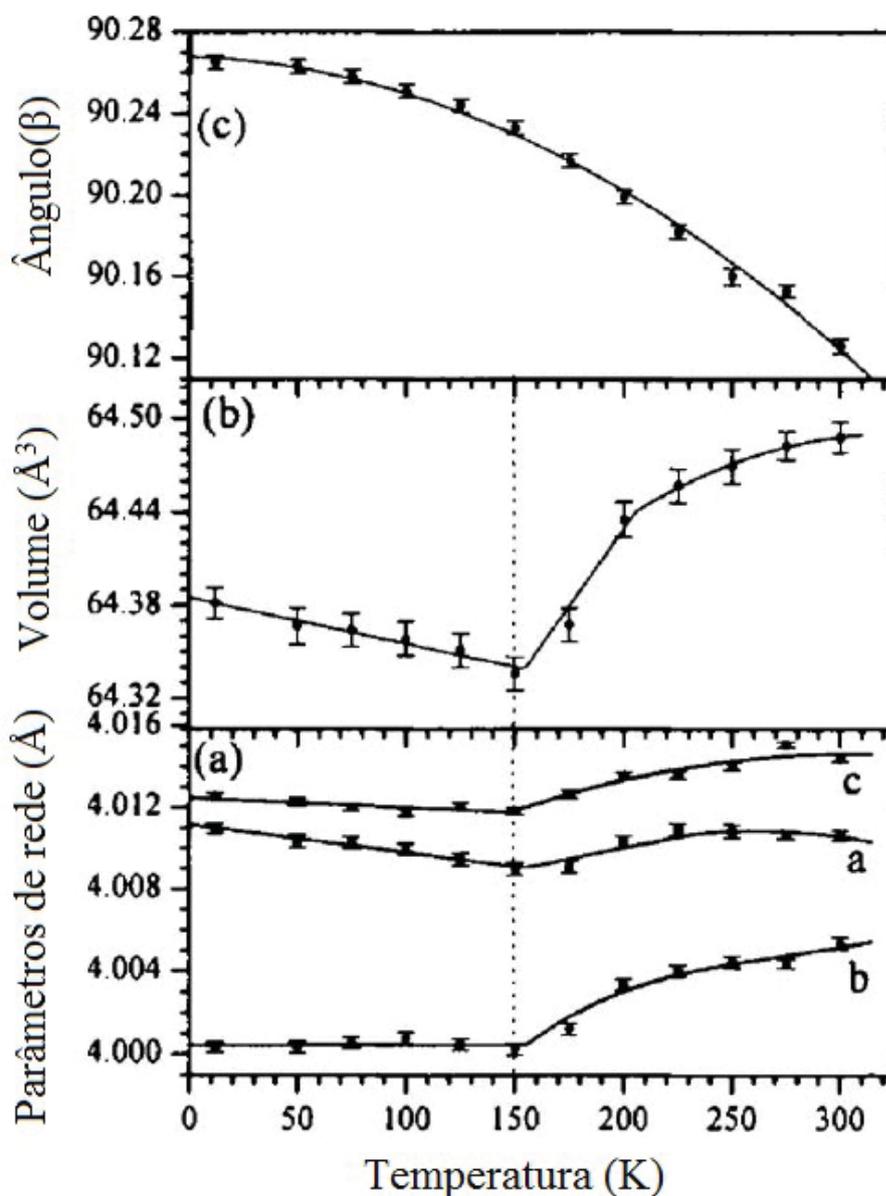


Figura 53: Dependência com a temperatura dos parâmetros de rede e volume do PFN. Figura extraída da referência (118).

Além das transições descritas acima, foi reportada por Bokov em 1962 (18) uma tran-

sição, entre fases ferroelétricas, em 261 K, pela observação de um máximo na tangente de perda dielétrica, cuja temperatura deste máximo varia ao variar a frequência de medida, porém o autor não explica a razão de sua existência (111).

Baseando-se nos trabalhos expostos anteriormente e considerando-se as fases melhor estabelecidas, um diagrama que resume todas as fases propostas para o PFN é mostrado na Figura 54.

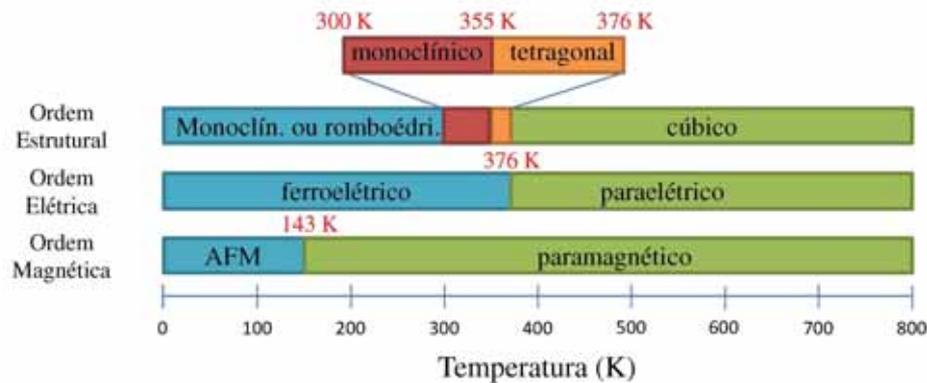


Figura 54: Esquema descrevendo ordens magnética, elétrica e estrutural da perovskita $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. AFM = antiferromagnético.

3.2 Espectroscopia de impedâncias

Ao contrário de um ferroelétrico normal onde a transição de fase é acompanhada por um pico acentuado da constante dielétrica no ponto de Curie, perovskitas complexas desordenadas a base de chumbo, com desordem do sítio A ou B , mostram um comportamento de um ferroelétrico relaxor, cujo pico da constante dielétrica (T_m) é estendido por um intervalo de temperatura (transição de fase difusa) e dependente da frequência do campo elétrico aplicado.

Uma das características primordiais dos relaxores é que, sobre resfriamento, em T_m não ocorre uma abrupta transição de fase estrutural. De fato, ao serem resfriados desde altas temperaturas, onde as flutuações térmicas são tão grandes que não há momentos de dipolos bem definidos (119), relaxores sofrem uma sequência de transformações estruturais. O primeiro ponto, conhecido como temperatura de Burns (T_B), é onde ocorre a nucleação de nanoregiões polares dinâmicas (83). Nesta fase o sistema está em um estado não ergódico, consistindo de nano-grupamentos polares dinâmicos, aleatoriamente orientados, distribuídos em uma matriz paraelétrica. Logo em seguida, na temperatura T^* , inicia-se o congelamento das nanoregiões polares (120). Na temperatura T_m o tempo de

vida dos grupamentos polares é da ordem de microsegundos (121) e só então, na temperatura de congelamento T_f , que é bem próximo (porém abaixo) de T_m , o sistema sofre uma transição de fase de um estado relaxor não ergódico para um ergódico¹, constituído de nanoregiões polares estáticas acopladas (83). Se a temperatura for baixada ainda mais, alguns relaxores sofrem uma transição de fase para um estado ferroelétrico normal, onde os domínios ferroelétricos possuem um ordenamento de longo alcance ou continuam sendo relaxores, onde não exibem domínios ferroelétricos de longo alcance nem na temperatura do hélio líquido. Desta forma quatro intervalos de temperatura são característicos de um relaxor: (i) Um estágio completamente dinâmico acima de T_B , (ii) um comportamento quasidinâmico entre T_B e T^* , (iii) quasiestático entre T^* e T_m e (iv) estático abaixo de T_f (83).

O PFN por se tratar de um composto bem peculiar, apresenta características intermediárias de ferroelétricos clássicos e relaxores, como uma transição dielétrica larga, como nas Figuras 55 e 56, cujo comportamento não se ajusta ao modelo de Curie-Weiss:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C} \quad (3.3)$$

definido para ferroelétricos normais. Nem ao modelo proposto para relaxores (48, 122), admitindo-se flutuação composicional das regiões polares:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \frac{(T-T_m)^2}{2\delta^2}} \quad (3.4)$$

onde ε'_m é a constante dielétrica máxima em T_m e δ é o grau de difusividade da transição (largura da transição) da fase difusa. De fato, as curvas dielétricas do PFN só são ajustadas (ajustes mostrados na dissertação de Fraygola (111)), considerando-se um modelo mais geral, onde o expoente 2 é trocado por um expoente γ que pode variar entre 1 e 2, na forma (123):

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_m}{1 + \left(\frac{T-T_m}{\delta}\right)^\gamma} \quad (3.5)$$

¹Um processo é dito ergódico em média se suas médias temporais e de conjunto coincidem quando $T \rightarrow \infty$, ou seja

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \mu_X(T) = \mu_X \quad (3.1)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \text{var}[\mu_X(T)] = 0 \quad (3.2)$$

Além disso, outras propriedades físicas tais como birefringência espontânea e split de linhas de raios x apontam um comportamento ferroelétrico clássico ao PFN (63). Por isso, algum caráter de ordem relaxora e outros de ordem ferroelétrica clássica serão esperados para sistema em estudo.

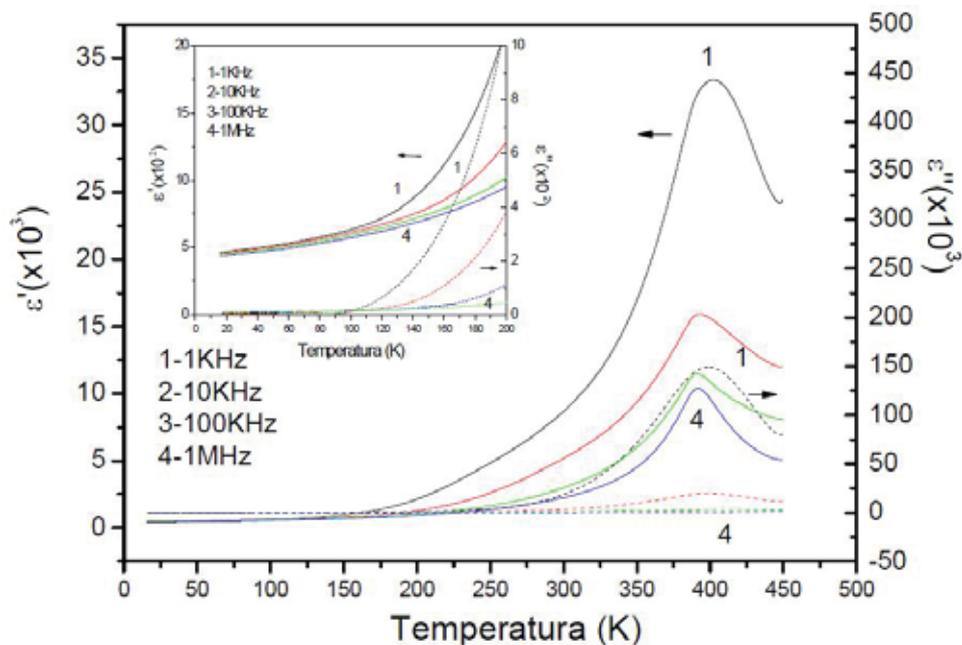


Figura 55: Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica em função da temperatura em diferentes frequências do $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, medida durante o resfriamento na razão de $2K/min$. Dados extraídos da dissertação (111)

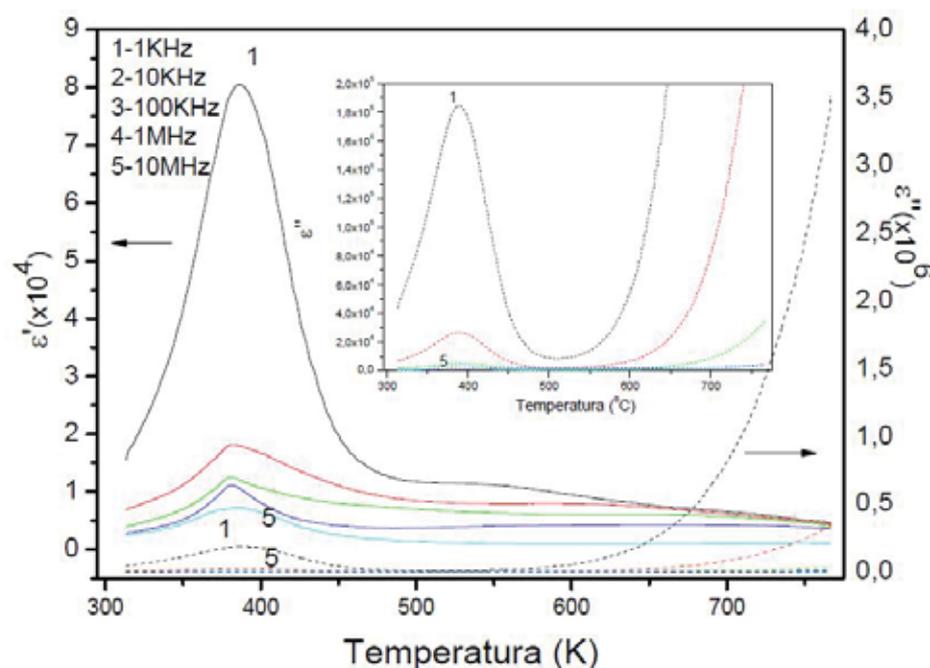


Figura 56: Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica em função da temperatura em diferentes frequências do $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, medida durante o aquecimento. Dados extraídos da dissertação (111)

3.2.1 Espectro vibracional à temperatura ambiente

A espectroscopia Raman é uma das técnicas de primeira escolha na caracterização das estruturas cristalinas de compostos ferróicos devido à sua capacidade em fornecer informações sobre a estrutura local nestes sistemas. No caso específico do PFN, García-Flores *et al* (86) e Correa *et al* (82) investigaram a dependência com a temperatura do espectro Raman deste composto. Por outro lado, só o espectro de refletância no infravermelho foi previamente reportado na literatura (124). García-Flores *et al* (86) excitaram a amostra com um laser no ultravioleta (linha de 325 nm de um laser de He/Cd) e Correa *et al* empregaram radiação no visível (514.5 nm) com a mesma energia que a utilizada em nossas medidas. Os espectros reportados em ambas as publicações são similares, caracterizados por bandas largas e sobrepostas. No entanto, García-Flores *et al* observaram uma banda a 1130 cm^{-1} que foi atribuída a um processo de espalhamento de dois fônons.

Na Figura 57 é mostrado o espectro Raman à temperatura ambiente do PFN. Este espectro foi deconvoluído usando 9 lorentzianas e 5 gaussianas, sendo que a presença das gaussianas foi necessária devido alguns modos serem bastante largos por causa da desordem do composto. À temperatura ambiente, o espectro Raman do PFN está de

acordo com os resultados expostos em publicações anteriores (82, 86). Seguindo estes autores classificou-se os modos abaixo de 950 cm^{-1} como correspondentes ao efeito Raman de primeira ordem e aqueles acima dessa energia como resultantes de um processo de dois fônons. Quanto a estes últimos, pode ser observado que nas medidas de Correa *et al*, por causa da baixa intensidade de espalhamento dos filmes investigados, não podem ser identificadas bandas nesta região. No entanto, comparando as medidas obtidas com as de García-Flores *et al* vemos que além da banda de 1130 cm^{-1} , em nossos espectros observamos duas bandas por volta de 1000 e 1400 cm^{-1} . A presença destas bandas poderia estar originada na diferença das energia de excitação empregadas nas medidas de García-Flores *et al* (325 nm) e as realizadas neste trabalho ($514,5\text{ nm}$). No que diz respeito às bandas relacionadas com processos de espalhamento de primeira ordem, observamos que nossos resultados mostram uma resolução superior aos das publicações prévias. Sendo que estas bandas possuem relação direta com as mudanças estruturais induzidas pela temperatura no PFN, centraremos nossa discussão nelas.

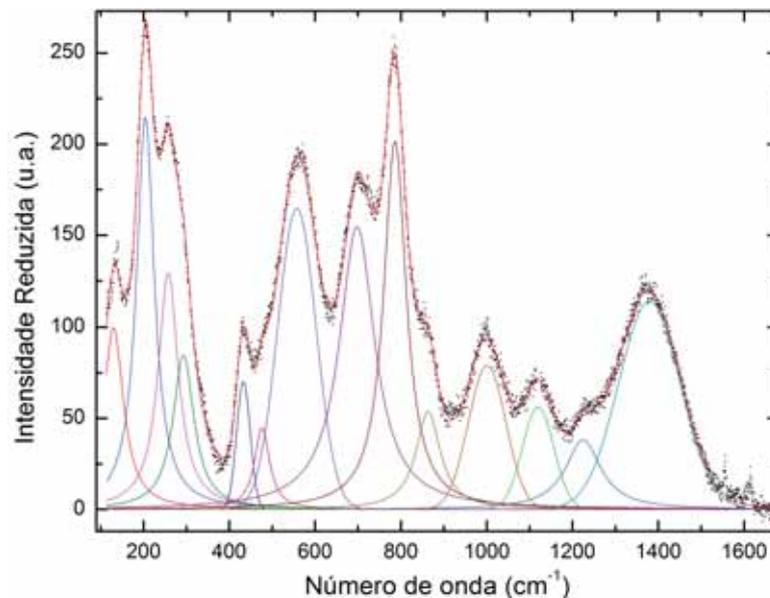


Figura 57: Ajuste do espectro Raman do PFN em temperatura ambiente.

Na Figura 58(a) apresenta-se os espectros de reflectância e absorbância no infravermelho do PFN. O espectro de reflectância apresenta três bandas bem definidas que são características das perovskitas cúbicas. As partes imaginárias da constante dielétrica (ϵ'') e sua inversa (η'') obtidas a partir da solução das relações de Kramers-Krönig, mostradas na Figura 58(b), permitem identificar, respectivamente, as frequências longitudinais e transversais ópticas dos modos vibracionais. A Figura 58(a) também mostra o espectro de absorbância obtido em pastilhas de polietileno e brometo de potássio nas regiões do

infravermelho distante e médio, respectivamente. Como pode ser observado nesta figura, a absorvância mostra os mesmos modos vibracionais que a refletância, no entanto, as frequências longitudinais e transversais não podem ser identificadas de forma direta. Isto é devido a que o processo de transmissão através de um disco de faces paralelas não é unicamente determinado pela absorção dentro do disco, senão também pela reflexão nas interfaces (125). Deste modo, espectros de absorvância serão analisados de forma qualitativa no intuito de investigar efeito das transformações estruturais nos mesmos. Em linhas gerais, o espectro de infravermelho do PFN exibe bandas largas características de um sistema com modos fortemente polares e com alto grau de desordem (126). À temperatura ambiente são observados 4 modos vibracionais (absorvância) em aproximadamente 106, 220, 430 e 603 cm^{-1} .

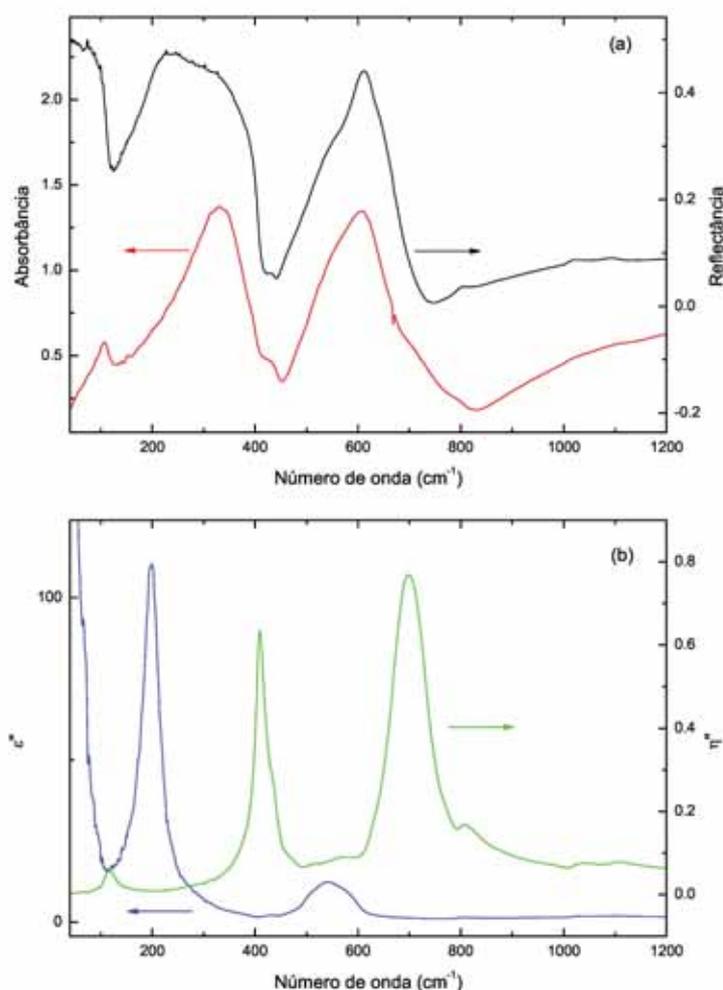


Figura 58: (a) Espectros de refletância e absorvância do PFN. (b) Partes imaginárias de constante dielétrica (ϵ'') e sua inversa (η'')

Considerando as simetrias das fases propostas para o PFN, construiu-se a Tabela 3 de distribuição de modos vibracionais. No caso do PFN, é claro, os grupos espaciais das diferentes fases referem-se à simetria média do grupo espacial, visto que uma considerável desordem sempre está presente na estrutura deste composto.

Tabela 3: Classificação de modos normais de vibração para as diferentes fases do PFN, sendo n o número de fórmulas por célula unitária.

Phase	Modos normais	Distribuição
O_h^5 (Cúbico)	$A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 2F_{2g} \oplus 4F_{1u} \oplus F_{2u}$	$\Gamma_{IV} = 4F_{1u}$ $\Gamma_S = F_{1g} \oplus F_{2u}$ $\Gamma_R = A_{1g} \oplus E_g \oplus 2F_{2g}$
O_h^1 (Cúbico)	$3F_{1u} \oplus F_{2u}$	$\Gamma_{IV} = 3F_{1u}$ $\Gamma_S = F_{2u}$
C_{4v}^1 (Tetragonal)	$3A_1 \oplus B_1 \oplus 4E$	$\Gamma_R = 3A_1 \oplus B_1 \oplus 4E$ $\Gamma_{IV} = 3A_1 \oplus 4E$
C_s^3 (Monoclínico)	$7A' \oplus 5A''$	$\Gamma_{R,IV} = 7A' \oplus 5A''$
C_{3v}^5 (Romboédrico)	$3A_1 \oplus A_2 \oplus 4E$	$\Gamma_{R,IV} = 3A_1 \oplus 4E$ $\Gamma_S = A_2$

À temperatura ambiente, conforme exposto anteriormente, o PFN pode ser tanto romboédrico, com 7 modos Raman ou infravermelhos, ou pode assumir uma estrutura monoclínica, com 12 modos Raman ou infravermelhos. Porém, devido a perda da simetria translacional em decorrência da distribuição randômica dos diferentes cátions no sítio B (Fe e Nb), não se pode inferir o grupo espacial mais adequado para o material. No entanto, o efeito de desordem pode ser responsável pela observação do espectro Raman com caráter de primeira ordem na fase paraelétrica de perovskitas tipo $PbB'_x B''_{1-x} O_3$ (127), como visto na Figura 59. Nestes compostos podem-se admitir a coexistência de uma fase $Pm\bar{3}m(O_h^1)$, que não comporta modos Raman (ver Tabela 3) e uma fase $Fm\bar{3}m(O_h^5)$ que possui 4 modos Raman. Essa fase que possui modos Raman ativos é originária da duplicação da célula unitária (superestrutura cfc - cúbica de faces centradas) em escala local (128), ao qual dar-se o nome de nanoregiões polares (NRP), devido a uma aparente ordem na distribuição dos octaedros B' e B'' .

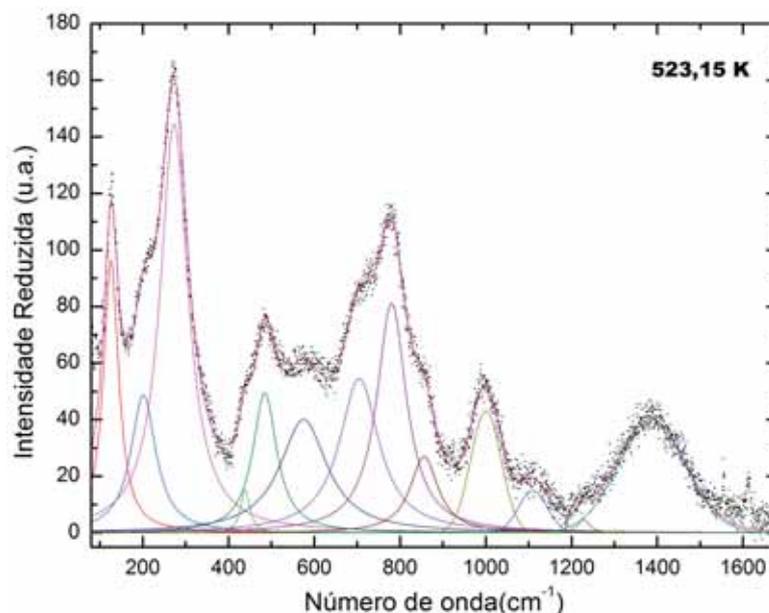


Figura 59: Espectro Raman com caráter de primeira ordem para a fase paraelétrica do PFN

Pela associação com resultados prévios obtidos em perovskitas tipo $PbB'_xB''_{1-x}O_3$ (82, 86, 126, 128), pode-se inferir uma classificação de modos vibracionais do PFN.

Como observado na Figura 60, o espectro Raman à temperatura ambiente do PFN possui 10 modos vibracionais e o espectro de absorção possui 5 modos. Os modos de 105 e de 130 cm^{-1} (129) são relacionados ao estiramento $Pb - BO_6$ (126, 130). Os modos Raman de 204 e 257 cm^{-1} são modos de estiramento $Nb - O$ e $Fe - O$, respectivamente. Como os íons de Nb têm massa maior que os íons de Fe , a frequência de vibração do nióbio é menor (82). O modo Raman de 293 cm^{-1} pode surgir devido ao modo de 330 cm^{-1} , F_{2u} na fase cúbica, relacionado a libração do octaedro BO_6 (128). O modo Raman de 432 cm^{-1} , que também é infravermelho, surge pelo dobramento assimétrico $O - B - O$ (128). O modo Raman em 476 cm^{-1} é classificado como respiração assimétrica BO_6 (130) e o modo de 558 cm^{-1} como dobramento simétrico $O - B - O$ (128). O modo infravermelho em 603 cm^{-1} é atribuído, por Husson (126), ao estiramento $B - O$ e sua grande largura foi relacionada a diferentes comprimentos das ligações $B - O$, inerentes à família de perovskitas à base de Pb. Os dois últimos modos Raman mais intensos em 697 cm^{-1} (ombro em 700 cm^{-1} no infravermelho) e 786 cm^{-1} foram relacionados as vibrações de respiração dos octaedros de FeO_6 e NbO_6 , respectivamente, que não acoplam devido sua origem química (82). O último modo, que é Raman ativo em 863 cm^{-1} não foi observado para outros compostos da mesma família, porém foi observado também no espectro Raman do cristal de PFN por Garcia-Flores et al. (86) e sua origem é atribuída

pelo autor, como de uma possível natureza magnética indireta devido a presença dos cátions de Fe^{3+} .

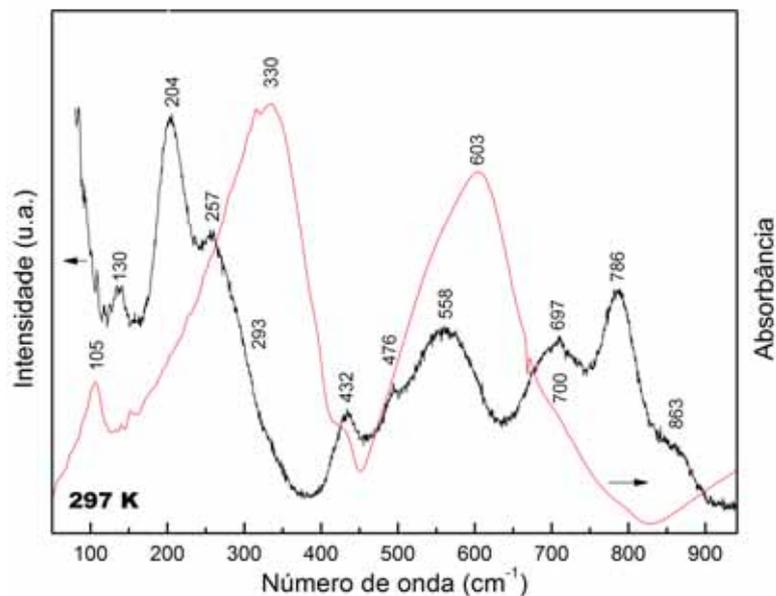


Figura 60: Espectro Raman e de absorção no infravermelho do PFN à temperatura ambiente.

Os modos Raman acima de 920 cm^{-1} que podem ser visualizados na Figura 57 e 59 são bandas devido a sobretons e combinações (131). Possivelmente a banda de 1120 , 1225 e 1379 cm^{-1} deve-se a duplicação da energia do modo de 558 cm^{-1} (Raman), 603 cm^{-1} (infravermelho) e 697 cm^{-1} (Raman).

3.3 Espectro vibracional variando a temperatura

Os espectros de baixa temperatura, na Figura 61, mostram o surgimento de um modo em 700 cm^{-1} como um ombro no modo de 620 cm^{-1} e um modo de alta frequência em 800 cm^{-1} . É perceptível que no intervalo de 100 a 373 K , as mudanças nos espectros de absorção são extremamente sutis, principalmente na região do infravermelho distante.

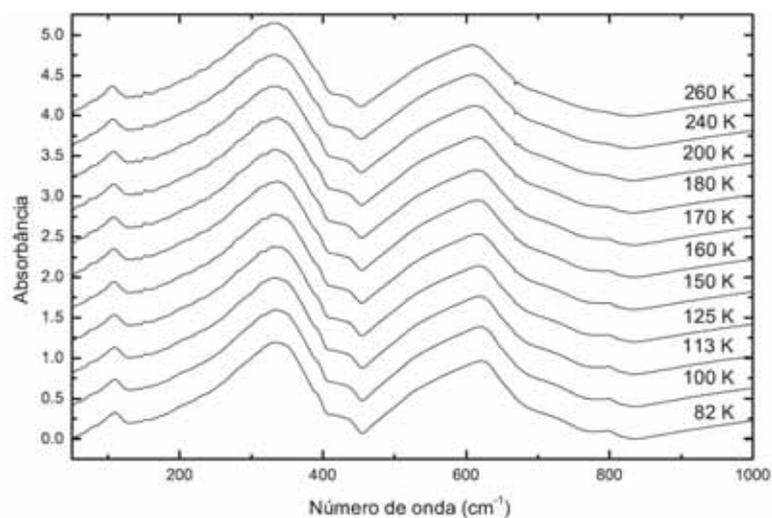


Figura 61: Gráficos de absorção no infravermelho do PFN em função da temperatura.

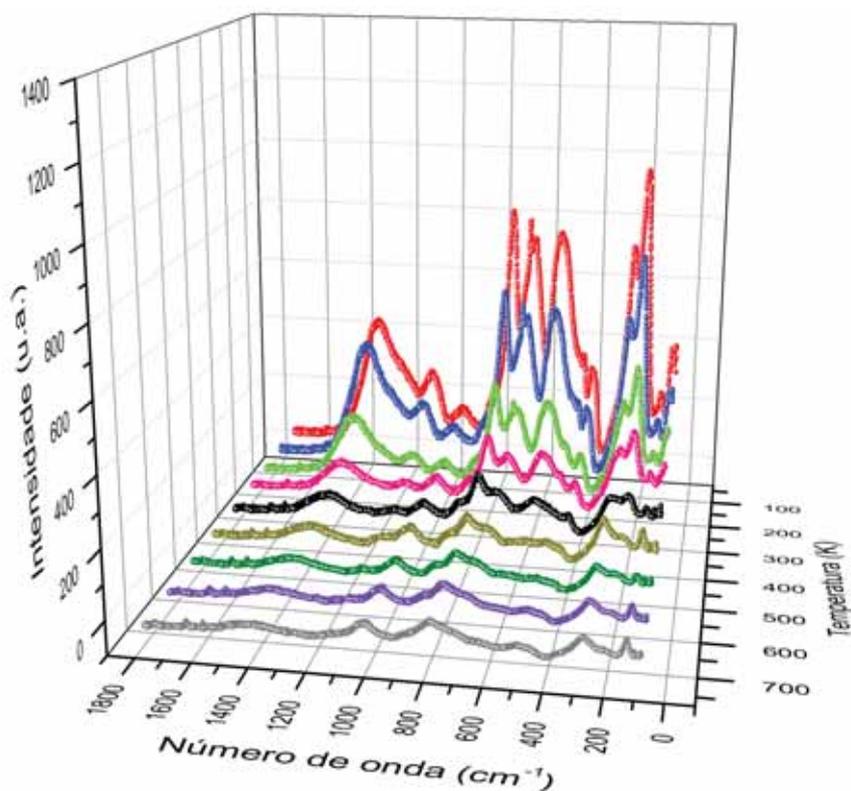


Figura 62: Espectros Raman do PFN entre 11 e 700 K, corrigidos pelo fator térmico populacional de Boltzmann.

No gráfico da Figura 62 observa-se que a intensidade dos espectros Raman apresenta uma forte dependência com a temperatura. Assim, o espalhamento Raman mostrou ser uma técnica muito poderosa para a observação das possíveis transições de fase na perovskita de niobato de chumbo e ferro. Algumas mudanças nos espectro são facilmente visíveis, como, por exemplo, na Figura 63 da região de mais baixa frequência (REG1),

compreendida entre 150 e 350 cm^{-1} , mostra a inversão da relação de intensidade entre os modos de ~ 200 e $\sim 275\text{ cm}^{-1}$ que ocorre por volta de 400 K , ou seja, na transição da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica. Na segunda região com caráter de espalhamento de primeira ordem (REG2), que pode ser visualizada na Figura 64, que é compreendida entre 400 e 900 cm^{-1} , um novo modo surge por volta de 465 cm^{-1} (marcado com uma seta), em temperaturas abaixo de 165 K , relacionando-se à transição do estado paramagnético para o estado antiferromagnético (Temperatura de Néel). Esse novo modo pode ter surgido pela divisão do modo de $\sim 480\text{ cm}^{-1}$, sendo um forte indício do acoplamento spin-fônon neste material, devido o aparecimento deste novo modo Raman são ser acompanhado de uma transição estrutural (apenas de uma transição entre estados magnéticos).

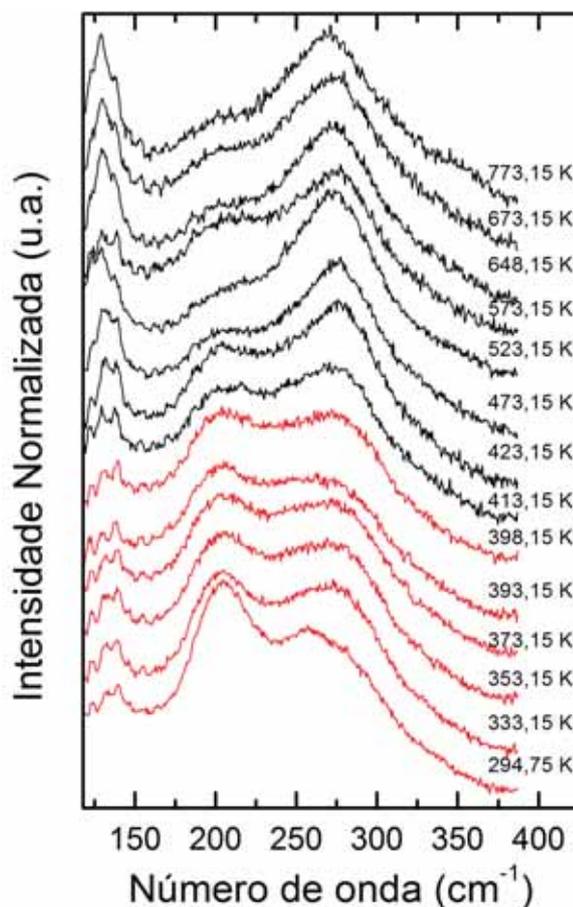


Figura 63: Espectros Raman da REG1 em função da temperatura.

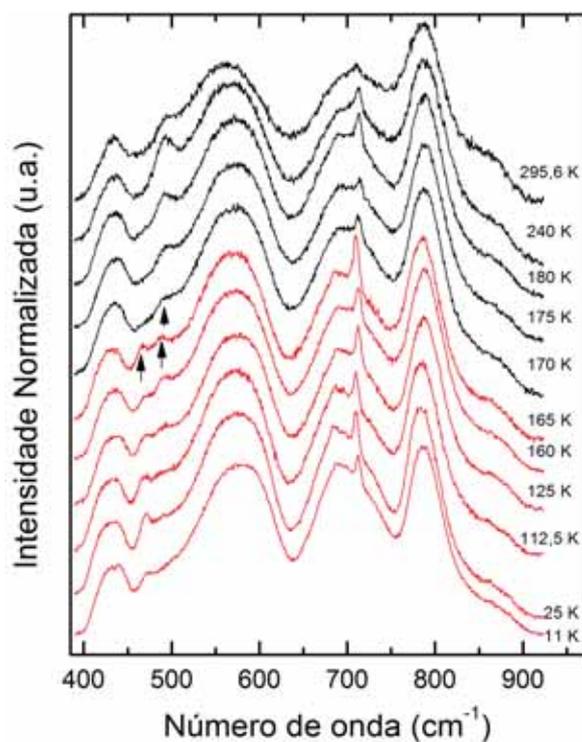


Figura 64: Espectros Raman da REG2 em função da temperatura.

No intuito de ter um melhor entendimento sobre o comportamento dos fônons desta perovskita no intervalo de temperatura entre 11 e 770 K, fez-se o ajuste de todos os espectros Raman e graficou-se os parâmetros ajustáveis em função de temperatura.

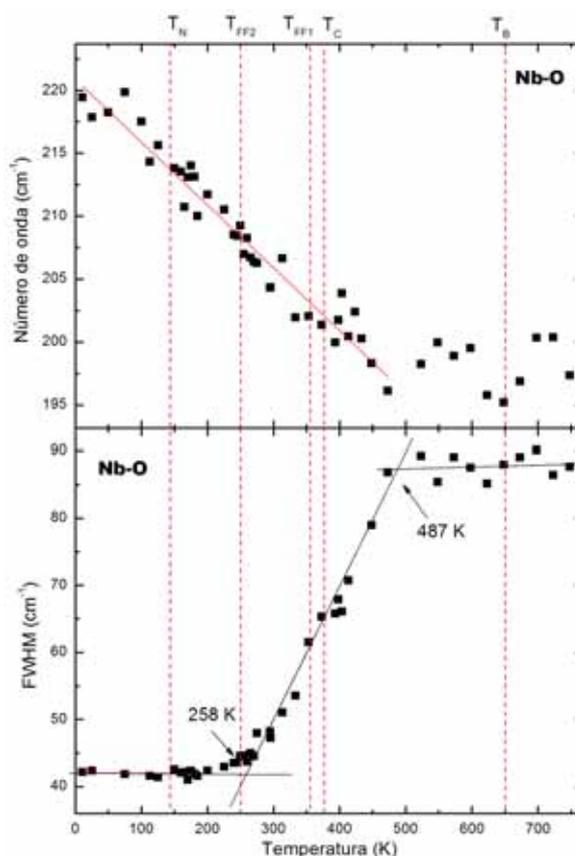


Figura 65: Ajuste do número de onda e da largura a meia altura do modo de 220 cm^{-1} (11 K) em função temperatura.

A Figura 65 representa o número de onda e a largura da banda a meia altura do modo de estiramento do Nb. Percebe-se que o número de onda desta vibração diminui de 220 para 195 cm^{-1} com o aumento da temperatura. A diminuição da frequência deste modo está relacionada com a posição do íon de Nb no centro do octaedro, pois, apenas o íon de nióbio participa da vibração. Desta forma, pode-se inferir que no resfriamento, em torno de 500 K (T^*) o Nb começa a sair efetivamente do centro do octaedro, dando desta forma, condições para o PFN adquirir regiões polares estáticas, pelo menos localmente, o que reforça a ideia de caráter relaxor deste cerâmico. Em 510 K já foi reportado em filmes de PFN o aparecimento da nanoregiões polares (NRP) estáticas correlacionadas ao parâmetro de rede c (fora do plano) (132) - ver Figura 66. Medidas de condutividade elétrica registraram que essa amostra possui um comportamento PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity), com o ponto de máximo da resistividade em 500 K , como visto na Figura 67.

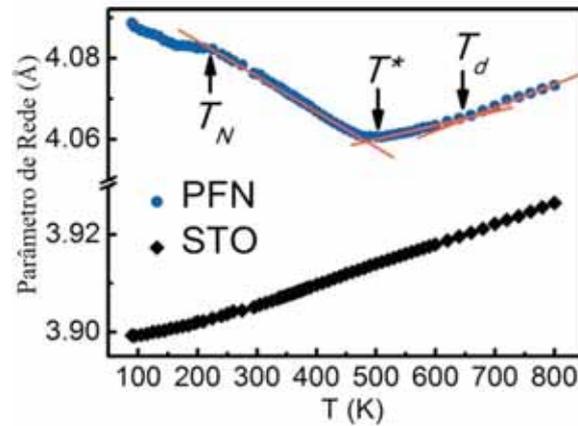


Figura 66: Evolução com a temperatura do parâmetro de rede fora do plano para o filme de PFN. Também é mostrado que o substrato de $SrTiO_3$ (STO) não apresenta anomalia nessa região de temperatura. T^* representa a temperatura condensação dos movimentos dipolares nas NRP (T_m). Figura extraída de referência (132)

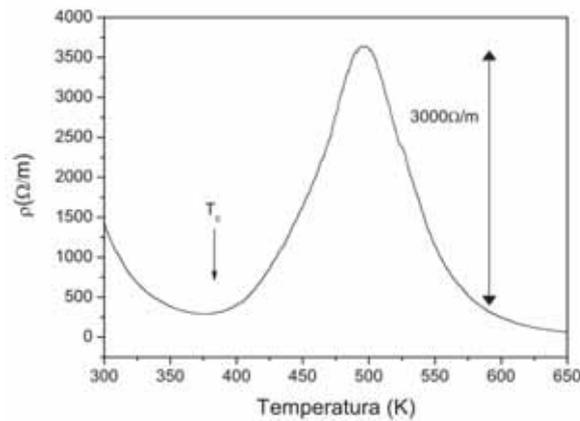


Figura 67: Resistividade do PFN em função da temperatura. Figura extraída da referência (111).

No gráfico de largura de banda do modo de estiramento do Nb (Figura 65), é observado que no aquecimento esta banda possui comportamento independente da temperatura até por volta de 258 K, logo após essa temperatura o modo tende a alargar-se até por volta de T^* , onde obtém novamente uma independência com a temperatura. Como já fora citado anteriormente, em 1962, Bokov (18) propôs uma transição entre fases ferroelétricas (T_{FF2}), em 261 K, pela observação de um máximo na tangente de perda dielétrica. Essa transição foi observada também por Fraygola (111), na mesma cerâmica, por uma anomalia na velocidade longitudinal em medidas anelásticas com ultra-som, como mostrada na Figura 68, sendo tratada pela autora ((111, p. 106)) como uma possível transição de uma fase com simetria romboédrica para uma com simetria monoclinica.

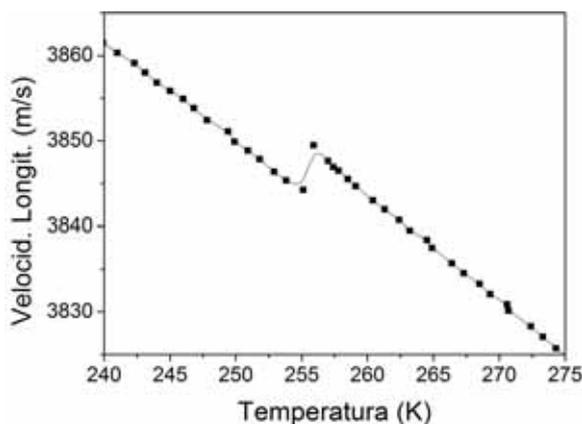


Figura 68: Velocidade longitudinal em função da temperatura para o PFN na região da transição entre fases ferroelétricas T_{FF2} . Figura extraída da referência (111).

Mais um indício da transição em 250 K pode ser observado na dependência da frequência do modo de estiramento simétrico do octaedro NbO_6 com a temperatura, na Figura 69. Esse modo apresenta um aumento da frequência em consequência da diminuição do volume do bulk, resultado que foi comprovado pelas medidas de Singh (118) e pode ser observado na Figura 53. A partir de 250 K a frequência desse modo estabiliza-se até 11 K.

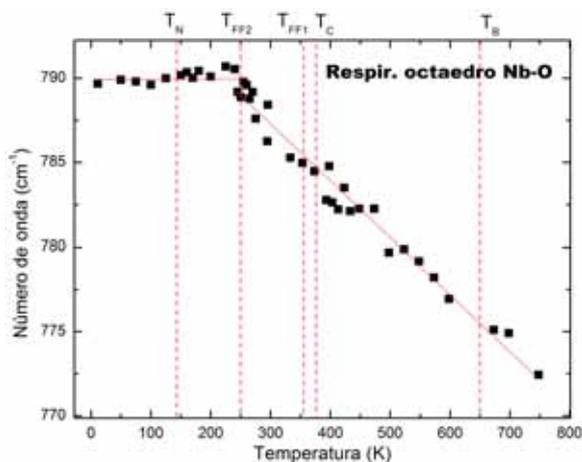


Figura 69: Número de onda em função da temperatura para o modo de estiramento simétrico do octaedro de NbO_6 .

A Figura 70 indica que o modo estiramento simétrico do octaedro de FeO_6 tem comportamento similar ao modo de estiramento do octaedro de NbO_6 para temperaturas acima de 500 K (T^*). Porém, em temperaturas abaixo de T^* o estresse da vibração é aliviado e a frequência da vibração passa a diminuir com a diminuição da temperatura, o que se leva a inferir que a diminuição do volume da amostra está mais correlacionada aos octaedros de NbO_6 do que os de FeO_6 . No entanto, como não há registro literário

de transição volumétrica abrupta em T^* , a vibração de respiração do octaedro FeO_6 é suscetível às mudanças na dinâmica das nanoregiões, que ocorrem em T^* , fato que expõe a participação do íon de Fe na formação da ordem ferroelétrica da cerâmica de PFN.

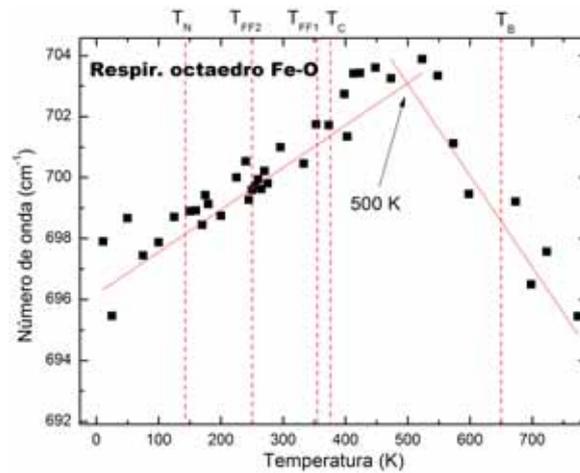


Figura 70: Número de onda em função da temperatura para o modo de estiramento simétrico do octaedro de FeO_6

Como é observado na Figura 71, esta vibração, que é atribuída ao estiramento da ligação $Fe - O$ não sofre alteração em T_m . Em contrapartida, o modo de mais alta frequência da REG1, que possivelmente é originário do desdobramento do modo do ferro, mas que fora classificado como a libração do octaedro BO_6 (128), é sensível à transição da fase paramagnética para a antiferromagnética. Em temperaturas acima de 160 K (T_N) o modo diminui a frequência drasticamente em cerca de 20 cm^{-1} até $\sim 180 \text{ K}$, onde muda o coeficiente de linearidade de sua dependência com a temperatura. Foram utilizadas medidas anelásticas nesta mesma região de transição de ordem magnética por Fraygola (111), podendo ser observadas na Figura 72, o que se descobriu que a natureza do efeito magneto-elétrico do PFN é mediada via strain, ou seja, é um acoplamento indireto via contribuições elásticas, em vez de um acoplamento direto entre as ordens magnéticas e elétricas.

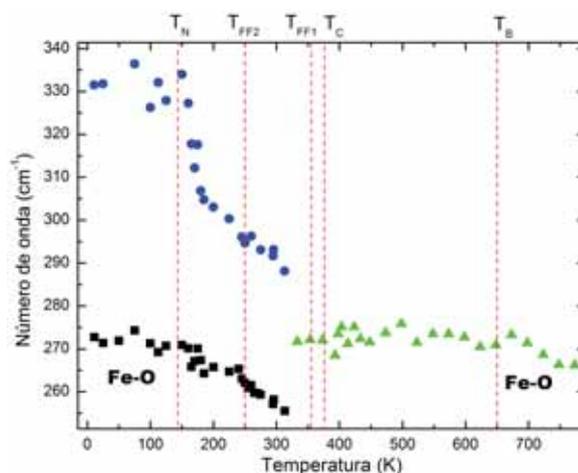


Figura 71: Número de onda em função da temperatura para os modo de estiramento $Fe - O$

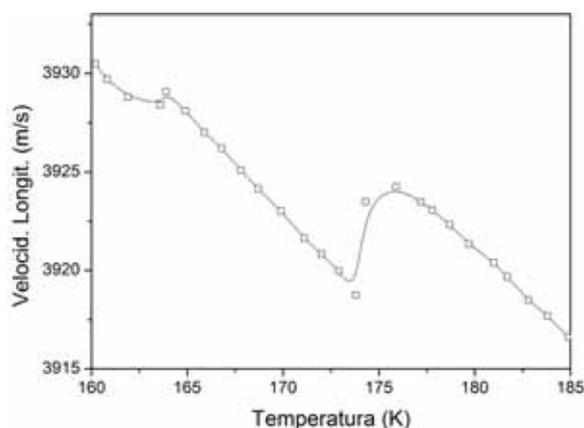


Figura 72: Velocidade longitudinal em função da temperatura para o PFN na região da transição entre a fase paramagnética e a antiferromagnética. Figura extraída da referência (111).

Como o ajuste com o modo de $\sim 290 \text{ cm}^{-1}$ não foi mais possível a partir de 333,15 K (ver Figura 71), pois, o ajuste não comportava mais tal modo divergindo para valores absurdos com a presença deste, decidiu-se continuar a deconvolução para alta temperatura com apenas um modo em $\sim 271 \text{ cm}^{-1}$. Assim, o desdobramento do modo de estiramento do ferro foi o único indício da transição entre a fases ferroelétricas tetragonal e monoclinica (T_{FF1}) encontrado neste trabalho.

Na Figura 73 observa-se que em 165 K (T_N) surge um modo em torno de 465 cm^{-1} (o surgimento do modo pode ser observado na Figura 64) e que à temperatura ambiente há uma descontinuidade no modo vibracional, porém, essa segunda anomalia em alta temperatura ($\approx 300 \text{ K}$) não é relacionada a nenhuma transição reportada na literatura.

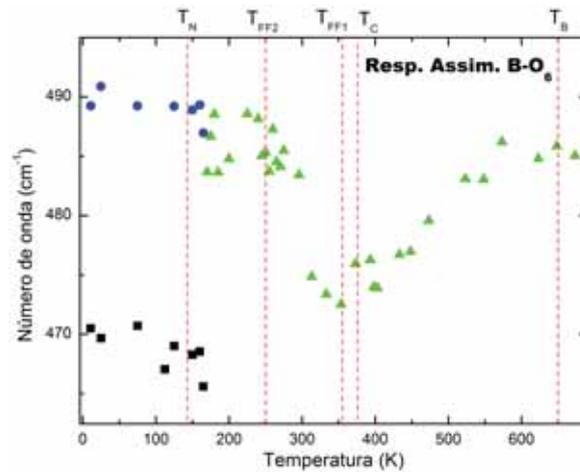


Figura 73: Número de onda em função da temperatura para os modo de estiramento assimétrico BO_6

A frequência do modo de dobramento simétrico $B-O-B$, visto na Figura 74 decresce com a diminuição da temperatura até 400 K. Para temperaturas mais baixas, esse modo torna-se constante até a temperatura ambiente, onde se inicia uma segunda descontinuidade no comportamento da vibração do modo, formando um segundo patamar que perdura até 10 K. Na largura de banda deste modo, além do mais, observa-se uma anomalia por volta de T_N . E a dependência da frequência com a temperatura deste modo foi o único indício de transição da fase paraelétrica para a fase ferroelétrica. Há, no entanto, uma discrepância de aproximadamente 50 K em relação a temperatura de Curie (T_C) observada por Fraygola (111) em 352 K, com medidas anelásticas, como observado na Figura 75, porém, utilizando-se de medidas de caracterização dielétrica a mesma autora encontrou valores de T_C entre 381,7 K e 386,6 K, o que se aproximam mais dos resultados obtidos neste trabalho (Ver máximo da constante dielétrica nas Figuras 55 e 56).

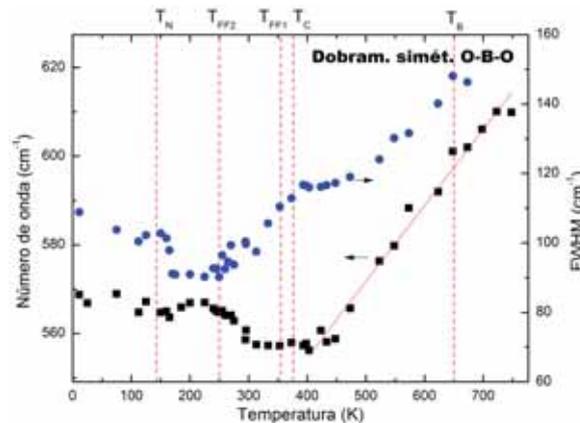


Figura 74: Número de onda e largura a meia altura em função da temperatura para os modo de dobramento simétrico $B-O-B$

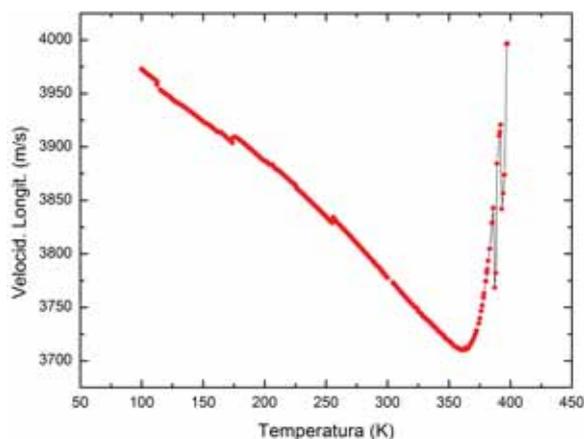


Figura 75: Velocidade longitudinal em função da temperatura para o PFN em toda a região medida. Figura extraída da referência (111).

Desta forma, o modelo de nanoregiões geradas em relaxores de estrutura desordenada é consistente para a explicação do caráter de primeira ordem dos espectros Raman na fase paraelétrica do PFN. Além disso, a espectroscopia Raman mostrou-se bastante eficaz na observação das diferentes transições de fases sofridas por este material, sendo observadas praticamente todas as transições reportadas na literatura para este composto. É importante também destacar a eficiência da técnica de espalhamento em permitir a observação da sensibilidade da vibração de estiramento simétrico Fe-O à dinâmica de formação das nanoregiões polares ($T^* = 500$ K), o que se esperava ser função exclusiva do íon de Nb^{5+} .

Devido o processo de transmissão ser dependente de múltiplas reflexões internas nas pastilhas de PFN, não foi possível a deconvolução do espectro no infravermelho. Porém, qualitativamente, não houve indícios claros de transições de fase utilizando esta técnica.

4 *Perovskitas 6H: Ba₃B²⁺Sb₂⁵⁺O₉* (*B = Mg, Ca e Sr*)

Apresenta-se neste capítulo as investigações acerca dos espectros de fônons das perovskitas 6H Ba₃B²⁺Sb₂⁵⁺O₉ (B = Mg, Ca e Sr) dependentes da temperatura obtidos por espectroscopias Raman e infravermelho, além da classificação destes fônons a partir de técnicas computacionais clássicas e quânticas.

4.1 Estruturas cristalinas e teoria de grupos

Como discutido anteriormente, as perovskitas 6H investigadas neste trabalho cristalizam-se em estruturas cujos grupos espaciais têm simetria hexagonal ($P6_3/mmc(D_{6h}^4)$), monoclinica ($C2/c(C_{2h}^6)$) e triclinica ($P\bar{1}(C_i^1)$), como mostra a Figura 76. Esta diversidade estrutural deve-se ao efeito do tamanho do raio iônico (Å) do metal alcalino terroso $0,72(\text{Mg}) < 1(\text{Ca}) < 1,18(\text{Sr})$ no sítio octaédrico, gerando pressões nas ligações (104), que são aliviadas por mecanismos transição displaciva como rotação dos octaedros (tilts) ou somente pela reorganização estrutural devido a efeitos externos, como a temperatura (101). Para uma melhor compreensão dos fônons observados fez-se inicialmente, uma análise das simetrias dos fônons a partir da teoria de grupos para os compostos desta família.

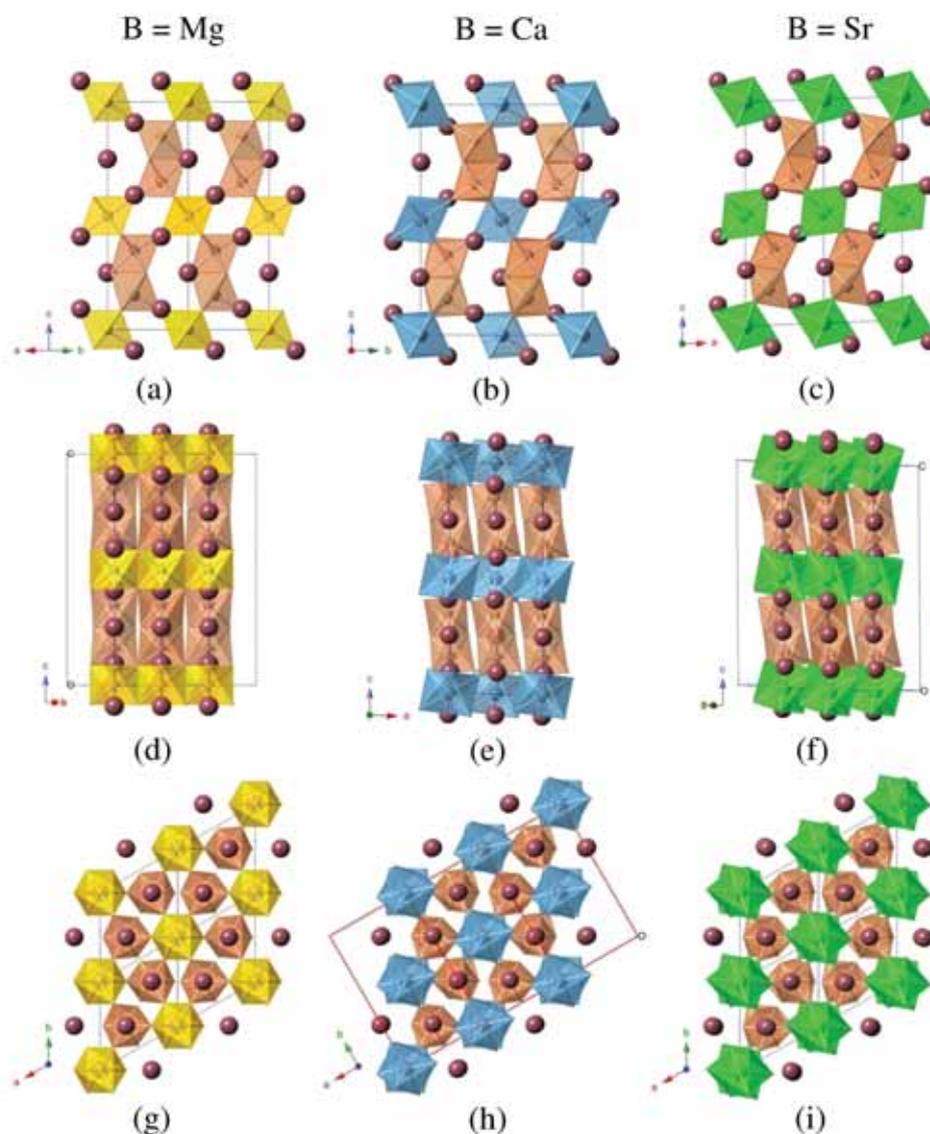


Figura 76: Estruturas Cristalinas das perovskitas $Ba_3B^{2+}Sb_2^{5+}O_9$ com $B = Mg$ (6), Ca e Sr(104), em projeções equivalentes, mostrando a redução da simetria da célula unitária a partir das rotações dos octaedros. Os dímeros de octaedros SbO_6 são marrons, os octaedros de Mg, Ca e Sr são amarelos, azuis e verdes, respectivamente e os átomos de Ba são representados por esferas roxas.

Em seu trabalho, Ling et al. (101) propuseram, baseados em refinamento Rietveld, que as perovskitas $Ba_3B^{2+}Sb_2^{5+}O_9$ sofrem transições de segunda ordem diretas entre as fases triclinica ($P\bar{1}$), monoclinica ($C2/c$) e hexagonal ($P6_3/mmc$). Utilizando medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), eles observaram que as perovskitas 6H apresentam transições endotérmicas. Para o $Ba_3SrSb_2O_9$ (BSS) notou-se que o pico em $409 \pm 12K$, como mostrado na Figura 77, corresponde à transição triclinica-monoclinica, também observada pela descontinuidade no gráfico de variação do ângulo β , construído

a partir do refinamento Rietveld dos dados de raios X, como mostrado na Figura 78. Por analogia, o pico em $T \sim 240\text{K}$ foi descrito como a mesma transição do $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ (BCS). E por fim, o pico em $T \sim 140\text{K}$ foi relacionado à transição da fase hexagonal para a monoclinica para o $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ (BMS). Porém, os autores não deixaram claro como tais correlações foram feitas.

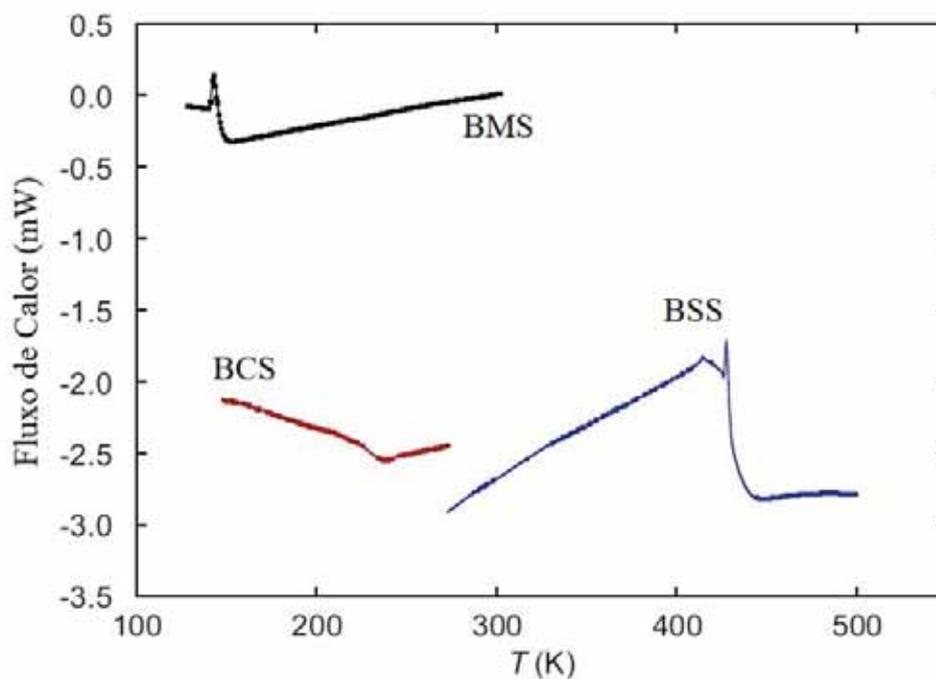


Figura 77: Curvas de DSC obtidas no aquecimento para o BMS, BCS e BSS, mostrando transições endotérmicas da fase monoclinica para a hexagonal (BMS) e da fase triclinica para a monoclinica (BCS e BSS). Dados extraídos da referência (101).

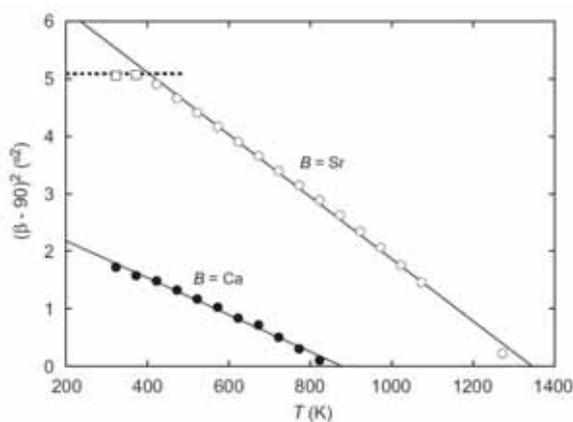
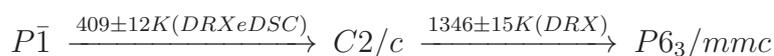
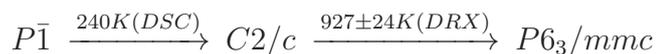


Figura 78: Variação do ângulo monoclinico β , obtido por refinamento Rietveld dos dados de raios X, para o BCS e BSS. As barras de erro são menores que os símbolos. Gráfico extraído da referência (101).

Além das transições já discutidas, no mesmo trabalho (101) foram propostas outras

transições, sendo todas resumidas no esquema que segue:



4.1.0.1 Estrutura cristalina do BMS e análise da teoria de grupos

Segundo os dados de difração de raios X e nêutrons em pó (6), o BMS é o composto de maior simetria desta família, representando a estrutura prototípica de alta temperatura. À temperatura ambiente o BMS cristaliza-se em uma rede hexagonal pertencente ao grupo espacial ($P6_3/mmc(D_{6h}^4)$) e grupo fator isomórfico com o grupo pontual $6/mmm(D_{6h})$, com 2 fórmulas ($Z = 2$) por célula unitária, cujas coordenadas fracionárias da base estrutural são dadas na Tabela 4. Esta estrutura é mostrada na Figura 76, que é composta de octaedros que compartilham as faces mais octaedros que compartilham os vértices, como representada nas Figuras 76(a,d,g).

Tabela 4: Parâmetros estruturais da perovskita $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ à temperatura ambiente.

Parâmetros de rede				
a (Å)	5,8441(2)			
c (Å)	14,4089(6)			
γ (°)	120			
Íon	Sítio	Coordenadas		
		x	y	z
Ba1	$2b$	0	0	1/4
Ba2	$4f$	1/3	2/3	0,90892(23)
Mg	$2a$	0	0	0
Sb	$4f$	1/3	2/3	0,15072(20)
O1	$6h$	0,48075(24)	0,96150(5)	1/4
O2	$12k$	0,16948(23)	0,33896(23)	0,41614(12)

Como o BMS possui 2 fórmulas por célula unitária e cada fórmula possui 15 átomos, na fase hexagonal ele apresenta 90 fônons no centro da zona de Brillouin ($k \simeq 0$), os quais são distribuídos de acordo com as simetrias dos sítios ocupados pelos átomos da base. Assim, a distribuição dos modos normais de vibração deste composto a temperatura ambiente em termos das representações irredutíveis do grupo fator ($6/mmm(D_{6h})$) pode ser calculada pelo método do grupo fator (133). A distribuição é mostrada na Tabela 5. A classificação entre modos ativos no Raman e infravermelho, acústicos e silenciosos foi feita com base nas regras de seleção do grupo fator ($6/mmm(D_{6h})$). Assim, a partir da Tabela 5, observamos que à temperatura ambiente são esperados para o BMS, na fase hexagonal, 19 modos ativos no Raman ($5A_{1g} \oplus 6E_{1g} \oplus 8E_{2g}$) e 14 modos ativos no infravermelho ($6A_{2u} \oplus 8E_{1u}$). É importante salientar que, como o grupo fator ($6/mmm(D_{6h})$) possui centro de inversão, os modos óticos ativos são mutuamente excludentes, ou seja, os modos Raman (g) e infravermelho (u) ocorrem em números de onda distintos.

Tabela 5: Distribuição dos modos normais de vibração para a perovskita $Ba_3MgSb_2O_9$

Íon	Sítio	Simetria	Contribuições das representações irredutíveis
Ba1	2b	D_{3h}	$A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}$
Ba2	4f	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g} \oplus E_{2u}$
Mg	2a	D_{3d}	$A_{2u} \oplus B_{2u} \oplus E_{1u} \oplus E_{2u}$
Sb	4f	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g} \oplus E_{2u}$
O1	6a	C_{2v}	$A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus E_{1g} \oplus 2E_{1u}$ $\oplus 2E_{2g} \oplus E_{2u}$
O2	12k	C_s	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus$ $3E_{1g} \oplus 3E_{1u} \oplus 3E_{2g} \oplus 3E_{2u}$
		Total	$5A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus 2A_{2g} \oplus 7A_{2u} \oplus 6B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 6B_{2u} \oplus$ $6E_{1g} \oplus 9E_{1u} \oplus 8E_{2g} \oplus 7E_{2u}$
		Acústicos	$A_{2u} \oplus E_{1u}$
		Raman	$5A_{1g} \oplus 6E_{1g} \oplus 8E_{2g}$
		Infravermelho	$6A_{2u} \oplus 8E_{1u}$
		Silenciosos	$A_{1u} \oplus 2A_{2g} \oplus 6B_{1g} \oplus 2B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 6B_{2u} \oplus 7E_{2u}$

Com base na intensidade da ligação eletrostática (s), definida pelas regras de Pauling e Baur (134), a qual é a razão entre a carga do cátion e sua coordenação na molécula ou arranjo iônico, observo-se que as ligações Sb-O ($s = +5/6$) são mais fortes que as ligações Mg-O ($s = +2/6$). Além disso o orbital d completamente preenchido do Sb^{5+} gera uma

contribuição covalente forte à ligação Sb-O, inibindo a formação de ligações do tipo π e inibindo ligações Sb-O-Sb com ângulo de 180° (135). Assim, pode-se considerar a célula unitária das estruturas 6H como formado de dímeros Sb_2O_9 e os demais íons, podendo o primeiro ser tratado como um grupo molecular isolado dentro da célula.

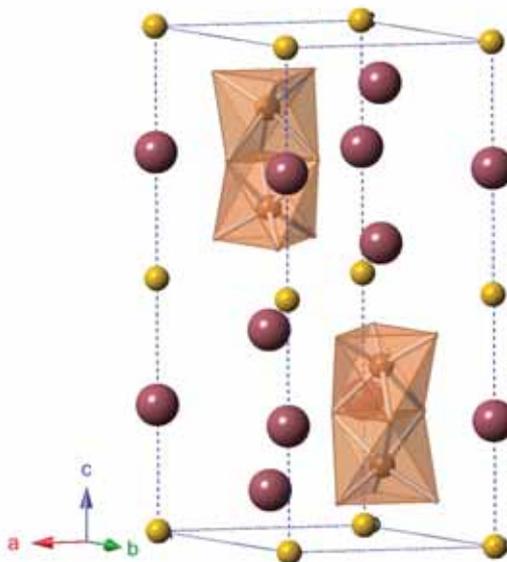


Figura 79: Célula unitária do $Ba_3MgSb_2O_9$ considerando o dímero Sb_2O_9 como um arranjo iônico isolado com esferas amarelas representando os íons de Mg, roxas - íons de Ba, marrons - íons de Sb e o vértice de cada polígono representando um íon de oxigênio

Assim, pode-se atribuir todos os modos internos da célula unitária do BMS ao dímero Sb_2O_9 , considerando que os íons de metais alcalinos terrosos só contribuem com fônons de natureza translacional (modos externos) por não possuírem grau de liberdade rotacional. Desta forma, o método de análise do grupo do sítio molecular (133) é utilizado para discutir os modos vibracionais do BMS com base nos modos de vibração do dímero. Para tanto, precisa-se determinar a simetria do dímero, que é $\bar{6}m2(D_{3h})$ e sua distribuição de modos com base nessa simetria. Os detalhes desse procedimento é mostrado no Apêndice A. Portanto, buscou-se determinar como a simetria $\bar{6}m2(D_{3h})$ do dímero é influenciada pelo sítio que ocupa na estrutura e, conseqüentemente, como estão correlacionados aos modos do BMS.

Como observado na Figura 79 a célula unitária do BMS, na fase $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$, possui dois dímeros $(Sb_2O_9)^{8-}$ por célula unitária. Assim, estes dímeros podem ocupar somente sítios de multiplicidade dois. Segundo a Tabela 27A da referência (133) os únicos dois sítios que possuem tal multiplicidade têm simetria $\bar{6}m2(D'_{3h})$ e $\bar{3}m(D_{3d})$. Porém o grupo molecular $(Sb_2O_9)^{8-}$ não possui centro de inversão (i) o que o impossibilita

ocupar os sítios D_{3d} , devido a regra fundamental da molécula só poder habitar sítios que sejam subgrupos do grupo pontual molecular (133). Desta forma, os dois ocupam sítios de simetria $\bar{6}m2(D'_{3h})$ que, coincidentemente, têm a mesma simetria do grupo molecular livre. De posse destes dados pôde-se, então, classificar os fônons da fase hexagonal do BMS entre modos acústicos, internos e externos (subdivididos em translacionais e libracionais) com o auxílio da Tabela de correlação 27D da referência (133), como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6: Tabela de correlação para o BMS. Os graus de liberdade translacionais (trans) e rotacionais (rot) tornam-se modos translacionais (T) e libracionais (L) da rede cristalina.

Espécies Iônicas	Simetria do Íon livre	Simetria do sítio	Simetria da célula unitária	Modos de vibração
$Ba1^{2+}$	-	D'_{3h}	D_{6h}	
$Ba2^{2+}$	-	C^d_{3v}		
Mg^{2+}	-	D_{3d}		
$(Sb_2O_9)^{8-}$	D_{3h}	D'_{3h}		
	$(\nu_1 - \nu_4)4A'_1 \rightarrow$	A'_1	$5A_{1g}$	$(T, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$
	$(\nu_5)A''_1 \rightarrow$	A''_1	A_{1u}	(ν_{17})
	$(rot, \nu_6)2A'_2 \rightarrow$	A'_2	$2A_{2g}$	(L, ν_{18})
	$(trans, \nu_7 - \nu_9)4A''_2 \rightarrow$	A''_2	$7A_{2u}$	$(3T, \nu_5, \nu_6, \nu_7, ac)$
	$(trans, \nu_{10} - \nu_{14})6E' \rightarrow$	E'	$6B_{1g}$	$(3T, \nu_5, \nu_6, \nu_7)$
	$(rot, \nu_{15} - \nu_{18})5E'' \rightarrow$	E''	$2B_{1u}$	(L, ν_{18})
			B_{2g}	(ν_{17})
			$6B_{2u}$	$(2T, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)$
			$6E_{1g}$	$(T, L, \nu_{13}, \nu_{14}, \nu_{15}, \nu_{16})$
			$9E_{1u}$	$(3T, \nu_8, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}, ac)$
			$8E_{2g}$	$(3T, \nu_8, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12})$
			$7E_{2u}$	$(2T, L, \nu_{13}, \nu_{14}, \nu_{15}, \nu_{16})$

Como o grupamento Sb_2O_9 ocupa sítios de simetria $\bar{6}m2(D_{3h})$ na célula unitária de grupo espacial ($P6_3/mmc(D_{6h}^4)$), suas vibrações normais não serão perturbadas pelo campo cristalino estático. Porém, cada modo irá se dividir em vibrações com simetria "u" e "g" devido à correlação de acoplamento (efeito do campo cristalino dinâmico), como mostra a Tabela 6. Pelas regras de seleção do grupo $\bar{6}m2(D_{3h})$, observa-se que os modos puramente Raman ativos têm representação A'_1 e E'' e no sítio cristalino do grupo fator

$6/mmm$ (D_{6h}) estas vibrações irão gerar fônons também Raman ativos com representações A_{1g} e E_{1g} , sendo o primeiro modo proveniente da representação totalmente simétrica do grupo molecular e o segundo da representação bidimensional E'' . A vibração A_2'' é a única puramente ativa ao infravermelho do dímero $Sb_2O_9^{8-}$ e dentro do cristal este modo irá gerar fônons opticamente ativos com representação A_{2u} (infravermelho). Os modos E' são os únicos ativos no Raman e no infravermelho. No sítio cristalino do grupo espacial $P6_3/mmc$ (D_{6h}^4) essas vibrações dividem-se em fônons ativos ao Raman do tipo E_{2g} e ao infravermelho do tipo E_{1u} . Portanto, os modos vibracionais internos, externos e acústicos, classificam-se da seguinte maneira:

1. Modos internos: $4A_{1g}(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4) \oplus A_{1u}(\nu_{17}) \oplus A_{2g}(\nu_{18}) \oplus 3A_{2u}(\nu_5, \nu_6, \nu_7) \oplus 3B_{1g}(\nu_5, \nu_6, \nu_7) \oplus B_{1u}(\nu_{18}) \oplus B_{2g}(\nu_{17}) \oplus 4B_{2u}(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4) \oplus 4E_{1g}(\nu_{13}, \nu_{14}, \nu_{15}, \nu_{16}) \oplus 5E_{1u}(\nu_8, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}) \oplus 5E_{2g}(\nu_8, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}) \oplus 4E_{2u}(\nu_{13}, \nu_{14}, \nu_{15}, \nu_{16})$
2. Modos externos:
 - (a) Translacionais: $A_{1g} \oplus 3A_{2u} \oplus 3B_{1g} \oplus 2B_{2u} \oplus E_{1g} \oplus 3E_{1u} \oplus 3E_{2g} \oplus 2E_{2u}$
 - (b) Libracionais: $A_{2g} \oplus B_{1u} \oplus E_{1g} \oplus E_{2u}$
3. Modos acústicos: $A_{2u} \oplus E_{1u}$

4.1.0.2 Estrutura cristalina do BCS e análise da teoria de grupos

À temperatura ambiente o BCS cristaliza-se em uma fase monoclinica pertencente ao grupo espacial $C2/c$ (C_{2h}^6), com quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$) (104). Neste caso, o octaedro de CaO_6 é, significativamente, maior que o octaedro de SbO_6 . Esta discrepância é acomodada na estrutura por rotações das unidades octaedrais em torno dos eixos c e b , como representado na Figura 76 (ver Figuras (e) e (h)). O posicionamento dos átomos da base (104) estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7: Parâmetros estruturais da perovskita $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ à temperatura ambiente.

Parâmetros de rede				
a (Å)		5,99898(7)		
b (Å)		10,37797(19)		
c (Å)		14,8658(3)		
β (°)		91,384(2)		
		Coordenadas		
Íon	Sítio	x	y	z
Ba1	$4e$	0	-0,0031(3)	1/4
Ba2	$8f$	0,0096(2)	0,3325(3)	0,09298(7)
Ca	$4a$	0	0	0
Sb	$8f$	-0,0176(2)	0,3339(3)	0,845444(6)
O1	$4e$	0	0,5149(11)	1/4
O2	$8f$	0,2818(14)	0,2387(8)	0,2417(4)
O3	$8f$	0,0244(15)	0,8247(7)	0,0883(5)
O4	$8f$	0,2931(12)	0,0816(9)	0,0834(5)
O5	$8f$	0,7521(13)	0,0817(9)	0,0973(5)

Nesta fase o BCS apresenta 90 modos vibracionais, visto que tem 2 fórmulas na célula primitiva. A distribuição, em termos das representações irredutíveis do grupo fator $2/m$ (C_{2h}), é dada pela soma direta dos modos oriundos da simetria de cada sítio ocupado (análise do grupo do sítio nuclear (136)). Esta distribuição foi calculada com base na Tabela 5B da referência (133), a partir dos sítios ocupados pelos átomos da base (Ver Tabela 7) e é dada na Tabela 8. A classificação entre modos acústicos, ativos no Raman e infravermelho foi feita de acordo com as regras de seleção do grupo fator $2/m$ (C_{2h}).

Tabela 8: Distribuição dos modos normais de vibração para a perovskita 6H BCS

íon	Sítio	Simetria	Representações Irredutíveis
Ba1	4e	C_2	$A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$
Ba2	8f	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
Ca	4a	C_i	$3A_u \oplus 3B_u$
Sb	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	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
		Total	$20A_g \oplus 23A_u \oplus 22B_g \oplus 25B_u$
		Acústicos	$A_u \oplus 2B_u$
		Raman	$20A_g \oplus 22B_g$
		Infravermelho	$22A_u \oplus 23B_u$

Assim, à temperatura ambiente são previstos 42 modos ativos ao Raman ($20A_g \oplus 22B_g$) e 45 modos ativos ao infravermelho ($22A_u \oplus 23B_u$) para a fase monoclinica do BCS.

4.1.0.3 Estrutura cristalina do BSS e análise da teoria de grupos

Uma vez que o estrôncio possui o maior raio iônico ($1,18\text{\AA}$) dentre todos os alcalinos terrosos substituintes dos sítios B das perovskitas $\text{Ba}_3\text{B}^{2+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_9$, os octaedros de SrO_6 são ainda maiores que os de SbO_6 e a tensão nas ligações químicas causada por essa variação de tamanho são aliviadas pela rotação dos dímeros Sb_2O_9 sobre o eixo a da célula monoclinica (104) (Observe Figuras 76(b) e 76(c)). Como consequência dessa rotação há a perda do plano de reflexão perpendicular ao eixo c dos dímeros Sb_2O_9 . Desta forma, a simetria da célula unitária do BSS passa de monoclinica para triclinica pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}(C_i^1)$. Este fato foi confirmado pelo refinamento Rietveld da difração de raios X e nêutrons da estrutura do BSS utilizando um modelo triclinico ($P\bar{1}$) proposto por métodos *ab initio* e baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) (104). A disposição dos átomos da base na célula unitária do BSS é observada nas Figuras 76(c,f,i). Pode-se destacar que os íons de O^{2-} e Ba^{2+} da célula monoclinica do BCS, remanescentes de posições especiais com simetria maior que a operação de identidade, da célula do BMS, migram completamente para sítios de simetria C_1 na estrutura triclinica do BSS, como

observado na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros estruturais da perovskita $\text{Ba}_3\text{SrSb}_2\text{O}_9$ à temperatura ambiente.

Parâmetros de rede				
a (Å)		6,08467(15)		
b (Å)		6,08608(15)		
c (Å)		15,1934(3)		
α (°)		89,175(2)		
β (°)		88,485(2)		
γ (°)		119,7431(11)		

Íon	Sítio	Coordenadas		
		x	y	z
Ba1	$2i$	0,9851(17)	0,0034(18)	0,7502(7)
Ba2	$2i$	0,3469(15)	0,6798(17)	0,9008(6)
Ba3	$2i$	0,3194(15)	0,6562(14)	0,5962(5)
Sr1	$1a$	0	0	0
Sr2	$1b$	0	0	1/2
Sb1	$2i$	0,3089(13)	0,6474(14)	0,1562(5)
Sb2	$2i$	0,3616(14)	0,6910(14)	0,3422(5)
O1	$2i$	0,5313(13)	0,4866(13)	0,7518(6)
O2	$2i$	0,5176(14)	0,0477(13)	0,7644(5)
O3	$2i$	0,8774(14)	0,2159(15)	0,8982(5)
O4	$2i$	0,4256(13)	0,2380(14)	0,9308(5)
O5	$2i$	0,8926(14)	0,6939(14)	0,8898(6)
O6	$2i$	0,9526(12)	0,4688(13)	0,7325(5)
O7	$2i$	0,7512(13)	0,1069(14)	0,5942(5)
O8	$2i$	0,7823(15)	0,5850(14)	0,5730(6)
O9	$2i$	0,3062(13)	0,1462(14)	0,6116(5)

Como a célula unitária tem 2 fórmulas ($Z = 2$) de BSS, são previstos 90 modos vibracionais para o BSS a temperatura ambiente. A partir da ocupação de sítios dada na Tabela 9, pode-se fazer a distribuição dos modos vibracionais do BSS usando a Tabela 2B da referência (133). Tal distribuição é mostrada na Tabela 10, sendo que a classificação entre modos Raman, infravermelho e acústicos foi feita baseada na tabela de caracteres do grupo pontual $\bar{1}(C_i)$

Tabela 10: Distribuição dos modos normais de vibração para a perovskita 6H
 $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$

íon	Sítio	Simetria	Representações Irredutíveis
Ba1	2i	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
Ba2	2i	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
Ba3	2i	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
Sr1	1a	C_i	$3A_u$
Sr2	1b	C_i	$3A_u$
Sb1	2i	C_1	$3A_g \oplus 3A_u$
Sb2	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	$3A_g \oplus 3A_u$
Total			$42A_g \oplus 48A_u$
Acústicos			$3A_u$
Raman			$42A_g$
Infravermelho			$45A_u$

Observa-se então, que para a estrutura triclínica do BSS são previstos 42 modos normais de vibração ativos no espalhamento Raman ($42A_g$) e 45 no infravermelho ($45A_u$).

No intuito de destacar as sutis diferenças entre as estruturas hexagonal, monoclínica e triclínica, anteriormente citadas, do BMS, BCS e BSS, foram construídas as Tabelas 11 e 12, que mostram as distâncias das ligações entre íons e os ângulos entre algumas ligações.

Tabela 11: Distância das ligações do Ba coordenado a 12 oxigênios, ângulos entre os antimônios e os oxigênios de conexão (O1) e entre os antimônios (Sb), os oxigênios terminais (O2) e os metais alcalinos (M)

	Ba1-O(Å)	Ba2-O(Å)	Sb-O1-Sb($^{\circ}$)	Sb-O2-M($^{\circ}$)
Mg	2.9286(22)	2.9640(29)	87,5835	174,997
	2.9453(19)	2.9239(20)		174,998
		2.9242(20)		
Ca	2.7106(23)	2.6614(2)	84,4742	159,301
	2.9630(1)	2.8802(2)	90,4099	160,757
		2.9463(1)		171,985
		2.9514(17)		
		2.9546(26)		
Sr		2.9797(1)		
	2.6556(34)	2.7986(37)	86,2350	156,296
	2.6709(31)	2.8170(3)	86,9843	160,301
	2.8293(23)	2.8531(27)	85,7920	164,924
	2.9446(6)	2.8723(26)		161,507
	2.9824(28)	2.9867(9)		159,792
	2.9901(5)	2.6964(26)		153,232
	2.7807(38)			
	2.9048(28)			

Tabela 12: Comprimento das ligações metal-oxigênio, metal-metal e oxigênio-oxigênio para as perovskitas BMS, BCS e BSS

	M-O2(Å)	Sb-O1(Å)	Sb-O2(Å)	Sb-Sb(Å)	O1-O1(Å)	O2-O2(Å)
Mg	2,0985(20)	2,0671(27)	1,9179(28)	2,8611(41)	2,5846(42)	2,8724(42)
Ca	2,3757(2)	2,0429(17)	1,8133(1)	2,8644(3)	2,6269(1)	2,8275(2)
	2,2075(19)	2,1306(1)	1,9713(12)		2,4068(5)	2,8289(1)
	2,3303(19)	1,9933(17)	1,8855(14)			2,6851(7)
Sr	2,3750(28)	2,0497(27)	1,8937(25)	2,8539(8)	2,6279(6)	2,8652(3)
	2,3771(20)	2,0953(17)	1,9041(13)		2,6348(4)	2,8491(10)
	2,4495(29)	2,1444(28)	1,9663(21)		2,6409(28)	2,8626(31)
	2,3776(20)	2,0471(25)	1,9149(27)			2,8336(7)
	2,3882(30)	2,0801(18)	1,9152(19)			2,8399(6)
	2,4261(29)	2,0966(28)	1,9377(15)			2,8384(31)

4.1.1 Correlação entre as fases hexagonal, monoclinica e triclínica

Para descrever a correlação entre as diversas fases das perovskitas $Ba_3B^{2+}Sb_2^{5+}O_9$ foi necessário identificar os eixos principais de cada fase. Na Figura 80, com o auxílio do eixo cartesiano, no canto inferior direito de cada célula unitária, percebe-se que o eixo C_2 da célula monoclinica é o mesmo eixo na direção diagonal C'_2 da célula hexagonal. Assim, através das Tabelas 27D e 5D da referência (133) foi construída a tabela de correlação dos modos vibracionais para as três fases, a qual é dada na (Tabela 13).

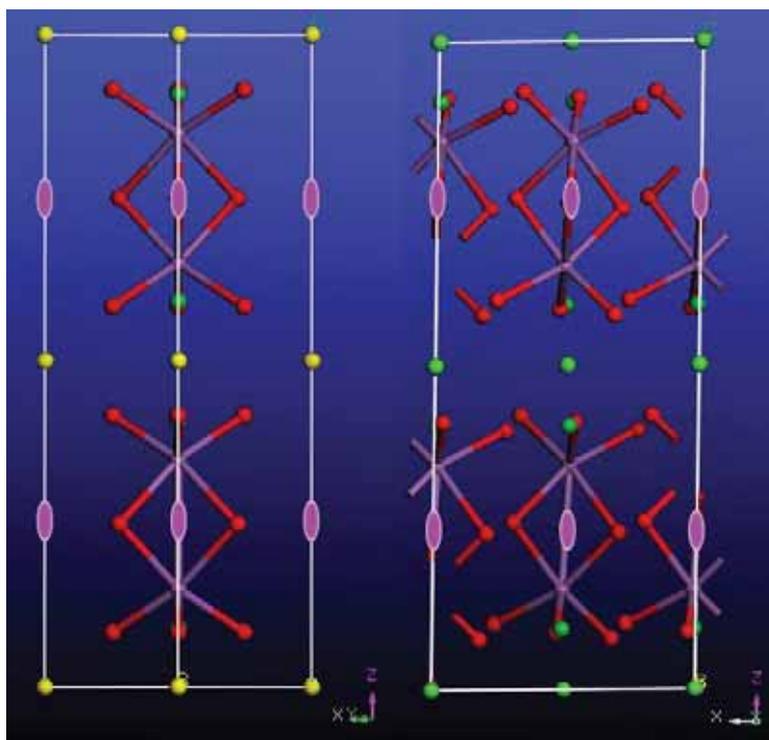


Figura 80: Localização dos eixos C_2 , representados por elipses roxas, da célula unitária monoclinica ($C2/c (C_{2h}^6)$), à direita, na célula primitiva hexagonal ($P6_3/mmc (D_{6h}^4)$), à esquerda.

Tabela 13: Tabela de correlação dos modos vibracionais das simetrias obtidas por transição de fase nas perovskitas 6H $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ e $\text{Ba}_3\text{SrSb}_2\text{O}_9$.

D_{6h}	C'_{2h}	C_i
A_{1g}	A_g	A_g
A_{1u}		
A_{2g}	A_u	
A_{2u}		
B_{1g}	B_g	A_u
B_{1u}		
B_{2g}	B_u	
B_{2u}		
E_{1g}	A_g	A_u
E_{1u}		
E_{2g}	B_g	
E_{2u}		

Portanto, através da Tabela de correlação 13, pode-se observar que todos os modos silenciosos da fase hexagonal passam a ser ativos na fase monoclinica. Sendo que os modos silenciosos com representação g irão se transformar em modos ativos ao Raman (A_g e B_g) e os modos silenciosos de representação u irão se transformar nos modos ativos ao infravermelho (A_u e B_u). Também pôde-se observar que cada modo bidimensional (E) na fase hexagonal irá decompor-se em dois modos unidimensionais (A ou B) na fase monoclinica, com os modos hexagonais g e u formando modos ativos no Raman e no infravermelho, respectivamente. Na metade direita da Tabela 13 nota-se que os modos A_g e B_g , ativos no Raman na fase monoclinica, irão decompor-se em modos A_g também Raman ativos na fase triclinica e os modos A_u e B_u da fase monoclinica formarão os modos A_u na fase triclinica.

4.2 Espectro de fônons das perovskitas 6H à temperatura ambiente

A Figura 81 mostra os espectros de fônons das perovskitas 6H $\text{Ba}_3\text{B}^{2+}\text{Sb}_2^{5+}\text{O}_9$ (B = Mg, Ca e Sr) a temperatura ambiente obtidos através de espectroscopia Raman e infravermelho. Como discutido na seção anterior, pela distribuição de modos a partir da ocupação dos sítios, são previstos 19 modos ativos no Raman ($5A_{1g}[\text{Ba}, \text{Sb}, \text{O}] + 6E_{1g}[\text{Ba}, \text{Sb}, \text{O}] + 8E_{2g}[\text{Ba}, \text{Sb}, \text{O}]$) e 14 modos ativos no infravermelho ($6A_{2u}[\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Sb}, \text{O}] + 8E_{1u}[\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Sb}, \text{O}]$) para o BMS; 42 modos ativos no Raman ($20A_g[\text{Ba}, \text{Sb}, \text{O}] + 22B_g[\text{Ba}, \text{Sb}, \text{O}]$) e 45 modos ativos no infravermelho ($22A_u[\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sb}, \text{O}] + 23B_u[\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sb}, \text{O}]$) para o BCS; e 42 modos ativos no Raman ($42A_g[\text{Ba}, \text{Sb}, \text{O}]$) e 45 modos ativos no infravermelho ($45A_u[\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Sb}, \text{O}]$) para o BSS. Vale salientar, segundo a teoria de grupos, que os íons de metais alcalinos (Mg, Ca e Sr) não participam das vibrações Raman, devido ocuparem sítios que possuem centro de inversão. Como observado na Figura 81, a partir da deconvolução do espectros Raman, foram observados 12 modos vibracionais para o BMS, 20 para o BCS e 21 para o BSS. No espectro de absorção do infravermelho foram observados 11 modos para o BMS, 14 para o BCS e 12 para o BSS. Esta diferença entre os modos previstos pela teoria de grupos e os observados experimentalmente pode estar relacionada à sobreposição de modos de diferentes simetrias devido a proximidade da frequência dos fônons e a relação de intensidade dos modos serem muito diferentes (modos mais intensos podem sobrepor-se a modos menos intensos de frequências próximas), visto que as amostras são cerâmicas, ou seja, sem orientação preferencial no bulk amostral. Os modos observados são mostrados na Tabela 14.

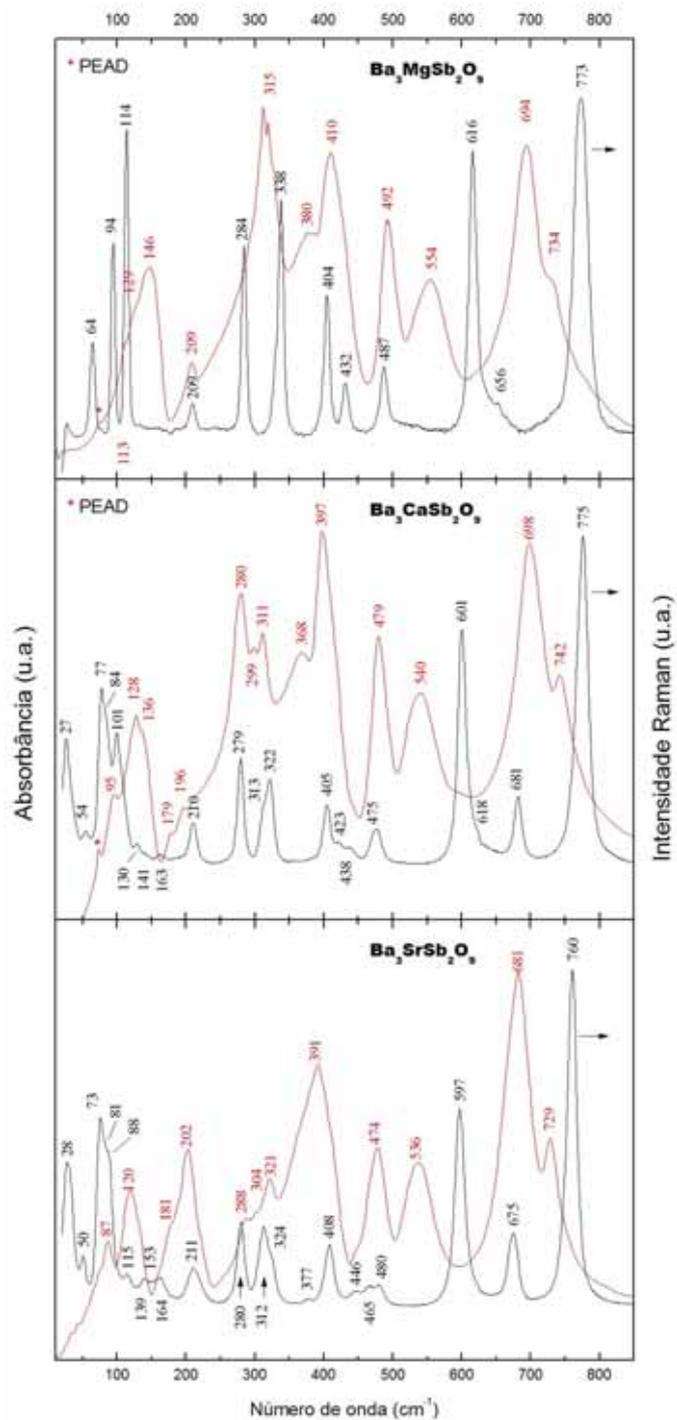


Figura 81: Espectros Raman e de absorção no infravermelho à temperatura ambiente das perovskitas BMS, BCS e BSS. Cada modo vibracional está rotulado com sua respectiva frequência e os modos rotulados com um asterisco (*) representam a vibração do polietileno de alta densidade.

Tabela 14: Frequências dos fônons obtidos experimentalmente e suas classificações mediante o método de Hartree-Fock (HF) aplicado no dímero Sb_2O_9 .

$\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$		$\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$		$\text{Ba}_3\text{SrSb}_2\text{O}_9$		$\text{Sb}_2\text{O}_9\text{-calc}$		Classif.
Raman	IV	Raman	IV	Raman	IV	Raman	IV	
773 (A_{1g})		775 [†]		760 [†]		725		$\nu_1(A'_1)$
	734 (A_{2u})		742 (B_u)		729 [‡]		694	$\nu_5(A''_2)$
	694 (E_{1u})	681 [§]	698 [‡]	675 [†]	681 [‡]	662	662	$\nu_8(E')$
656 (E_{1g})		618 [§]				652		$\nu_{13}(E'')$
616 (A_{1g})		601 [†]		597 [†]		622		$\nu_2(A'_1)$
	554 (A_{2u})		540 (B_u)		536 [‡]		593	$\nu_6(A''_2)$
				480 [†]		526		$\nu_{14}(E'')$
487 (E_{2g})	492 (E_{1u})	475 [§]	479 [‡]	465 [†]	474 [‡]	517	517	$\nu_9(E')$
432		438		446				NP
		423						NP
404 (E_{2g})	410 (E_{1u})	405 [§]	397 [‡]	408 [†]	391 [‡]	509	509	$\nu_{10}(E')$
				377				NP
	380		368					NP
338 (A_{1g})		322 [†]		324 [†]		465		$\nu_3(A'_1)$
		313		312				NP
	315 (A_{2u})		311 (B_u)		321 [‡]		415	$\nu_7(A''_2)$
			299		304			NP
284 (E_{2g})		279 [§]	280 [‡]	280 [†]	288 [‡]	329	329	$\nu_{11}(E')$
	209		196		202			NP
			179		181			NP
209		210		211		307 (ν_{15})		$\nu_{15}(E'')$
		163		164		ou		ou
		141		153		279 (ν_4)		$\nu_4(A'_1)$
				139		ou		ou
		130		115		201 (ν_{16})		$\nu_{16}(E'')$
	146		136					NP
	129		128		120			NP
114 (E_{2g})	113 (E_{1u})	101 [§]	95 [‡]	88 [†]	87 [‡]	100	100	$\nu_{12}(E')$
94		84		81				NP(rede)
		77		73				NP(rede)
64		54		50				NP(rede)
		27		28				NP(rede)

NP = não é previsto; [†] = A_g ; [‡] = A_u ; [§] = A_g ou B_g ; [‡] = A_u ou B_u

Para a classificação dos fônons observados a temperatura ambiente para as perovskitas investigadas, verificou-se a hipótese inicial que as estruturas são constituídas basicamente de dímeros e íons isolados. Em outras palavras, o octaedro de Mg, Ca e Sr é tratado apenas como um octaedro virtual.

Esta aproximação pode ser confirmada ao se observar as similaridades entre os espectros vibracionais das perovskitas 6H medidos e outra estrutura que possua, verdadeiramente, unidades isoladas de octaedros que compartilham as faces (dímeros). Um composto que possui tal característica é o $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$, como mostra sua estrutura na Figura 82. O $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ possui uma estrutura hexagonal cuja simetria pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$ com $a_{hex} = 7.22(1)\text{\AA}$ e $c_{hex} = 17.930(20)\text{\AA}$, com dímeros de Cr_2Cl_9 isolados na célula unitária, onde os íons Cr^{3+} ocupam as cavidades octaédricas que compartilham as faces e os íons de Cr^{1+} são coordenados a 12 íons de Cl^{1-} .

Como pode-se perceber na Figura 83, os espectros (em modelos de raias) na região dos modos internos das perovskitas 6H são bastante semelhantes ao do $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ (137), quanto à disposição e à intensidade.

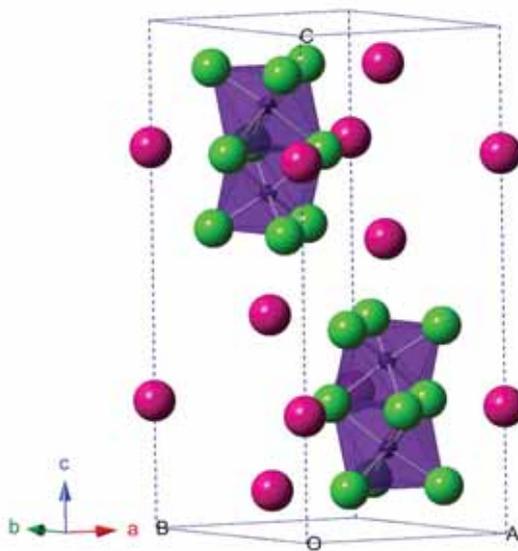


Figura 82: Disposição atômica dos íons na célula unitária do $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$ com esferas rosas representando os íons de Cs, violetas - íons de Cr e verdes - íons de Cl.

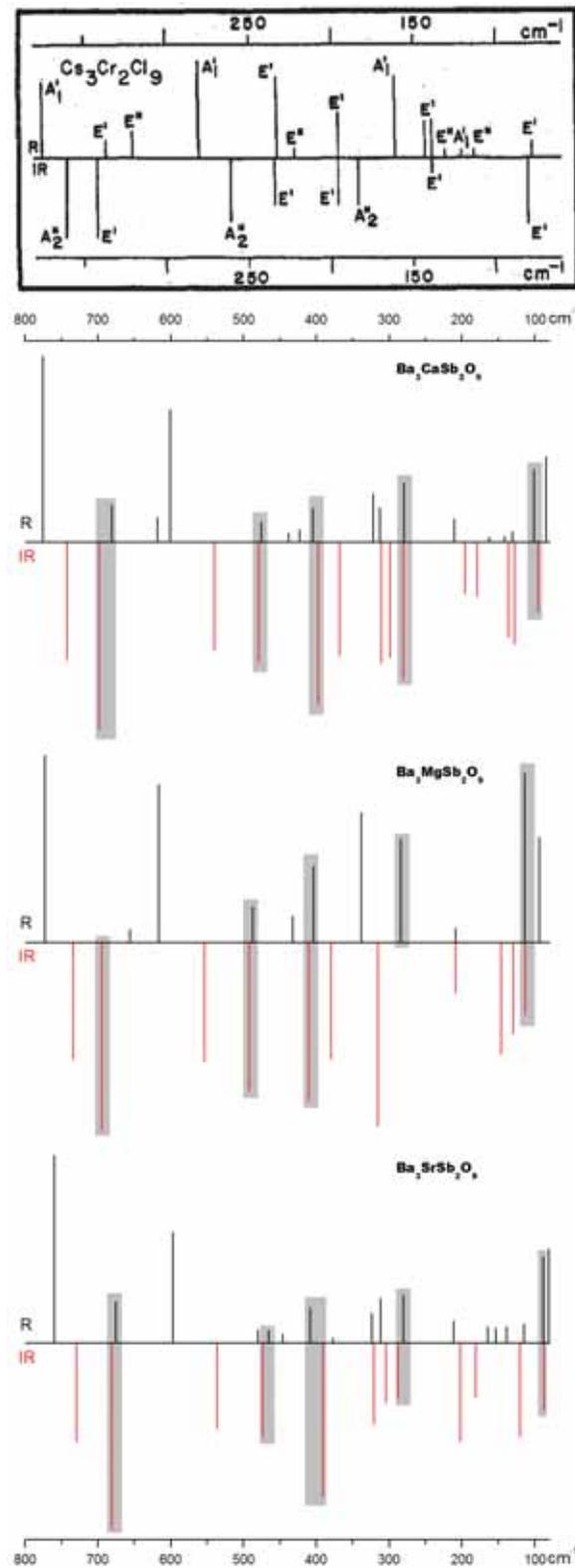


Figura 83: Os espectros em modelos de raias para o BMS, BCS e BSS possuem ótima concordância com o $\text{Cs}_3\text{Cr}_2\text{Cl}_9$, possuindo dímeros de Cr_2Cl_9 .

Assim, visto que o modelo de dímeros pode ser adotado, realizou-se dois tipos diferentes de cálculo computacional para classificar os fônons observados para as perovskitas 6H

investigadas: cálculo *ab initio* baseado no método de Hartree-Fock (HF) aplicado ao dímero isolado e cálculo clássico baseado no método GF de Wilson para a rede como um todo.

4.2.1 Cálculo *ab initio* das vibrações do dímero Sb_2O_9

Para o cálculo dos modos normais de vibração do Sb_2O_9 utilizou-se o método de Hartree-Fock (HF) implementado através do software *Gaussian 03* versão 6.0 com uma base LanL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2-double-z) (138). As Figuras 84-88 mostram os modos de vibração calculados para o dímero Sb_2O_9 , onde as setas azuis representam o vetor deslocamento durante a vibração e o grupamento iônico é exposto em modelo de bastões com as cores vermelhas e roxas representando íons de oxigênio e antimônio, respectivamente. Para a rotulação destes modos (ν_n) fez-se uso da mesma nomenclatura utilizada por Black para o dímero de Cr_2Cl_9 (139).

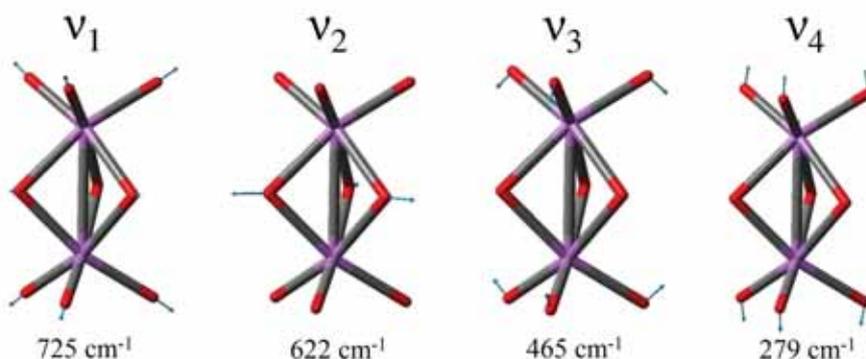


Figura 84: Modos Raman ativos A_1' .

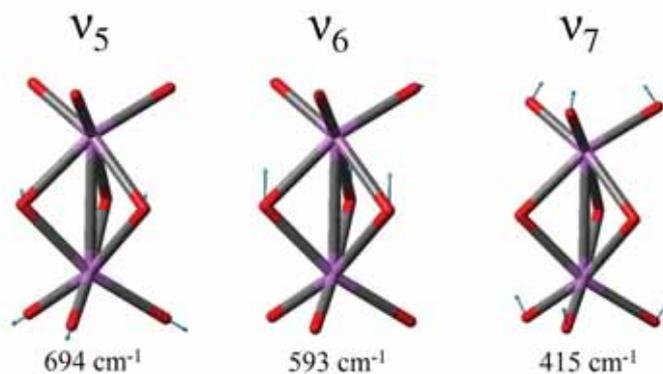
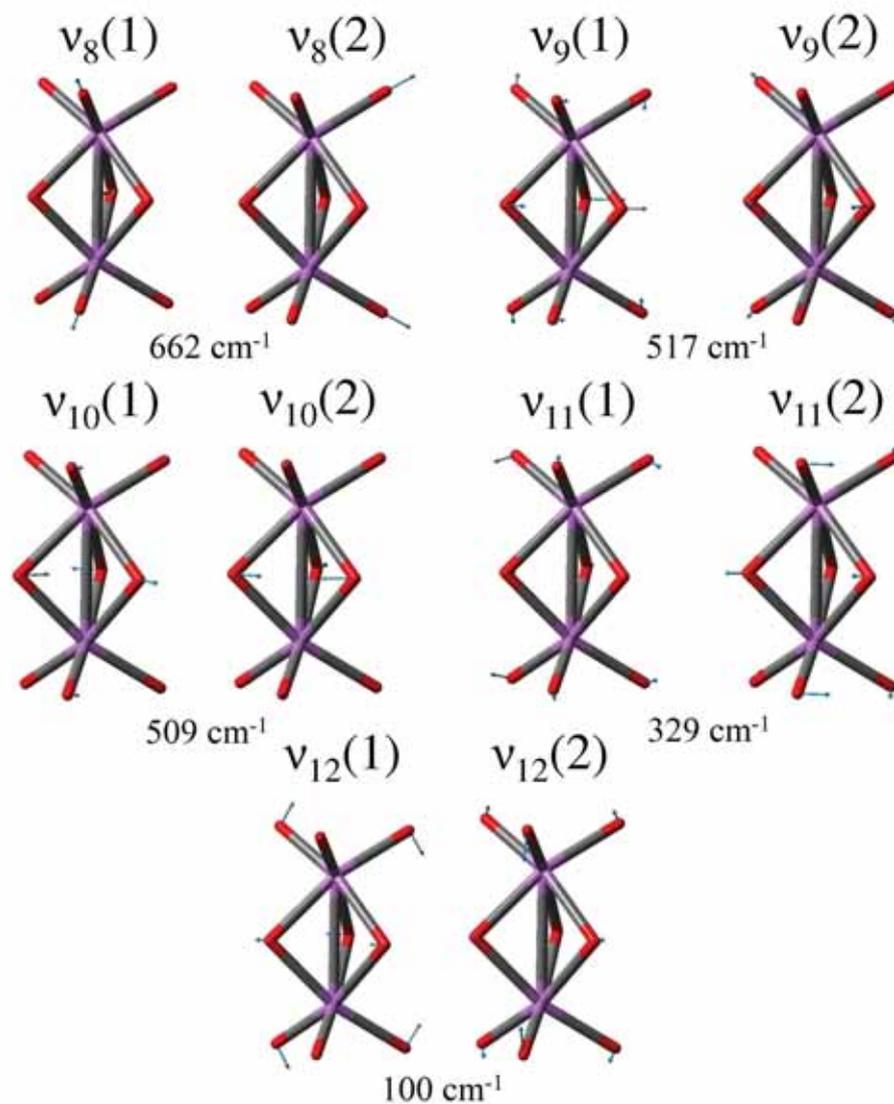


Figura 85: Modos ativos no infravermelho A_2'' .

Figura 86: Modos E' ativos tanto no infravermelho quanto no Raman.

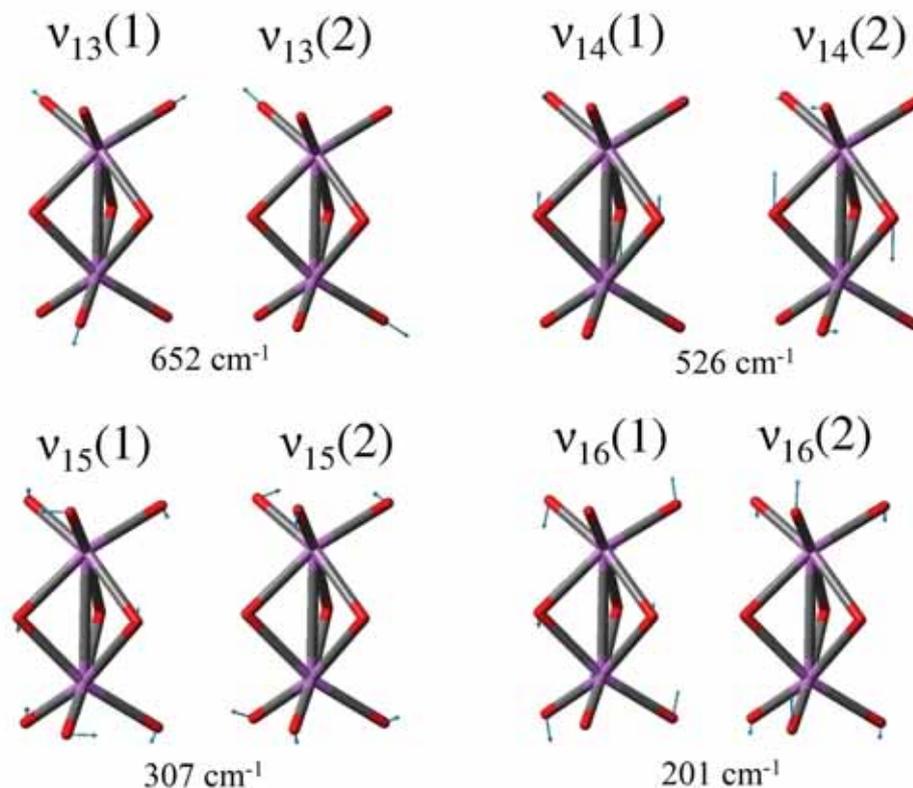


Figura 87: Modos Raman ativos E'' .

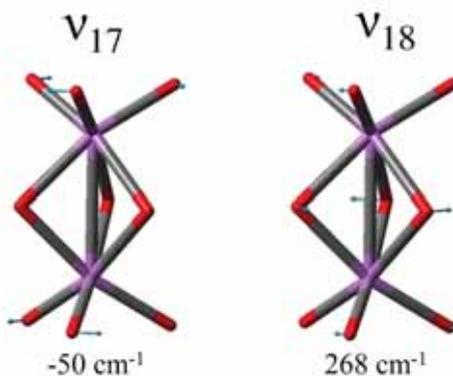


Figura 88: Modos $A''_1(\nu_{17})$ e $A''_2(\nu_{18})$, que são silenciosos para o arranjo iônico Sb_2O_9 com simetria D_{3h} . O modo ν_{17} foi o único modo calculado que obteve como resultado uma frequência complexa.

Dos modos calculados, observa-se que o ν_{17} na Figura 88 foi o único obtido com frequência imaginária (-50 cm^{-1}), no entanto, este modo não compromete a qualidade do restante do cálculo por se tratar de uma vibração silenciosa. A presença de frequências complexas em cálculos moleculares é apenas um indicativo que a energia potencial da estrutura estudada não se encontra em um ponto de mínimo global, estando esta localizada em

um ponto de cela de primeira ordem (como ilustrado na Figura 89); consequência da realização do cálculo sobre o dímero extraído diretamente da célula unitária do BMS, sem a implementação de uma rotina de otimização estrutural, no intuito de conservar as características estruturais deste. Em geral, um ponto de cela de n-ésima ordem na superfície de energia potencial de uma molécula tem n constantes de força negativas e, consequentemente, n frequências imaginárias (140).

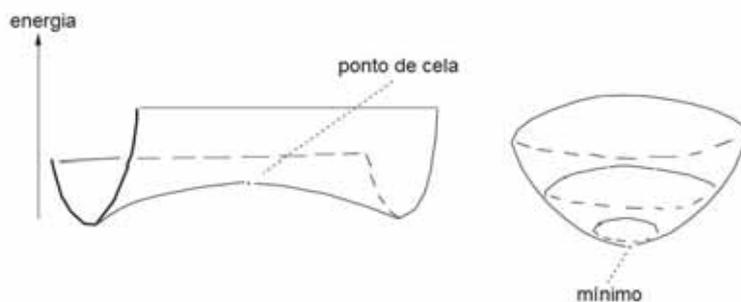


Figura 89: Ilustração de um ponto de cela e um ponto de mínimo na superfície de energia potencial de uma molécula. Figura extraída da referência (140).

O cálculo está em concordância com a análise das coordenadas normais anteriormente realizados por Black (139), usando o campo de forças de Urey-Bradley no grupamento Cr_2Cl_9 , tal que os modos normais do Sb_2O_9 foram subdivididos nas seguintes regiões:

1. Estiramento (stretching) dos oxigênios terminais (O2) = ν_1, ν_5, ν_8 e ν_{13}
2. Estiramento dos oxigênios de conexão (O1) = ν_6 e ν_2
3. Mistura complexa do estiramento e dobramento (bending) dos oxigênios terminais e de conexão = $\nu_{14}, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}$ e ν_{15} ,
4. Dobramento dos oxigênios terminais = ν_3 e ν_7
5. Respiração $\text{Sb-O}_3\text{-Sb}$ = ν_4
6. Balanço (wag) do grupamento = ν_{16} e ν_{12}

Porém, diferentemente do que fora previsto por Black, na primeira classe de estiramento (1) é observado que há sempre uma pequena parcela de contribuição dos oxigênios de conexão para a vibração e na segunda classe de estiramento (2) também existe uma pequena contribuição dos oxigênios terminais.

As Figuras 90 e 91 mostram a comparação entre os espectros calculados e experimentais para o Raman e infravermelho, respectivamente, do BMS. O deslocamento entre os picos está relacionado ao fato do cálculo levar em conta apenas o dímero isolado. Tal fato pode estar relacionado às interações do dímero Sb_2O_9 com o campo cristalino dos íons de Ba^{2+} e Mg^{2+} na célula unitária. Estas interações ainda que fracas, são existentes e na hipótese levantada neste trabalho são completamente ignoradas, juntamente com uma possível mistura entre os modos internos e da rede.

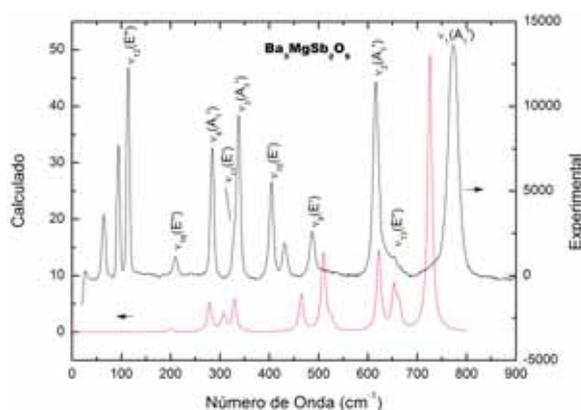


Figura 90: Comparação entre o espectro Raman calculado para o Sb_2O_9 e o experimental do BMS.

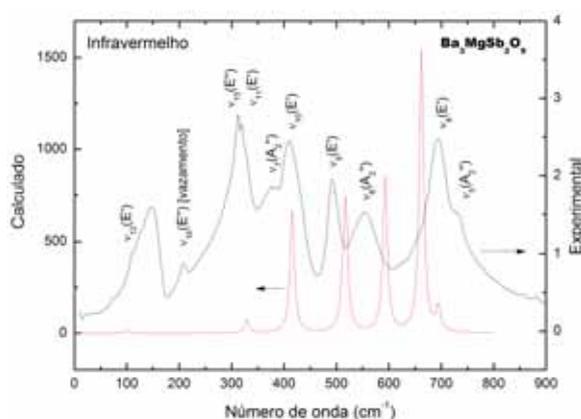


Figura 91: Comparação entre o espectro infravermelho calculado para o Sb_2O_9 e o experimental do BMS.

Com base no cálculo dos modos normais de vibração do Sb_2O_9 e sabendo-se que os modos ativos ao Raman e ao infravermelho deste grupamento originarão os modos internos do centro da zona de Brillouin do BMS, conseguiu-se correlacionar os modos normais do dímero com os fônons do BMS, como mostrado na Tabela 14. Para tanto, foram classificados primeiramente os fônons E_{2g} (Raman) e E_{1u} (infravermelho) do BMS que são originários do split do modo E' (ativo tanto ao Raman quanto ao infravermelho) do

dímero pela relação grupo-subgrupo (conferir Tabela 6 e modos em destaque na Figura 83). Os demais modos foram classificados respeitando a ordem das frequências calculadas entre os modos E'. Posteriormente foram classificados os fônons do BCS e BSS utilizando a Tabela de correlação 13.

Como é observado na Tabela 14 alguns fônons não foram previstos (NP) pelo cálculo *ab initio* do dímero, provavelmente por estarem correlacionados as íons de metais alcalinos terrosos. Além disso, os modos Raman entre 115 e 209 cm^{-1} , mesmo tendo sido previstos, não houve indícios suficientes para a determinação destas vibrações entre ν_{15} , ν_4 e ν_{16} do dímero.

Como a força entre os cátions de metais alcalinos terrosos (M) e os ânions de oxigênio diminui à medida em que a distância entre eles aumenta, é plausível esperar que as frequências dos modos vibracionais diminuíssem com o aumento do raio iônico de M, visto que isso implica no aumento da distância entre os íons Sb-O, como pode ser verificado na Tabela 12. Este fato é observado como uma tendência normal na maioria dos fônons das 6H na Tabela 14. Contudo, é observado na Tabela 14, que as frequências dos modos ν_1 , ν_5 e ν_8 seguem a ordem: BCS > BMS > BSS. Tal anomalia está relacionada à forma de vibração desses modos normais e às distâncias entre os íons de antimônios e oxigênios terminais (O2) no dímero Sb_2O_9 . Pode-se calcular, a partir da Tabela 12, a distância média (\bar{d}) das ligações Sb-O2, onde: \bar{d}_{Ca} (1.89Å) < \bar{d}_{Mg} (1.91Å) < \bar{d}_{Sr} (1.92Å). De fato, é observado que a "pressão" nas ligações interiônicas é maior na estrutura do BCS, devido ao aumento do raio iônico $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$, seguida, em ordem, pela estrutura do BMS e BSS, onde mecanismos de perda de simetria na estrutura do BMS (discutidos anteriormente) aliviam a tensão das ligações Sb-O no BSS (6, 104). Assim, o comportamento anômalo observado nos ν_1 , ν_5 e ν_8 , que são vibrações de estiramento da ligação Sb-O2 (ver Figura 84), é resultado apenas da "pressão" exercida nas ligações Sb-O de cada membro da família 6H. No entanto, esse argumento não é suficiente para explicar por que a frequência do modo ν_{13} é maior no BMS do que no BCS, mesmo se tratando de um estiramento alternado dos oxigênios terminais.

4.2.2 Cálculo dos fônons da perovskita $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ usando o método GF de Wilson

Para classificar os modos da rede e corroborar a classificação dos fônons das perovskitas 6H, foram realizados cálculos dos fônons do BMS utilizando-se o método **GF** de Wilson (141). Para o cálculo utilizou-se o software Vibratz versão 2.3 (142). Neste método é ne-

cessária a introdução de um conjunto de constantes de forças relacionadas ao estiramento e dobramento das ligações no cristal, além da posição atômica dos constituintes da cela cristalina e seu grupo espacial. As constantes de força estão relacionadas à construção da matriz de força (\mathbf{F}) e a massa de cada átomo constituinte é relacionada à construção da matriz (\mathbf{G}).

As constantes de força (CF) iniciais foram calculadas a partir do software GULP (General Utility Lattice Program) (143) pela minimização da energia de Madelung (interação de longo mais interação de curto alcance), através da otimização estrutural do BMS. Logo em seguida as CFs foram otimizadas através do método dos mínimos quadrados, realizado automaticamente pelo Vibratz, de forma a se obter um melhor acordo entre as frequências observadas experimentalmente e as obtidas através do cálculo teórico. As constantes de força utilizadas estão listadas na Tabela 15. Nesta Tabela a multiplicidade descreve número de ligações entre o átomo central e os primeiros vizinhos que foram considerados no cálculo de dinâmica de rede (LD). As coordenadas de estiramento para a rotulação das constantes de força das ligações são mostradas na Figura 92. E os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 16 e 18, juntamente, os vetores de deslocamento de alguns fônons são ilustrados nas Figuras 93 a 97. Logo após a determinação dos modos do BMS, a classificação é estendida ao BCS e BSS na Tabela 17, valendo-se da Tabela de correlação 13 entre os compostos da família 6H.

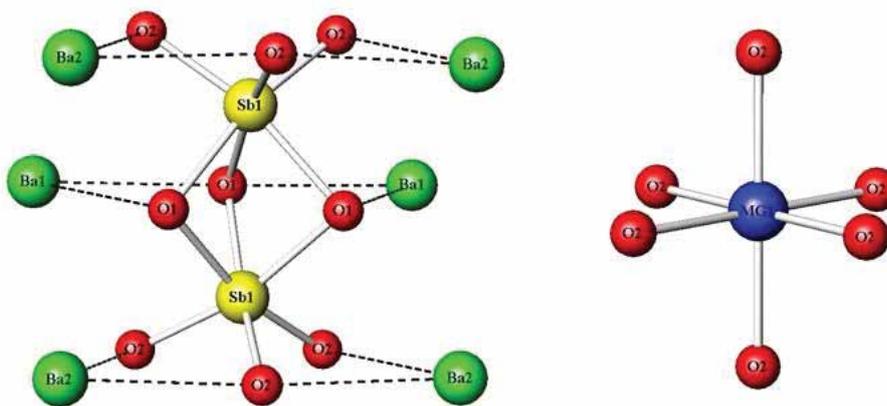
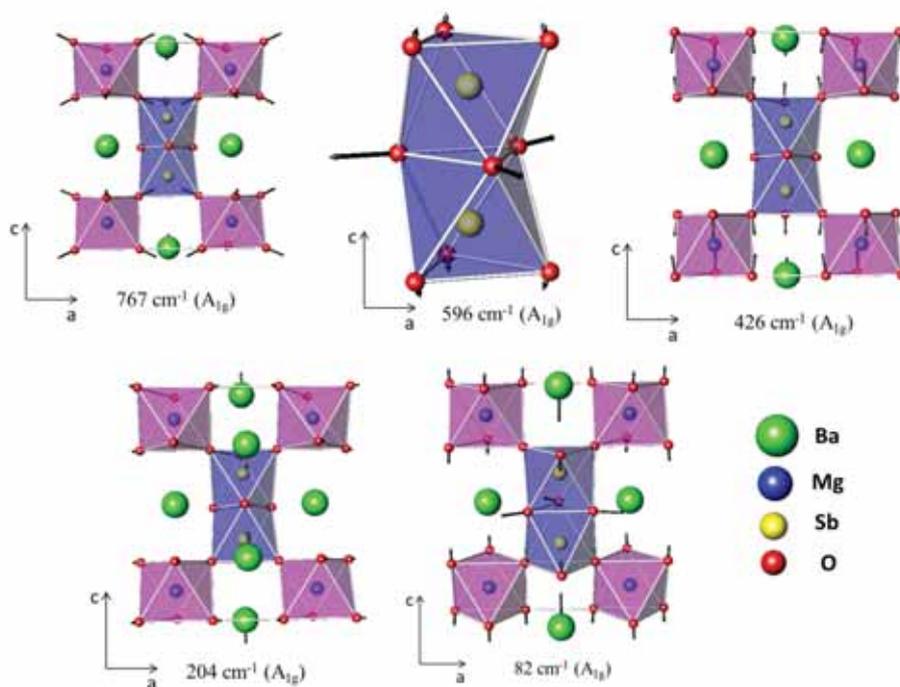


Figura 92: Coordenadas internas assumidas no modelo de vibrações do BMS.

Tabela 15: Tabela de constantes de força utilizadas para modelar o BMS pelo método GF de Wilson.

Const. de Força	Átomos envolvidos	Multiplicidade	Dist. (Å)	Const. de Força (N/cm)
K1	O2-O2	12	2,872	0,778
K2	O1-O2	24	2,869	0,456
K3	Mg1-O2	12	2,099	1,117
K4	Sb1-O2	12	1,918	2,051
K5	Sb1-O1	12	2,067	1,067
K6	Ba2-O2	12	3,017	0,316
K7	Ba2-O2	24	2,924	0,618
K8	Ba1-O2	12	2,945	0,6
K9	Ba1-O1	12	2,929	0,391
K10	Ba2-O1	12	2,964	2,191

Figura 93: Modos A_{1g} Raman ativos.

Pode-se observar que, em geral, o método GF apresenta resultados mais próximos aos obtidos experimentalmente, o que está relacionado ao fato do método GF utilizar toda a rede cristalina em vez do dímero isolado (como no método de Hartree-Fock), ser parametrizado a temperatura ambiente e principalmente, por otimizar seus autovalores de saída (frequência dos fônons) em função das frequências experimentais. Porém, houve

Tabela 17: Frequências fônons obtidos por espalhamento Raman e absorção no infravermelho, juntamente com classificação dos modos internos e da rede do BMS pelo método **FG** de Wilson.

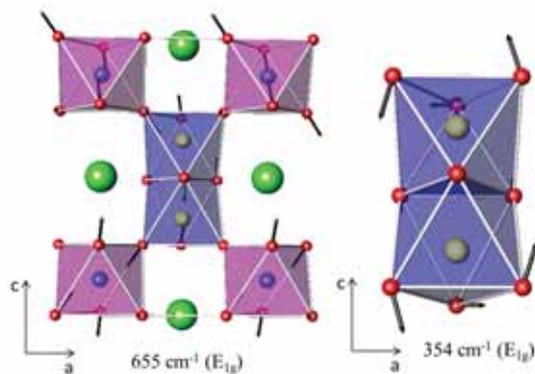
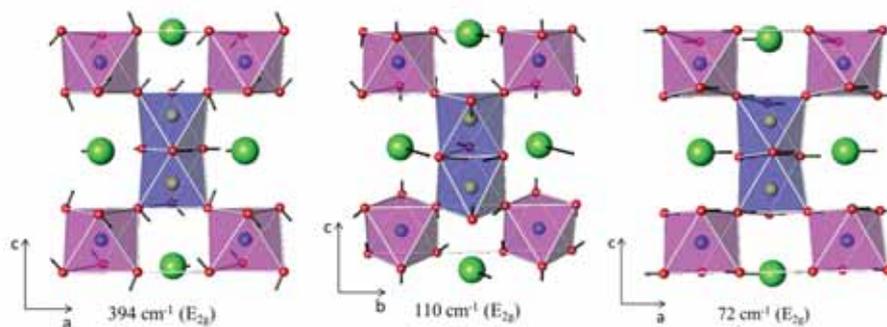
Ba ₃ MgSb ₂ O ₉		Ba ₃ CaSb ₂ O ₉		Ba ₃ SrSb ₂ O ₉		NP
Raman	IV	Raman	IV	Raman	IV	
773 (A _{1g})		775 [†]		760 [†]		
	734 (A _{2u})		742 (B _u)		729 [‡]	
	694 (E _{1u})	681 [§]	698 [‡]	675 [†]	681 [‡]	
656 (E _{1g})		618 [§]				
616 (A _{1g})		601 [†]		597 [†]		
	554 (E _{1u})		540 [‡]		536 [‡]	
				480		×
487 (E _{2g})	492 (E _{1u})	475 [§]	479 [‡]	465 [†]	474 [‡]	
432 (A _{1g})		438 [†]		446 [†]		
		423				×
404 (E _{2g})	410 (E _{1u})	405 [§]	397 [‡]	408 [†]	391 [‡]	
				377		×
	380 (A _{2u})		368 (B _u)			
338 (E _{1g})		322 [§]		324 [†]		
		313		312		×
			311		321	×
			299		304	×
284 (E _{2g})	315 (E _{1u})	279 [§]	280 [‡]	280 [†]	288 [‡]	
	209 (A _{2u})		196 (B _u)		202 [‡]	
			179		181	×
209 (A _{1g})		210 [†]		211 [†]		
		163		164		×
		141		153		×
				139		×
		130		115		×
	146 (A _{2u})		136 (B _u)			
	129 (E _{1u})		128 [‡]		120 [‡]	
114 (E _{2g})	113 (E _{1u})	101 [§]	95 [‡]	88 [†]	87 [‡]	
94 (A _{1g})		84 [†]		81 [†]		
		77		73		×
64 (E _{2g})		54 [§]		50 [†]		
		27		28		×

NP = não é previsto; [†] = A_g; [‡] = A_u; [§] = A_g ou B_g; [‡] = A_u ou B_u

modos destacados na Tabela 19.

No entanto, não se pode afirmar quais dos dois métodos é mais preciso na determinação dos fônons do BMS, pois ambos carregam erros, como:

1. Os valores iniciais das constantes de força utilizadas no método **FG** foram extraídos do programa GULP, que leva em consideração um modelo onde o núcleo é retratado

Figura 94: Modos E_{1g} Raman ativos.Figura 95: Modos E_{2g} Raman ativos.

como um caroço e a camada eletrônica como uma casca, ambos conectados por uma mola, porém este modelo não retrata muito bem a fração de covalência da ligação Sb-O, cuja percentagem é aproximadamente 53%¹.

2. No método *ab initio* a fração de covalência é bem melhor retratada, devido o modelo levar em consideração o estado quântico do elétron, porém houve uma grande simplificação ao considerar apenas o dímero Sb_2O_9 , no intuito de facilitar os cálculos para este composto.

¹Fração de ligação covalente = $e^{-0.25\Delta E^2}$, ΔE = diferença nas eletronegatividades dos átomos (144)

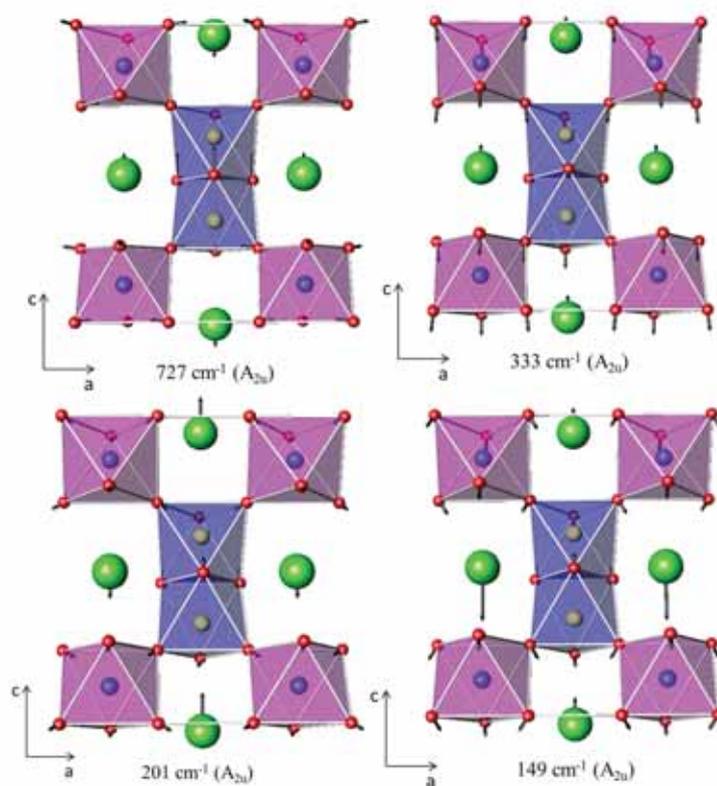


Figura 96: Modos A_{2u} ativos no infravermelho.

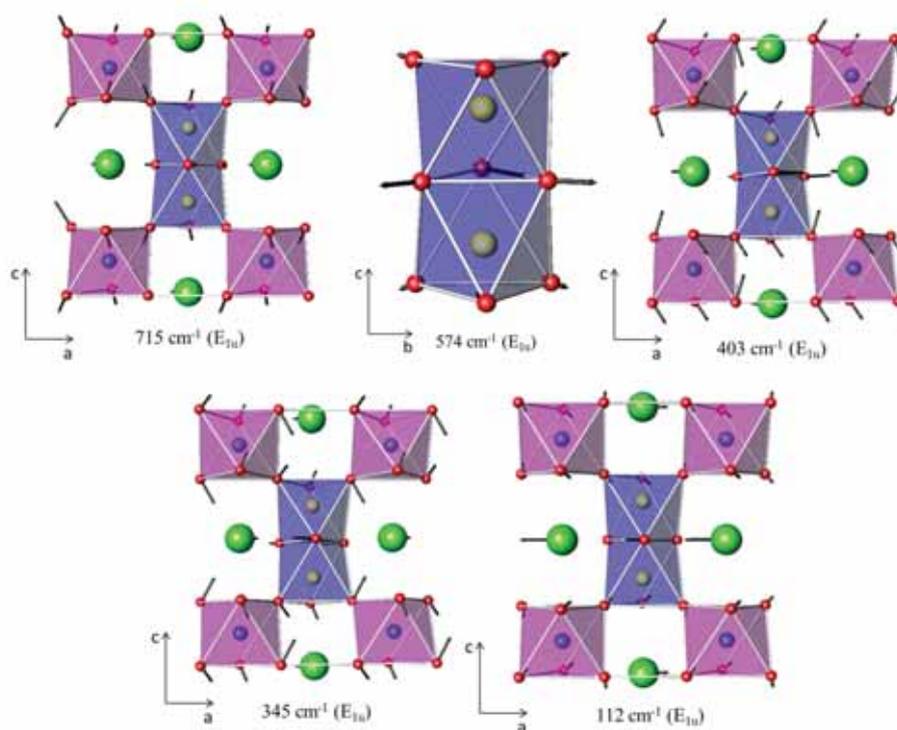


Figura 97: Modos A_{1u} ativos no infravermelho.

Tabela 18: Modos Raman e infravermelhos observados experimentalmente e sua possível classificação pelo método **FG**

Obs. (cm ⁻¹)	Classif.	Descrição
773(R)	A _{1g}	Estiramento (stretching) dos oxigênios terminais (O2) do dímero Sb ₂ O ₉ .
734(IR)	A _{2u}	Estiramento e dobramento (Bending) dos oxigênios de conexão (O1).
694(IR)	E _{1u}	Estiramento dos oxigênios terminais do dímero Sb ₂ O ₉ .
656(R)	E _{1g}	Estiramento dos oxigênios terminais do dímero Sb ₂ O ₉ .
616(R)	A _{1g}	Respiração (Breathing) do grupo SbO ₃ no dímero Sb ₂ O ₉ .
554(IR)	E _{1u}	Dobramento dos oxigênios de conexão do dímero Sb ₂ O ₉ .
487(R)	E _{2g}	
492(IR)	E _{1u}	
432(R)	A _{1g}	Dobramento dos oxigênios terminais do dímero Sb ₂ O ₉ .
410(IR)	E _{1u}	Balanço (wag) do grupo SbO ₃ .
404(R)	E _{2g}	Balanço (wag) do grupo SbO ₃ .
338(R)	E _{1g}	Balanço (rocking) do grupo Sb ₂ O ₉ .
380(IR)	A _{2u}	Translação do íon Ba2 no eixo <i>c</i> .
315(IR)	E _{1u}	
284(R)	E _{2g}	
209(R)	A _{1g}	Translação do íon Ba2 no eixo <i>c</i> .
209(IR)	A _{2u}	Translação do íon Ba2 no eixo <i>c</i> .
129(IR)	E _{1u}	
146(IR)	A _{2u}	Translação do íon Ba1 no eixo <i>c</i> .
114(R)	E _{2g}	Translação dos íons Ba1 e Ba2 no eixo <i>a</i> .
113(IR)	E _{1u}	Translação do íon Ba1 no eixo <i>a</i> .
94(R)	A _{1g}	Translação do íon Ba2 no eixo <i>c</i> e Respiração do grupo SbO ₃ no dímero Sb ₂ O ₉ .
64(R)	E _{2g}	Translação do Ba e do Sb ₂ O ₉ .

Tabela 19: Divergência entre as classificações realizadas pelo método de Hartree-Fock (HF) e **FG** de Wilson

Ba ₃ MgSb ₂ O ₉		Classificação	
Atividade	Frequência (cm ⁻¹)	HF	FG
IV	554	A _{2u}	E _{1u}
R	338	A _{1g}	E _{1g}
IV	315	A _{2u}	E _{1u}

IV = infravermelho e R = Raman

4.3 Dependência com a temperatura do espectro de fônons das perovskitas 6H

No geral, tanto os espectros de absorção quanto os de espalhamento se comportaram de maneira bem estável. Fato que pode ser comprovado nas Figuras 98, 101 e 103 e nos ajustes dos parâmetros dos fônons (posição, largura e intensidade normalizada) do BMS em função da temperatura, os quais são dados na Figura 99.

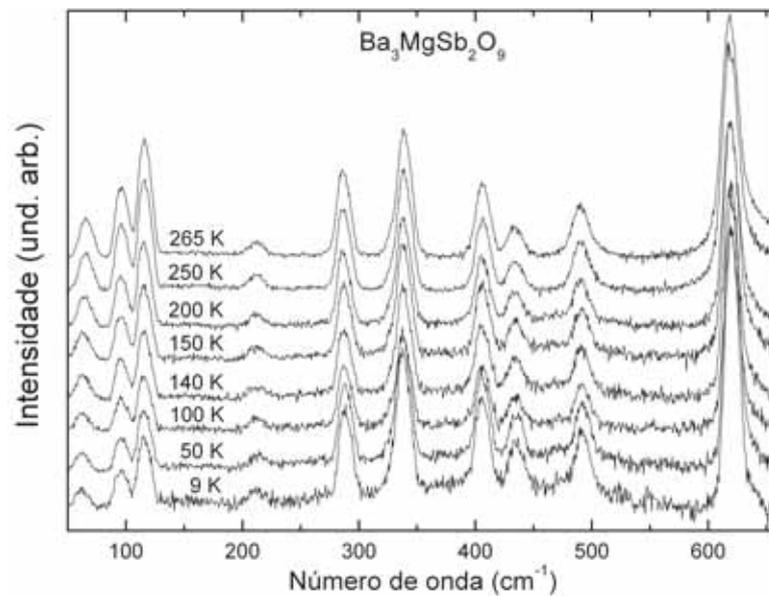


Figura 98: Espectros Raman do $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$ entre 9 e 265 K.

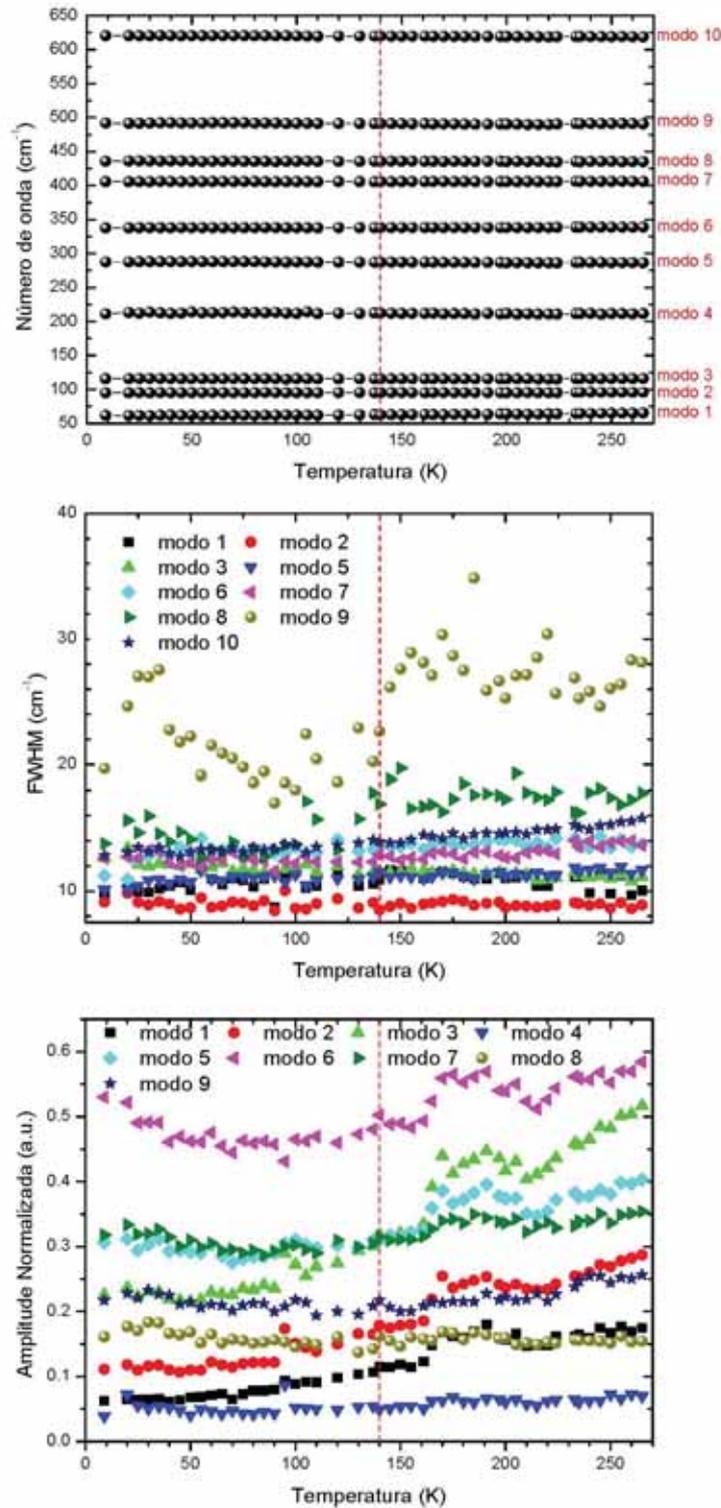


Figura 99: Dependência com a temperatura dos parâmetros do fônons observados para o BMS.

Entretanto, quando observa-se a área normalizada dos principais modos classificados como E_{1g} ou E_{2g} para o BMS, ou seja, aqueles modos que deveriam se dividir após a

transição da fase hexagonal para a monoclínica que ocorre para o BMS em torno de 140 K, com relação a um modo classificado como A_{1g} (aqui tomamos o modo 2 ou na Tabela 18 é o modo de 94 cm^{-1}), o qual não deveria se dividir na mesma transição, observou-se que há uma mudança de comportamento próximo à temperatura de transição do BMS, como pode ser observado na Figura 100. Esta pode ser indicada como a mudança mais significativa no espectro de fônons devido à referida transição. Este aumento para baixas temperaturas é devido ao fato de termos, na fase monoclínica, dois modos superpostos em cada modo E_{1g} ou E_{2g} da fase hexagonal.

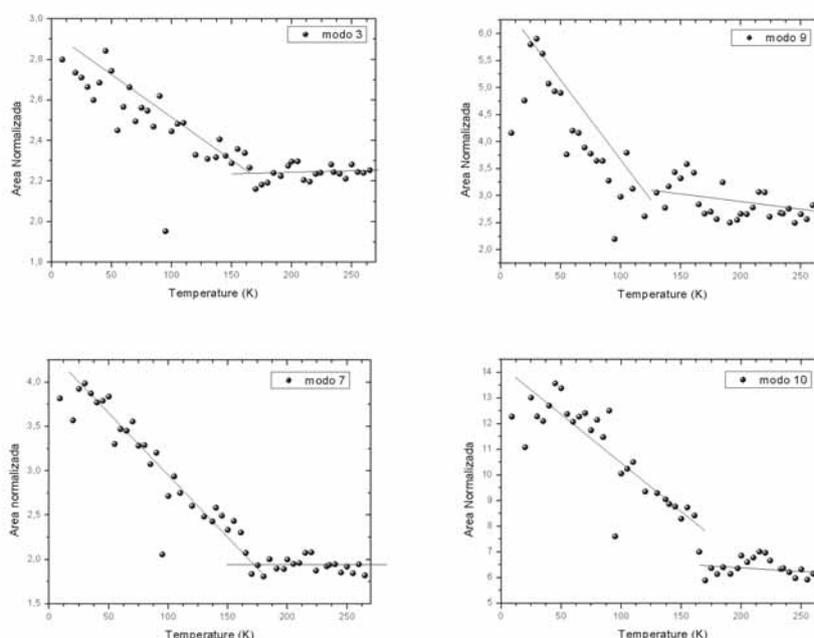


Figura 100: Dependência com a temperatura da área normalizada dos principais picos de simetria E_g do BMS.

Para a amostra de BCS, os espectros de fônons ativos no Raman para diferentes temperaturas são mostrados na Figura 101. Novamente, apenas mudanças sutis são observadas com o resfriamento, como a diminuição da intensidade Raman do modo de 77 cm^{-1} , podendo-se observar que abaixo de 100 K há um overlapping entre este modo e seus vizinhos. No entanto, observa-se uma diminuição brusca na frequência do modo de 481 cm^{-1} (ver Figura 102) em 240 K, o que caracteriza um indício claro de transição de fase. A diminuição da frequência no resfriamento deve-se ao alívio da pressão nas ligações coordenadas ao íon de oxigênio, devido ao mecanismo de rotações dos octaedros na transição da fase monoclínica para a triclínica (104).

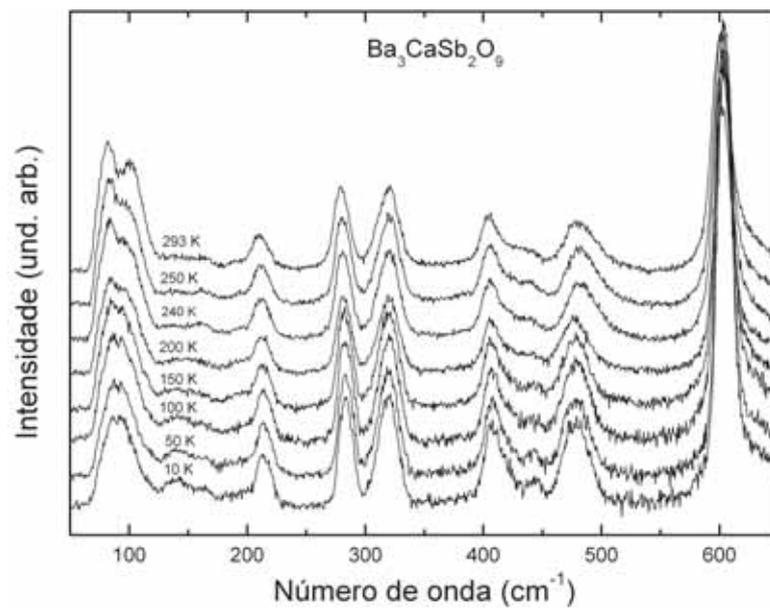


Figura 101: Número de onda em função da intensidade Raman espalhada do $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ para diferentes temperaturas.

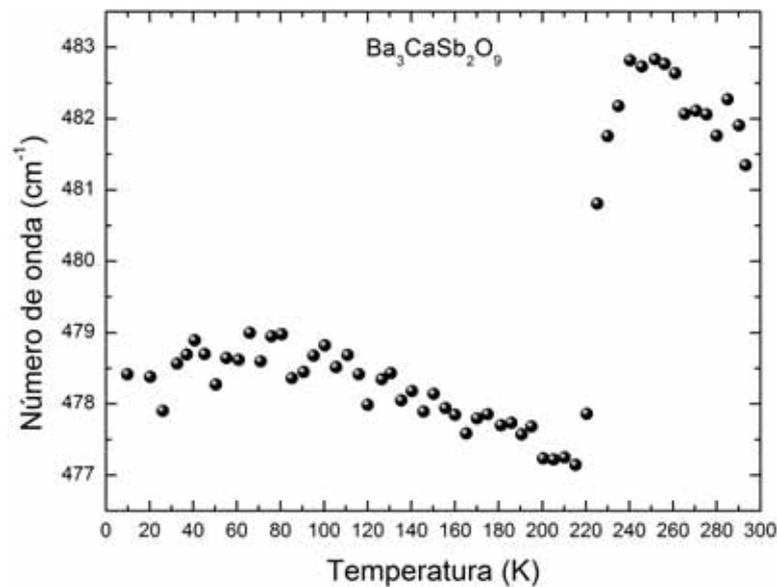


Figura 102: Dependência do número de onda com a temperatura do modo de 481 cm^{-1} observado para o $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$.

No espectro Raman para altas temperaturas do $\text{Ba}_3\text{SrSb}_2\text{O}_9$ é observado um aumento sutil na intensidade do modo de 139 cm^{-1} , além disso, no aquecimento nota-se que os modos de 73 e 760 cm^{-1} tendem a igualar sua intensidade, até que em 623 K o modo de baixa frequência supera a intensidade do modo de alta frequência (Figura 103).

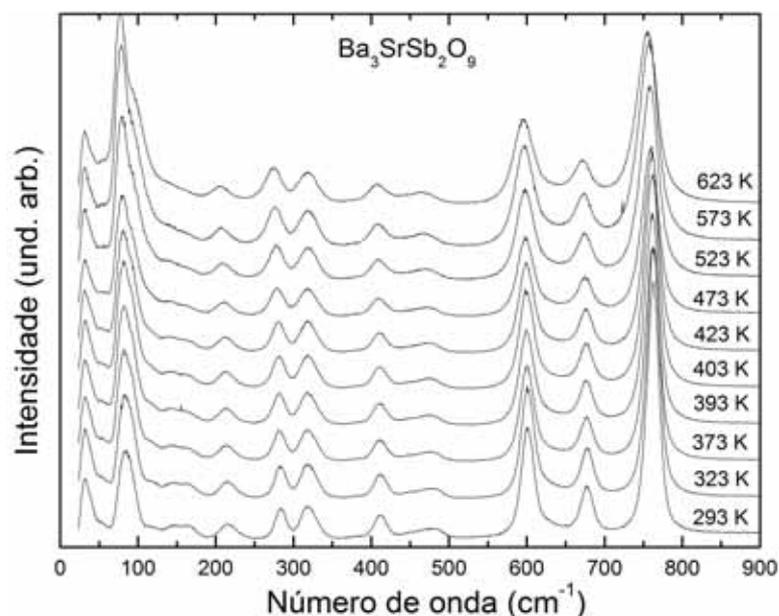


Figura 103: Espectro Raman dependente da temperatura para o $\text{Ba}_3\text{SrSb}_2\text{O}_9$

As medidas de infravermelho do BMS, BCS e BSS para várias temperaturas foram obtidas por absorção na pastilha de KBr, na região do infravermelho médio e na pastilha de PEAD, na região do infravermelho distante. No entanto, esta técnica não foi promissora em indicar alguma transição estrutural nestes compostos. Como se pode observar no inset das Figuras 104, 105 e 107, o modo de 600 cm^{-1} no BMS e 448 cm^{-1} no BCS e BSS desaparecem com o aumento de temperatura, porém, devido à suavidade do processo não se pode afirmar qual temperatura é característica da transição.

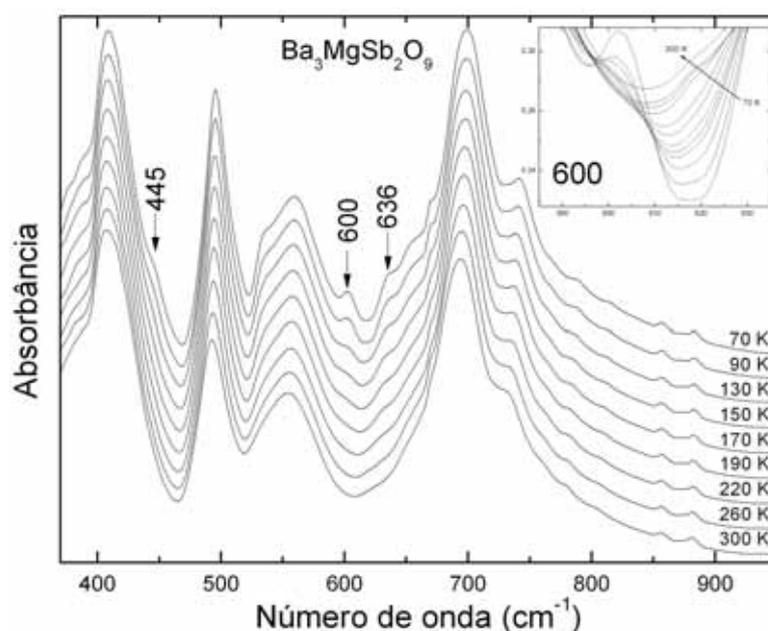


Figura 104: Gráficos de infravermelhos em diferentes temperaturas para o $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$.

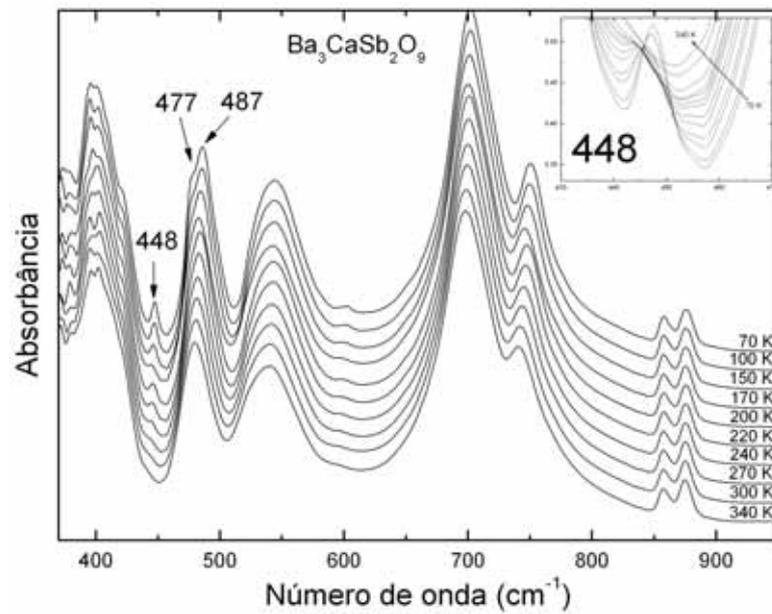


Figura 105: Espectro de absorção no infravermelho médio em função da temperatura para o BCS

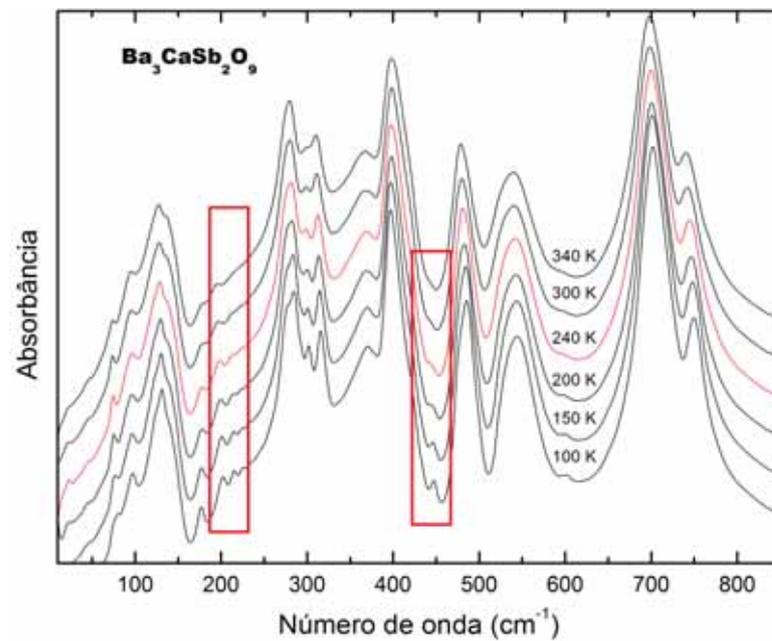


Figura 106: Espectro de absorção no infravermelho em função da temperatura para o BCS

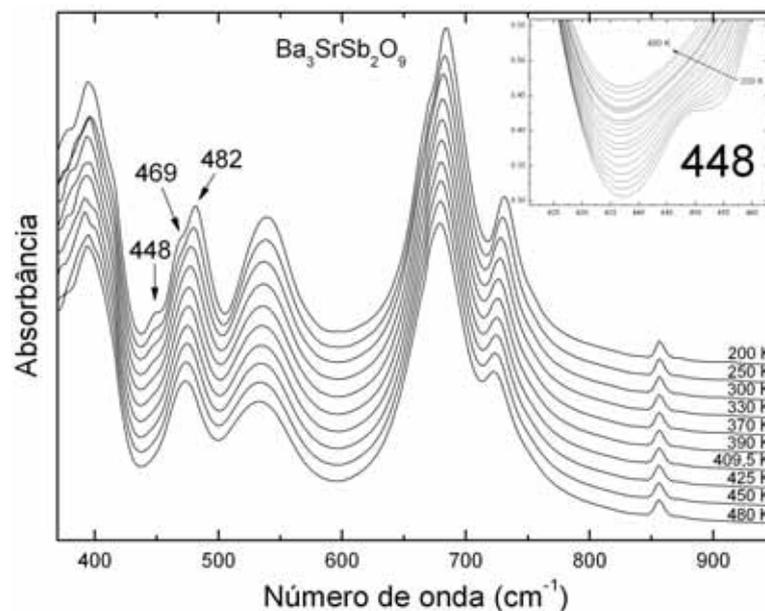


Figura 107: Espectro de IR dependente da temperatura para o $\text{Ba}_3\text{SrSb}_2\text{O}_9$

Da mesma forma que o observado para a amostra de PFN, a técnica de espalhamento Raman foi bem mais eficiente em mostrar as transições de fase sofridas pelas perovskitas 6H do que a técnica de absorção no infravermelho.

Obteve-se nos cálculos de vibração molecular (Hartree-Fock) e de rede (**GF** de Wilson) um bom acordo na classificação dos fônons destas perovskitas. Além do mais, esta classificação foi extremamente útil em auxiliar a observação do início de transição estrutural no BMS (Fig. 100), pois, as modificações estruturais entre as fases hexagonal, monoclinica e triclinica mostraram-se bastantes sutis.

5 *Conclusões*

Neste trabalho foram investigados os espectros vibracionais de duas perovskitas políticas: 3C (PFN) e 6H ($\text{Ba}_3\text{BSb}_2\text{O}_9$). Em ambos os casos a dependência com a temperatura dos espectros Raman e infravermelho (distante e médio) obtidos numa ampla faixa de temperatura evidenciou as transformações estruturais destes sistemas. Para realizar tais medidas foi necessário desenvolver acessórios e metodologias específicas para cada uma das técnicas utilizadas.

No caso da perovskita 3C PFN, foi observado que o espectro Raman possui um aspecto de espalhamento de primeira ordem para os fônons de frequência menor que 950 cm^{-1} e acima desta frequência os modos foram atribuídos a processos de 2 fônons. Nestes espectros a largura preponderante em alguns modos ressalta o caráter de desordem no sistema da perovskita. Por outro lado, a largura característica dos espectros de absorção de infravermelho indicam que as vibrações deste material são fortemente polares. Algumas diferenças dos espectros de absorção foram observadas no resfriamento como o aparecimento de um modo em 700 e outro em 800 cm^{-1} , porém, devido a falta de um modelo de ajuste dos espectros, não foi possível extrair maiores informações destes, o que de certa forma dificultou a interpretação dos resultados obtidos por essa técnica.

Ao contrário do obtido por espectroscopia de absorção, o espalhamento Raman mostrou-se uma técnica bastante eficaz na observação da transição de fase estrutural e de ordem magnética e elétrica neste composto. Além do mais, umas das grandes vantagens experimentais deste trabalho foi a maior resolução espectral frente a trabalhos anteriores (82, 86), o que propiciou a observação de indícios de transição que não foram possíveis serem observados até então, como a transição da fase paraelétrica para a ferroelétrica ser associada a inversão da intensidade dos modos de 200 e 275 cm^{-1} em 400 K e a transição do estado de ordenamento paramagnético para o antiferromagnético ser acompanhada pelo surgimento de um novo fônon em 465 cm^{-1} na temperatura de 165 K , caracterizando assim, um acoplamento spin-fônon.

A classificação dos fônons da perovskita multiferróica foi devidamente realizada com base em compostos da família $\text{PbB}'_x\text{B}''_{1-x}\text{O}_3$. E pela observação da dependência dos parâmetros ajustáveis do espectro Raman em função da temperatura pôde-se inferir que a posição íon de Nb no centro do octaedro de oxigênios está diretamente relacionada à estabilização das nanoregiões polares (NRP), o que confere um caráter relaxor ao PFN, além de confirmar que a camada d^0 do nióbio induz um estado ferroelétrico no PFN (pelo menos local), através de ligações fortes com a camada p dos íons de oxigênios. Observando a largura a meia altura do modo de estiramento do Nb, também foi verificada uma transição entre fases ferroelétricas por volta de 258 K, sendo tal transição apenas reportada por Bokov em 1962 (18) e só recentemente, utilizando medidas anelásticas por Fraygola (111).

Ao contrário do que se havia previsto para perovskitas multiferróicas do tipo I, onde o íon de camada d^n apenas participa na formação da ordem magnética (47). No PFN a vibração de estiramento simétrico Fe-O possui uma mudança de inclinação em função da temperatura no entorno de 500K, o que caracteriza a participação do íon de Fe na formação da ordem ferroelétrica da cerâmica de PFN

As medidas de espalhamento, no entanto, indicaram uma transição da fase paraelétrica para a ferroelétrica em 400K, o que divergiu das medidas anelásticas anteriormente realizadas por Fraygola (111), que reportou a temperatura de Curie em 352 K. Porém, obteve-se um melhor acordo com os resultados de medidas dielétricas adquiridos pela mesma autora ($T_c \approx 381,7 \text{ K} - 386,6 \text{ K}$).

Já para as perovskitas 6H, à temperatura ambiente foram identificados 12 modos Raman e 11 modos infravermelhos para o BMS, 20 modos Raman e 14 modos infravermelhos para o BCS e 21 modos Raman e 12 modos infravermelhos para o BSS, sendo que os modos internos foram adequadamente classificados por cálculos clássicos da matriz \mathbf{GF} de Wilson e Hartree-Fock (HF) no íon livre de $\text{Sb}_2\text{O}_9^{8-}$. Ambos os métodos, mesmo não sendo baseados na mesma teoria, como cálculo clássico para \mathbf{GF} e quântico para HF, renderam um bom acordo entre seus resultados, apenas divergindo na classificação dos modos de 554, 338 e 315 cm^{-1} .

Em função da temperatura os espectros Raman do $\text{Ba}_3\text{MgSb}_2\text{O}_9$, $\text{Ba}_3\text{CaSb}_2\text{O}_9$ e $\text{Ba}_3\text{SrSb}_2\text{O}_9$ sofreram poucas alterações. No caso do BMS, a área normalizada dos modos E_{1g} ou E_{2g} foi o maior indício de transição, devido ao fato destes encontrarem-se superpostos na fase hexagonal e somente na fase monoclinica observa-se uma tendência clara ao split deste modos, o que é acompanhado pelo aumento da área em aproximadamente 140

K. No BCS a diminuição da frequência do modo de 481 cm^{-1} foi relacionada ao aumento das ligações coordenadas ao íon de O, na passagem da fase monoclinica para a triclinica em 240 K.

Em função da temperatura espectro de absorção de infravermelho das perovskitas 6H não rendeu indícios claros de transição de fase. Apenas o modo de 600 cm^{-1} no BMS e 448 cm^{-1} no BCS e BSS, desaparecem com o aumento de temperatura, no entanto, como as bandas de absorção têm grande largura, é difícil precisar onde tal fenômeno ocorre.

APÊNDICE A – Distribuição dos modos de vibração do dímero Sb_2O_9

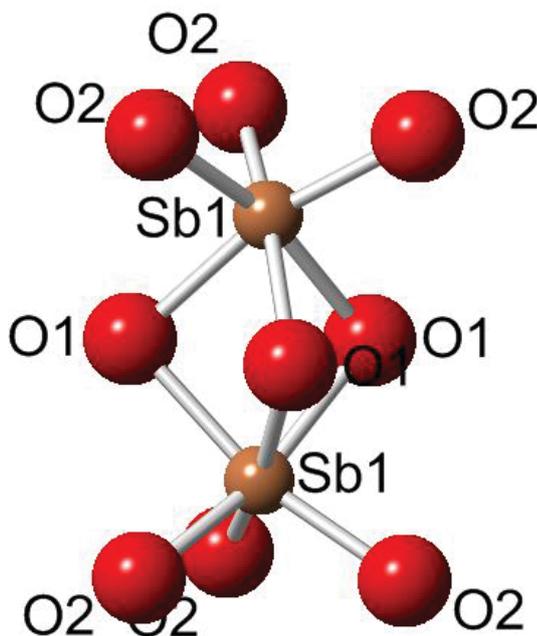


Figura 108: Grupamento iônico $(Sb_2O_9)^{8-}$ isolado na cela unitária com simetria pontual D_{3h}

O primeiro passo da análise do grupo do sítio molecular (133) é a determinação o grupo pontual D_{3h} , com o auxílio do fluxograma de determinação dos grupos pontuais (145), do grupamento iônico $(Sb_2O_9)^{8-}$. Agora, com o auxílio da tabela de caracteres do grupo D_{3h} e, sabendo que cada íon inalterado (m_j) pela operação de simetria no arranjo iônico irá contribuir com um traço da matriz de rotação

$$R_j = \begin{pmatrix} \cos \phi_j & -\sin \phi_j & 0 \\ \sin \phi_j & \cos \phi_j & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}$$

na matriz total de operação da classe j . Defini-se então, $\chi_j = m_j \chi_T$, onde $\chi_T = 2 \cos \phi_j \pm 1$

é o traço da matriz de rotação e o sinal é positivo ou negativo quando a operação é própria ou imprópria, respectivamente.

Assim, aplicando a relação de decomposição,

$$n^{(\gamma)} = \frac{1}{g} \sum_{\gamma=1}^k g_j \chi_j^{(\gamma)*} \chi_j$$

onde $n^{(\gamma)}$ é o número de vezes que a γ -ésima representação irreduzível aparece na representação redutível, cujos caracteres são os χ_j 's da tabela de caracteres do grupo D_{3h} (Tabela 20), pode-se, então, transformar a representação redutível em representações irreduzíveis do grupo D_{3h} , que se correlacionam aos modos vibracionais do grupo molecular.

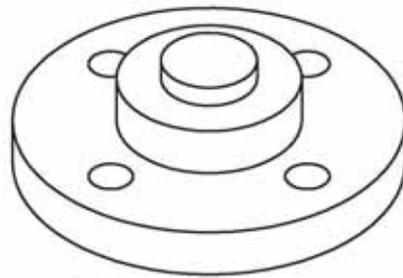
Tabela 20: Tabela de caracteres do grupo pontual D_{3h} , com n representando o número de representações irreduzíveis.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Regras de seleção		n_{χ_j}	n_{Γ_T}	n_{Γ_R}	n_{vib}
A'_1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	4	0	0	4
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1			1	0	0	1
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z		2	0	1	1
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	T_z		4	1	0	3
E'	2	-1	0	2	-1	0	(T_x, T_y)	$(\alpha_{xx}^y - \alpha_{yy}^y, \alpha_{xy}^x)$	6	1	0	5
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz})$	5	0	1	4
m_j	11	2	1	3	0	5						
χ_T	3	0	-1	1	-2	1						
χ_j	33	0	-1	3	0	5						

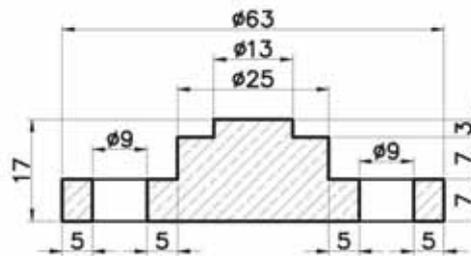
Desta forma, a distribuição total dos modos de vibração para o arranjo iônico $(Sb_2O_9)^{8-}$ fica: $\chi_j = 4A'_1 \oplus A''_1 \oplus 2A'_2 \oplus 4A''_2 \oplus 6E' \oplus 5E''$; onde $\Gamma_T = A''_2 \oplus E'$ representam os modos translacionais e $\Gamma_R = A'_2 \oplus E''$ os modos rotacionais do íon livre. Utilizando a notação de Black (139) os modos normais do íon $(Sb_2O_9)^{8-}$ podem ser classificados como:

$$\begin{aligned} \chi_j = & 4A'_1((\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4)) \oplus 4A''_2(trans, \nu_5, \nu_6, \nu_7) \oplus 6E'(trans, \nu_8, \nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}) \\ & \oplus 5E''(rot, \nu_{13}, \nu_{14}, \nu_{15}, \nu_{16}) \oplus A''_1(\nu_{17}) \oplus 2A'_2(rot, \nu_{18}) \quad (A.1) \end{aligned}$$

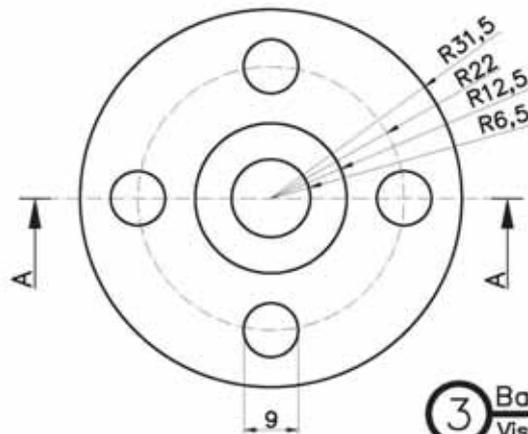
*APÊNDICE B - Projeto para usinagem do
pastilhador de alta
temperatura*



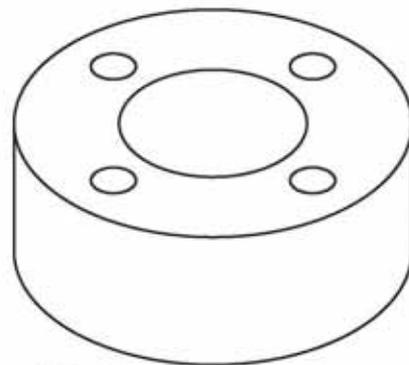
1 Base
Perspectiva isométrica
Escala 1/1



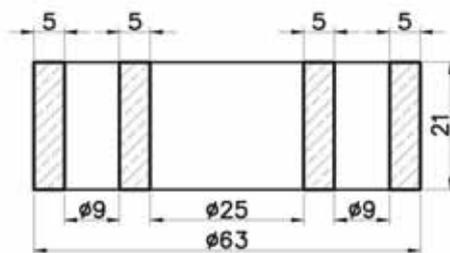
2 Base
Corte AA
Escala 1/1



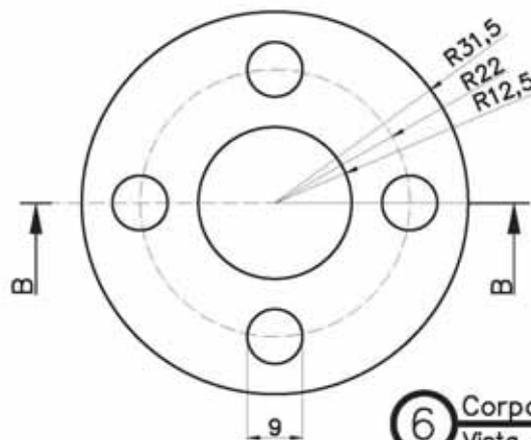
3 Base
Vista superior
Escala 1/1



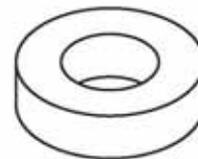
4 Corpo
Perspectiva isométrica
Escala 1/1



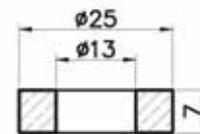
5 Corpo
Corte BB
Escala 1/1



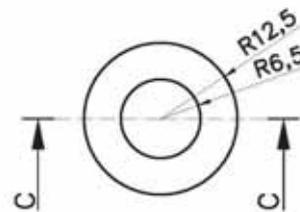
6 Corpo
Vista superior
Escala 1/1



7 Aruela
Perspectiva isométrica
Escala 1/1



8 Aruela
Corte CC
Escala 1/1



9 Aruela
Vista superior
Escala 1/1

Referências

- 1 BHALLA, A. S.; GUO, R. Y.; ROY, R. The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, v. 4, n. 1, p. 3–26, 2000.
- 2 BURBANK, R. D.; EVANS, H. T. The Crystal Structure of Hexagonal Barium Titanate. *Acta Crystallographica*, v. 1, n. 1-6, p. 330–&, 1948.
- 3 YU, J. et al. Giant Dielectric Constant of Hexagonal BaTiO₃ Crystal Grown by Containerless Processing. *Chemistry of Materials*, v. 16, n. 21, p. 3973–3975, 2004.
- 4 SPALDIN, N. A.; FIEBIG, M. Materials science. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science (New York, N.Y.)*, v. 309, n. 5733, p. 391–2, 2005.
- 5 HILL, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, v. 104, n. 29, p. 6694–6709, 2000.
- 6 FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 38, n. 8, p. R123–R152, 2005.
- 7 KHOMSKII, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*, v. 2, 2009.
- 8 MOSTOVOY, M. Ferroelectricity in Spiral Magnets. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 96, n. 6, p. 067601, 2006.
- 9 CHOI, Y. et al. Ferroelectricity in an Ising Chain Magnet. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 4, p. 047601, 2008.
- 10 RABE, K. M.; AHN, C. H.; TRISCONI, J. M. *Physics of ferroelectrics: a modern perspective*. [S.l.]: Springer, 2007.
- 11 DAGOTTO, E. *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance: the physics of manganites and related compounds*. [S.l.]: Springer, 2003.
- 12 GAO, X. S. et al. Ferroelectric and dielectric properties of ferroelectromagnet Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ ceramics and thin films. *Journal of Materials Science*, v. 35, n. 21, p. 5421–5425, 2000.
- 13 YANG, Y. et al. Magnetoelectric coupling in ferroelectromagnet Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ single crystals. *Physical Review B*, v. 70, n. 13, 2004.
- 14 KLEEMANN, W. et al. Coexistence of Antiferromagnetic and Spin Cluster Glass Order in the Magnetoelectric Relaxor Multiferroic PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃. *Physical Review Letters*, v. 105, n. 25, 2010.

- 15 GARCÍA-FLORES, A. F. et al. Temperature-dependent Raman scattering of multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}(1/2)\text{Nb}(1/2))\text{O}_3$. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, v. 23, n. 1, p. 015401, 2011.
- 16 DOI, Y.; HINATSU, Y.; OHOYAMA, K. Structural and magnetic properties of pseudo-two-dimensional triangular antiferromagnets $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$, and Ni). *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 49, p. 8923–8935, 2004.
- 17 CHENG, J. et al. High-Pressure Sequence of $\text{Ba}_3\text{NiSb}_2\text{O}_9$ Structural Phases: New $S=1$ Quantum Spin Liquids Based on Ni^{2+} . *Physical Review Letters*, v. 107, n. 19, 2011.
- 18 MILLER, W. et al. Giant magnetoelastic effect at the opening of a spin-gap in $\text{Ba}_3\text{BiIr}_2\text{O}_9$. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 134, n. 6, p. 3265–70, 2012.
- 19 MILLER, W. et al. Spin-gap opening accompanied by a strong magnetoelastic response in the $S=1$ magnetic dimer system $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$. *Physical Review B*, v. 84, n. 22, 2011.
- 20 BRESE, N. E.; O'KEEFFE, M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, v. 47, n. 2, p. 192–197, 1991.
- 21 FRAYGOLA, B. M. *Caracterização Elétrica, Dielétrica e Anelástica de Transições de Fase em Cerâmicas de $\text{Pb}(\text{Fe}1/2\text{Nb}1/2)\text{O}_3$* . 144 p. Tese (Dissertação) — Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- 22 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, Structural science*, v. 64, n. Pt 2, p. 154–9, 2008.
- 23 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.
- 24 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.
- 25 SINGH, S. P. et al. Evidence for monoclinic crystal structure and negative thermal expansion below magnetic transition temperature in $\text{Pb}(\text{Fe}1/2\text{Nb}1/2)\text{O}_3$. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 24, p. 242915, 2007.
- 26 PENG, W. et al. Spin-lattice coupling in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, v. 94, n. 1, p. 012509, 2009.
- 27 LUFASO, M. W. et al. Crystal Chemistry and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ba}_3\text{MNb}_2-x\text{Sb}_x\text{O}_9$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$). *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 16, p. 4250–4255, 2005.

- 28 LING, C. D. et al. Structures, phase transitions and microwave dielectric properties of the 6H perovskites $Ba_3BSb_2O_9$, B=Mg, Ca, Sr, Ba. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, n. 3, p. 479–483, 2009.
- 29 LEWARS, E. G. *Computational Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011.
- 30 TRIGUNAYAT, G. C.; VERMA, A. R. Interferometric and X-Ray Investigation of Polytypism in Cadmium Iodide Crystals in Relation to Crystal Growth. *Acta Crystallographica*, v. 15, n. May, p. 499–&, 1962.
- 31 JAGODZINSKI, H. Eindimensionale fehlordnung in kristallen und ihr einfluss auf die rontgeninterferenzen. i. berechnung des fehlordnungsgrades aus den rontgenintensitaten. *Acta crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 2, n. 4, p. 201–207, 1949.
- 32 VERMA, A. R.; KRISHNA, P. *Polymorphism and polytypism in crystals*. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc, 1966.
- 33 TAKEDA, Y. et al. Crystal-Structure of Banio3. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, v. 32, n. Aug15, p. 2464–2466, 1976.
- 34 GOODENOUGH, J. B.; LONGO, J. M. *Crystallographic and magnetic properties of perovskite and perovskite-related compounds*. [S.l.]: Springer-Verlag: Berlin, 1970. 126–314 p.
- 35 TREIBER, U.; KEMMLER-SACK, S. Uber die Kationenordnung in Perowskiten mit hexagonaler $BaTiO_3$ -Struktur vom Typ $Ba_3BIISb_2O_9$ (BII = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn). *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie*, v. 487, n. 1, p. 161–177, 1982.
- 36 HARDY, A. Structures Cristallines De Deux Varietes Allotropiques De Manganite De Baryum - Nouvelle Structure Abo_3 . *Acta Crystallographica*, v. 15, n. 3, p. 179–&, 1962.
- 37 GALASSO, F. S. *Structure, properties, and preparation of perovskite-type compounds*. Oxford: Pergamon Press Oxfond, 1969. 207 p.
- 38 GELLER, S.; WOOD, E. A. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and $YFeO_3$, $YCrO_3$, $YAIO_3$. *Acta Crystallographica*, International Union of Crystallography, v. 9, n. 7, p. 563–568, 1956.
- 39 De Jong, W. F. The crystal structure of the cubic Na-W-bronzes. *Z. Krist*, v. 81, p. 314, 1932.
- 40 XU, Y.; YUHUAN, X. *Ferroelectric materials and their applications*. Amsterdam: North-Holland, 1991. 391 p.
- 41 BOKOV, A. A.; YE, Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 1, p. 31–52, 2006.
- 42 SMOLENSKII, G. A.; BOKOV, V. A. Coexistence of Magnetic and Electric Ordering in Crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 35, n. 3, p. 915, 1964.
- 43 IVANOV, S. A. et al. Investigation of the structure of the relaxor ferroelectric $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ by neutron powder diffraction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 12, n. 11, p. 2393–2400, 2000.

- 44 BOKOV, V. A.; MYLNIKOVA, I. E.; SMOLENSKII, G. A. FERROELECTRIC ANTIFERROMAGNETICS. *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 15, n. 2, p. 447–449, 1962.
- 45 HIKICHI, Y. et al. Preparation, thermal change and dielectric properties of cubic perovskites. *Materials Research Bulletin*, v. 17, n. 11, p. 1371–1377, 1982.
- 46 LIU, Y. et al. Synthesis, structure and properties of the hexagonal perovskite, $\text{h-BaTi}_{1-x}\text{HoxO}_{3-x/2}$. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, n. 29, p. 5201, 2009.
- 47 AKISHIGE, Y. et al. Dielectric Properties of Ferroelectric Hexagonal BaTiO_3 . *Journal of the Physics Society Japan*, v. 58, n. 3, p. 930–939, 1989.
- 48 SINCLAIR, D. C. et al. Structure and electrical properties of oxygen-deficient hexagonal BaTiO_3 . *Journal of Materials Chemistry*, v. 9, n. 6, p. 1327–1331, 1999.
- 49 PARADIS, P.-F. et al. Hybrid electrostatic-aerodynamic levitation furnace for the high-temperature processing of oxide materials on the ground. *Review of Scientific Instruments*, v. 72, n. 6, p. 2811, 2001.
- 50 YU, J. et al. Extrinsic origin of giant permittivity in hexagonal BaTiO_3 single crystals: Contributions of interfacial layer and depletion layer. *Applied Physics Letters*, v. 87, n. 25, p. 252904, 2005.
- 51 RÖNTGEN, W. C. Ueber die durch Bewegung eines im homogenen elektrischen Felde befindlichen Dielectricums hervorgerufene electrodynamische Kraft. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 271, n. 10, p. 264–270, 1888.
- 52 CURIE, P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, v. 3, n. 1, p. 393–415, 1894.
- 53 DEBYE, P. Bemerkung zu einigen neuen Versuchen über einen magneto-elektrischen Richteffekt. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 36, n. 4, p. 300–301, 1926.
- 54 LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. *Course of Theoretical Physics: Vol.: 8: Electrodynamics of Continuous Media*. [S.l.]: Pergamon Press, 1960.
- 55 DZYALOSHINSKII, I. E. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 10, n. 3, p. 628–629, 1960.
- 56 ASTROV, D. N. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Soviet Physics JETP-USSR*, v. 11, n. 3, p. 708–709, 1960.
- 57 SPALDIN, N. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- 58 SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, v. 162, n. 1, p. 317–338, 1994.
- 59 EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, v. 442, n. 7104, p. 759–65, 2006.
- 60 GRIMMER, H. The forms of tensors describing magnetic, electric and toroidal properties. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 161, n. 1, p. 181–189, 1994.

- 61 ASCHER, E. Higher-order magneto-electric effects. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 17, n. 145, p. 149–157, 1968.
- 62 RIVERA, J.-P. On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to Cr-Cl boracite. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 161, n. 1, p. 165–180, 1994.
- 63 KIMURA, T. et al. Magnetic control of ferroelectric polarization. *Nature*, v. 426, n. 6962, p. 55–8, 2003.
- 64 IKEDA, N. Ferroelectric properties of triangular charge-frustrated LuFe₂O₄. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 43, p. 434218, 2008.
- 65 PICOZZI, S.; EDERER, C. First principles studies of multiferroic materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 30, p. 303201, 2009.
- 66 RAMESH, R.; SPALDIN, N. a. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature materials*, v. 6, n. 1, p. 21–9, 2007.
- 67 KHOMSKII, D. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 306, n. 1, p. 1–8, 2006.
- 68 SMOLENSKII, G. A. et al. *Ferroelectrics and Related Materials*. [S.l.]: Gordon & Breach Publishing Group, 1987. 241 p.
- 69 SMOLENSKIÄ, G. A.; CHUPIS, I. E. Ferroelectromagnets. *Soviet Physics Uspekhi*, v. 25, n. 7, p. 475–493, 1982.
- 70 TROYANCHUK, I. O. et al. Anomalous magnetic properties of Bi-containing manganites. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 78, p. 212–215, 1994.
- 71 TSAI, M.-H.; TANG, Y.-H.; DEY, S. K. Co-existence of ferroelectricity and ferromagnetism in 1.4 nm SrBi₂Ta₂O₁₁ film. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 46, p. 7901–7915, 2003.
- 72 EFREMOV, D. V.; BRINK, J. van den; KHOMSKII, D. I. Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. *Nature materials*, v. 3, n. 12, p. 853–6, 2004.
- 73 Van Aken, B. B. et al. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃. *Nature materials*, v. 3, n. 3, p. 164–70, 2004.
- 74 GOLDSCHMIDT, V. M. The laws of crystal chemistry. *Naturwissenschaften*, v. 14, n. 2012, p. 477–485, 1926.
- 75 KIMURA, T. et al. Distorted perovskite with eg₁ configuration as a frustrated spin system. *Physical Review B*, v. 68, n. 6, p. 060403, 2003.
- 76 CHEONG, S.-W.; MOSTOVOY, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nature materials*, v. 6, n. 1, p. 13–20, 2007.
- 77 KIMURA, T. et al. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 67, n. 18, p. 180401, 2003.

- 78 KIMURA, T. et al. Magnetoelectric phase diagrams of orthorhombic RMnO_3 ($\text{R}=\text{Gd}$, Tb , and Dy). *Physical Review B*, v. 71, n. 22, p. 224425, 2005.
- 79 LAWES, G.; KENZELMANN, M.; BROHOLM, C. Magnetically induced ferroelectricity in the buckled Kagome antiferromagnet $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, n. 43, p. 434205, 2008.
- 80 SMOLENSKII, G. A. et al. New Ferroelectrics of Complex Composition .2. $\text{Pb}_2\text{Fe}_3+\text{Nb}_6$ and $\text{Pb}_2\text{ybnbo}_6$. *Soviet Physics-Technical Physics*, v. 3, n. 10, p. 1981–1982, 1958.
- 81 RANDALL, C. A. et al. Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order. *Journal of Materials Research*, v. 5, n. 04, p. 829–834, 1990.
- 82 KANIA, A.; TALIK, E.; KRUCZEK, M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Magnetic and Dielectric Studies of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ Single Crystals. *Ferroelectrics*, v. 391, n. 1, p. 114–121, 2009.
- 83 LENTE, M. et al. Nature of the magnetoelectric coupling in multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics. *Physical Review B*, v. 78, n. 5, 2008.
- 84 YE, Z. et al. Synthesis, structure and properties of the magnetic relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ [PFW]. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 32, p. S1028–S1031, 1998.
- 85 MITOSERIU, L. et al. Magnetic properties of $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ - PbTiO_3 solid solutions. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 26, p. 5509, 2003.
- 86 RAEVSKI, I. et al. Experimental evidence of the crucial role of nonmagnetic Pb cations in the enhancement of the Néel temperature in perovskite $\text{Pb}_{1-x}\text{BaxFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. *Physical Review B*, v. 80, n. 2, 2009.
- 87 HOU, S.; BLOEMBERGEN, N. Paramagnetoelectric Effects in $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Physical Review*, v. 138, n. 4A, p. A1218–A1226, 1965.
- 88 BLINC, R. et al. Magnetoelectric Effect in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Ferroelectrics*, v. 349, n. 1, p. 16–20, 2007.
- 89 MITSEK, A.; SMOLENSKII, G. THERMODYNAMIC THEORY OF PIEZOFERRO-MAGNETISM. *SOVIET PHYSICS-SOLID STATE*, AMER INST PHYSICS, v. 4, n. 12, p. 2620–2627, 1963.
- 90 BLINC, R. et al. ^{17}O and ^{93}Nb NMR investigation of magnetoelectric effect in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 8, p. 084105, 2008.
- 91 BHAT, V. et al. Tuning the multiferroic properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ by cationic substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 280, n. 2-3, p. 221–226, 2004.
- 92 KUMAR, A. et al. Glasslike state in $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ single crystal. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 23, p. 232902, 2008.

- 93 ROTARU, G. et al. Spin-glass state and long-range magnetic order in $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ seen via neutron scattering and muon spin rotation. *Physical Review B*, v. 79, n. 18, 2009.
- 94 WATANABE, T.; KOHN, K. Magnetoelectric effect and low temperature transition of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ single crystal. *Phase Transitions*, GORDON BREACH SCI PUBL LTD, v. 15, n. 1, p. 57–68, 1989.
- 95 CORREA, M. et al. Phonon anomalies and phonon-spin coupling in oriented $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ thin films. *Physical Review B*, v. 83, n. 1, 2011.
- 96 MIHAILOVA, B. et al. High-temperature structural transformations in the relaxor ferroelectrics $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{Pb}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. *Physical Review B*, v. 77, n. 17, 2008.
- 97 CORREA, M. et al. Observation of magnetoelectric coupling in glassy epitaxial $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 19, p. 192907, 2008.
- 98 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.
- 99 LING, C. D.; AVDEEV, M.; AIVAZIAN, K. Synthesis, structure, and stability of the high-temperature 6H-type perovskite phase $\text{Ba}_3\text{BaSb}_2\text{O}_9$. *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, v. 63, n. Pt 4, p. 584–8, 2007.
- 100 BLASSE, G. New compounds with perovskite-like structures. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 27, n. 5, p. 993–1003, 1965.
- 101 ISTOMIN, S. et al. Synthesis and characterization of novel 6-H perovskites $\text{Ba}_2\text{CO}_{2-x}\text{Sb}_x\text{O}_{6-y}$, $0.6 \leq x \leq 0.8$ and $x=1.33$ ($\text{Ba}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$). *Materials Research Bulletin*, v. 39, n. 7-8, p. 1013–1022, 2004.
- 102 JACOBSON, A.; CALVERT, A. A powder neutron diffraction study of cation ordering in 6H $\text{Ba}_3\text{Sb}_2\text{NiO}_9$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 40, n. 3, p. 447–449, 1978.
- 103 BATTLE, P. et al. High-pressure phase transitions in the 6H perovskites $\text{Ba}_3\text{MSb}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 85, n. 1, p. 144–150, 1990.
- 104 ZHOU, H. D. et al. Spin Liquid State in the $S=1/2$ Triangular Lattice $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 106, n. 14, p. 147204, 2011.
- 105 BOSE, I. Spin gap antiferromagnets: materials and phenomena. *Current Science*, Current Science Association, v. 88, n. 1, p. 62–70, 2005.
- 106 RADAELLI, P. G. et al. Formation of isomorphous Ir^{3+} and Ir^{4+} octamers and spin dimerization in the spinel CuIr_2S_4 . *Nature*, v. 416, n. 6877, p. 155–8, 2002.
- 107 BULAEVSKII, L. N. Magnetic susceptibility of a chain of spins with antiferromagnetic interaction. *Sov Phys Solid State*, v. 11, p. 921–924, 1969.

- 108 SHANNON, R. D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *Journal of Applied Physics*, v. 73, n. 1, p. 348, 1993.
- 109 DOI, Y. et al. Crystal structures and magnetic properties of the 6H-perovskites $\text{Ba}_3\text{LnRu}_2\text{O}_9$ (Ln = Ce, Pr and Tb). *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 12, p. 3135–3140, 2001.
- 110 RETUERTO, M. et al. Crystal Structure and Magnetism of the 6H Hexagonal Double Perovskites $\text{Ba}_2\text{FeSbO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{CoSbO}_6-\delta$: A Neutron Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Study. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2008, n. 14, p. 2286–2294, 2008.
- 111 RIJSSENBEEK, J. et al. Electrical and magnetic properties of a series of ternary barium metal ruthenates: $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ (M=Fe, Co, Ni, Cu, and In). *Physical Review B*, v. 58, n. 16, p. 10315–10318, 1998.
- 112 SCHÜPP-NIEWA, B. et al. Crystal Structure of $\text{Ba}_3\text{ZrRu}_2\text{O}_9$ – a New 6H-(cch)₂ Perovskite. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, v. 632, n. 4, p. 572–576, 2006.
- 113 DOI, Y.; HINATSU, Y. Studies on magnetic susceptibility and specific heat for 6H-perovskite-type oxides $\text{Ba}_3\text{LnIr}_2\text{O}_9$ (Ln=La, Nd, Sm-Yb). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, n. 10, p. 3239–3244, 2004.
- 114 LIEGEOIS-DUYCKAERTS, M. Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds IV. Hexagonal perovskites: $\text{Ba}_2\text{BIIITeO}_6$ (BII = Ni, Co, Zn). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 31, n. 11, p. 1585–1588, 1975.
- 115 LIEGEOIS-DUYCKAERTS, M. Spectroscopic and structural studies of the hexagonal perovskite $\text{Ba}_2\text{CoTeO}_6$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 41, n. 4, p. 523–529, 1985.
- 116 PLATONOV, G. et al. Electron diffraction and x-ray diffraction investigation of atomic displacements in the ferromagnet $\text{pb}(\text{fe}_{0.5}\text{nb}_{0.5})\text{o}_3$. *Sov. Phys. Crystallogr*, v. 14, p. 692, 1970.
- 117 MABUD, S. X-ray and neutron diffraction studies of lead iron niobate ceramics and single crystals. *Phase Transitions*, Taylor & Francis, v. 4, n. 3, p. 183–200, 1984.
- 118 BRUNSKILL, I. 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.
- 119 EHSES, K.; SCHMID, H. Die hochtemperaturphasenumwandlungen von $\text{pbfe}_{0.5}\text{nb}_{0.5}\text{o}_3$. *Z. Kristallogr*, v. 162, n. 1, p. 64–66, 1983.
- 120 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.
- 121 SAMARA, G. A. Ferroelectricity Revisited - Advances in Materials and Physics. In: EHRENREICH, H.; SPAEPEN, F. (Ed.). *SOLID STATE PHYSICS. VOL. 56*. 1. ed. Cambridge: [s.n.], 2001. cap. 3, p. 239–458.

- 122 SVITELSKIY, O. et al. Polarized Raman study of the phonon dynamics in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ crystal. *Physical Review B*, v. 68, n. 10, 2003.
- 123 BLINC, R. et al. 207Pb NMR study of the relaxor behavior in PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 63, n. 2, p. 024104, 2000.
- 124 KIRILLOV, V. V.; ISUPOV, V. A. Relaxation polarization of PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃(PMN)-A ferroelectric with a diffused phase transition. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 5, n. 1, p. 3–9, 1973.
- 125 SANTOS, I. et al. Transição de Fase Difusa e Propriedades Dielétricas de Cerâmicas Ferroelétricas de (Pb, Ba)Nb₂O₆. *Materials Research*, v. 5, n. 1, p. 13–19, 2002.
- 126 SILVA, E. N. *Propriedades vibracionais de perovskitas complexas ordenadas*. 180 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Ceará, 2008.
- 127 FOX, M. *Optical Properties of Solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 2001. 305 p p.
- 128 HUSSON, E.; ABELLO, L.; MORELL, A. Short-range order in ceramics by Raman spectroscopy. *Materials Research Bulletin*, v. 25, n. 4, p. 539–545, 1990.
- 129 SINY, I. G.; SMIRNOVA, T. A. Preceding paraphases in "diffuse transition" ferroelectrics. *Ferroelectrics*, Taylor & Francis, v. 90, n. 1, p. 191–194, 1989.
- 130 MIHAILOVA, B. et al. Local structure and dynamics in relaxor-ferroelectric PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O₃ and PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O₃ single crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 5, p. 1091–1105, 2002.
- 131 SANCHEZ, D. A. et al. Symmetries and multiferroic properties of novel room-temperature magnetoelectrics: Lead iron tantalate - lead zirconate titanate (PFT/PZT). *AIP Advances*, v. 1, n. 4, p. 042169, 2011.
- 132 PROSANDEEV, S. et al. Lattice dynamics in PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃. *Physical Review B*, v. 70, n. 13, 2004.
- 133 RAMIREZ, M. O. et al. Two-phonon coupling to the antiferromagnetic phase transition in multiferroic BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 2, p. 022511, 2008.
- 134 ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.
- 135 MÜLLER, U. *Inorganic structural chemistry*. Second edi. [S.l.]: New York, 1993.
- 136 GOODENOUGH, J. B.; KAFALAS, J. A. Exploring the A+B₅+O₃ compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 6, n. 4, p. 493–501, 1973.
- 137 MATHIEU, J. P. *Spectres de vibration: et symétrie des molécules et des cristaux*. [S.l.]: Hermann, 1945.
- 138 ZIEGLER, R. J.; RISEN, W. M. Spectroscopic studies of metal-metal bonding. V. Direct and indirect intermetallic forces from the vibrational spectra and analyses of M₂Cl₉₃-(M = chromium, tungsten) ions. *Inorganic Chemistry*, American Chemical Society, v. 11, n. 11, p. 2796–2803, 1972.

- 139 FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 03. Gaussian*. 2004.
- 140 BLACK, J. D. et al. Polarized infrared and Raman studies of some tri- μ -chloro-bis(trichlorochromate(III)) single crystals and normal-coordinate analysis of the $\text{Cr}_2\text{Cl}_9^{3-}$ ion. *Inorganic Chemistry*, v. 14, n. 6, p. 1257–1262, 1975.
- 141 WILSON, E. B.; DECIUS, J. C.; CROSS, P. C. *Molecular vibrations : the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. New York: Dover, 1980. xi, 388 p. p.
- 142 DOWTY, E. *VIBRATZ*. 2006.
- 143 GALE, J. D.; ROHL, A. L. *The general utility lattice program (GULP)*. [S.l.]: Taylor & Francis, 2003. 291–341 p.
- 144 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic materials: Science and Engineering*. [S.l.]: Springer, 2007. 716 p.
- 145 COTTON, F. A. *Chemical applications of group theory*. 3^ª ed. New York: John Wiley & Sons, 2008. 480 p.