



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

RAFAEL DE LIMA BARBOSA

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS INTRÍNSECAS DE PEROVSKITAS
DUPLAS RE_2CoMnO_6 (RE = ÍON TERRA RARA)

FORTALEZA

2017

RAFAEL DE LIMA BARBOSA

**PROPRIEDADES DIELETRICAS INTRINSECAS DE PEROVSKITAS DUPLAS
 RE_2COMNO_6 (RE = ÍON TERRA RARA)**

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

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

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B211p Barbosa, Rafael de Lima.

Propriedades dielétricas intrínseca de perovskitas duplas RE₂CoMnO₆ (RE=íon terra rara) / Rafael de Lima Barbosa. – 2017.

69 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal.

1. Multiferoicos. 2. Perovskitas duplas. 3. Infravermelho. 4. Ressonadores. I. Título.

CDD 530

RAFAEL DE LIMA BARBOSA

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS INTRÍNSECAS DE PEROVSKITAS DUPLAS
RE2COMNO6 (RE = ÍON TERRA-RARA)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 10/04/2017.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Rosivaldo Xavier da Silva
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

A Deus.

Aos meus pais, Ermancio e Maria Juarita.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente por me conceder força e saúde para vencer mais esta importante etapa em minha vida.

Ao Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal, pelos importantes conhecimentos a mim concedidos, pelo exemplo de profissionalismo, por sua orientação de forma concisa e presente, pelas valorosas contribuições para o desenvolvimento deste projeto e também pelo apoio nos momentos de dificuldade.

Ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala pelos conhecimentos iniciais indispensáveis a execução do mestrado, pelo incentivo durante o período de estudos e pela sua presença marcante durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Bruno Sousa, Fábio Medeiros, Yara Santiago, Silmara Alves e João Victor pelas conversas e companheirismo durante o período no Laboratório e durante as análises dos resultados obtidos.

A todos os membros da Secretaria da Pós-graduação em Física e a todos profissionais envolvidos pelo seu empenho no transcorrer destas atividades.

A todos os meus familiares pelo apoio, pelo incentivo e pelos conselhos.

Ao meu pai Ermancio de Sousa Barbosa pelos valorosos ensinamentos no decorrer da minha vida.

À minha mãe Maria Juarita de Lima Barbosa por todo o apoio e por toda a dedicação.

Aos professores do Departamento de Física pela paciência e pelo excelente trabalho.

A todos os meus colegas e aqueles que me apoiaram mesmo à distância.

“A realidade não deve ser prioridade sobre as relações públicas, pois a natureza não pode ser enganada.”

Richard Feynman.

RESUMO

As cerâmicas dielétricas com estrutura perovskita dupla ordenada com estequiometria RE_2CoMnO_6 , na qual RE é um íon terra-rara, são usualmente multiferróicas com temperaturas críticas de transição magnética e elétrica dependendo do íon RE. Esta família de materiais cristaliza-se na simetria $P2_1/n$ quando há o ordenamento dos íons Mn e Co. Esta estrutura monoclinica, tem um distorção diretamente ligada ao tamanho do íon RE, o que influencia diretamente suas propriedades. Neste trabalho investigamos as propriedades dielétricas intrínsecas destas amostras para RE = Tb, Dy, Ho, Yb e Tm. Tais propriedades foram investigadas por espectroscopia de reflexão especular no infravermelho, permitindo estimar tanto a constante dielétrica estática intrínseca devido aos fônons polares, como as perdas dielétricas devido a estes fônons, o que permite estimar o fator de qualidade em micro-ondas máximo obtido quando se conforma um ressonador dielétrico com o respectivo material. Nossos resultados mostram que, assim como obtido para o La_2CoMnO_6 (LaCMO), principal composto desta família, a constante dielétrica estática intrínseca é reduzida. No caso do LaCMO, medidas dielétricas realizadas por outros pesquisadores mostraram efeito colossal, cuja origem eram efeitos extrínsecos. Portanto, nosso resultado permite prever que qualquer efeito que leve a obter constantes dielétricas muito altas tem natureza extrínseca nesta família de materiais. Além disso, a análise do fator de qualidade mostrou que tais cerâmicas tem fator de qualidade compatível com aqueles empregados em ressonadores dielétricos para micro-ondas desde que a constante dielétrica baixa não seja um problema.

Palavras-chave: Multiferróicos, perovskitas duplas, infravermelho, ressonadores.

ABSTRACT

Dielectric ceramics with ordered double perovskite structure and $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$ stoichiometry, in which RE is a rare-earth ion, are usually multiferroic with critical magnetic and electrical transition temperatures depending on the RE ion. This family of materials crystallizes in the $P2_1/n$ symmetry when there is ordering of the Mn and Co ions. This monoclinic structure has a distortion directly dependent on the RE ionic size, influencing directly the properties of these materials. In this work, we investigate the intrinsic dielectric properties of these samples for RE = Tb, Dy, Ho, Yb and Tm. These properties were investigated by infrared reflection spectroscopy, allowing to estimate both the intrinsic static dielectric constant and the dielectric losses due to the polar phonons, which allows estimating the maximum microwave quality factor obtained when a resonator is formed with the respective materials. Our results show that, as obtained for $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (LaCMO), the main compound of this family, the intrinsic static dielectric constant is reduced. In the case of LaCMO, dielectric measurements performed by other authors showed a colossal effect, whose origin was extrinsic effects. Therefore, our result allows to predict that any effect that leads to very high dielectric constants is extrinsic in this family of materials. In addition, the analysis of the quality factor showed that such ceramics have a quality factor compatible with those employed in microwave dielectric resonators since the low dielectric constant is not a problem.

Keywords: Multiferroics, double perovskites, infrared, resonators.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática dos diferentes tipos de acoplamento existentes em materiais. Adaptado da Ref. [10].4
- Figura 2 - Diferentes mecanismos microscópicos encontrados em multiferroicos do tipo I. Em perovskitas mistas (a), íon ferroelétricos d^0 (verde) deslocados dos centros dos octaedros O_6 (amarelo) coexistem ordenadamente com íon magnéticos d^n (vermelho). (b) Em materiais como o BiFeO_3 e o PbVO_3 , o ordenamento de pares isolados (lóbulos amarelos) de íon Pb^{+2} e Bi^{+3} (laranja), contribuem para a polarização (seta verde). (c) Em sistemas com ordenamento de carga, a coexistência de posições inequivalentes com diferentes cargas, e ligações inequivalentes gera ferroeletricidade. (d) O mecanismo geométrico de geração de polarização encontrado no YMnO_3 . As ligações Y-O geram dois dipolos down por um dipolo up, gerando ferroeletricidade no sistema, o qual é multiferroico quando os spins do Mn se ordenam a baixas temperaturas. Adaptado da Ref. [11].6
- Figura 3 - Estruturas de spin relevantes para multiferroicos do tipo II. (a) Densidade de onda de spin sinusoidal. Todos os spins alinhados em uma direção, mas variam em amplitude. (b) A espiral cicloidal com o vetor de onda $Q=Q_x$ e os spins girando no plano (x,z) . Ocorre neste caso uma polarização $P_z \neq 0$. (c) Na chamada rotação própria (proper screw), os spins giram em um plano perpendicular a Q . Ref. [25].8
- Figura 4 - Estrutura perovskita cúbica ideal. (a) Base do cubo, com íon B na origem. (b) Coordenação dodecaédrica dos íon A e octaédrica dos íons B. (c) Visão de A na base do cubo. Ref. [38].110
- Figura 5 - Diferentes ordenamentos do cátion B encontrados em perovskitas $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_6$. (a) *Rock salt*, (b) ordenamento em camada e (c) ordenamento em coluna. Ref. [31]15
- Figura 6- Célula unitária de uma perovskita dupla ordenada (a) em perfil e (b) de frente. Os círculos indicam os íons A, enquanto que os octaedros em azul e vermelho indicam os octaedros cujos íons centrais são B' e B'' , respectivamente.16
- Figura 7 - Caminho de integração para calcular a integral na Eq. (12), adaptado da ref. [36].22
- Figura 8 - Espectrômetro FTIR VERTEX 70V utilizado neste trabalho.29
- Figura 9 - Esquema óptico do espectrômetro FTIR VERTEX 70V utilizado neste trabalho.30
- Figura 10 - Espectro de refletividade das amostras de RECMO cerâmico, à temperatura ambiente...33
- Figura 11 - Espectro de refletividade no infravermelho do LCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio. Adaptado da Ref. [38].34
- Figura 12 - Modos de vibração polares dos tipos (a) Slater, (b) Last e (c) Axe, comumente observado em perovskitas simples do tipo ABX_334
- Figura 13 - Espectro de refletividade no infravermelho do DyCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.35

- Figura 14 - Espectro de refletividade no infravermelho do HoCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.36
- Figura 15 - Espectro de refletividade no infravermelho do TbCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.36
- Figura 16 - Espectro de refletividade no infravermelho do YbCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.37
- Figura 17 - Espectro de refletividade no infravermelho do TmCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.37
- Figura 18 - Parte real da função dielétrica das cerâmicas RECMO cerâmicas na região do infravermelho distante.....39
- Figura 19 - Parte imaginária da função dielétrica das cerâmicas RECMO cerâmicas na região do infravermelho distante.....40
- Figura 20 - Parte imaginária do inverso da constante dielétrica das cerâmicas RECMO cerâmicas na região do infravermelho distante.....41
- Figura 21 - Comportamento da constante dielétrica estática e do fator de qualidade para cerâmicas RECMO em função do fator de tolerância. A amostra de RE = La ordenada e desordenada (La*) foram inseridas para fins de comparação.48
- Figura 22 - Comportamento da constante dielétrica estática e do fator de qualidade para cerâmicas RECMO em função do fator de tolerância. A amostra de RE = La ordenada e desordenada (La*) foram inseridas para fins de comparação.50

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Grupos espaciais para os 23 sistemas de rotações descritos por Glazer [28-29].	13
Tabela II - Sistemas de rotação e respectivos números de perovskitas duplas reportadas com estrutura ordenada $A_2B'B''O_6$ tipo rock salt (acima) e estrutura desordenada $A_2B'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ (abaixo). Ref. [31].	17
Tabela III - Modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin para as amostras Re_2CoMnO_6 no grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ (#14 ou C_{2h}^5).	31
Tabela IV - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de DyCMO.	43
Tabela V - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de HoCMO.	44
Tabela VI - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de YbCMO.	45
Tabela VII - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de TmCMO.	46
Tabela VIII - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de TbCMO.	47
Tabela IX - Fatores de tolerância, qualidade e constante dielétrica calculados para as amostras cerâmica. A amostra de RE = La ordenada e desordenada (La^*) foram inseridas para fins de comparação.	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2	INTRODUÇÃO.....	3
2.1	Tipos de multiferróicos.....	4
2.2	Estrutura perovskita.....	9
2.2.1	<i>Perovskitas complexas</i>	14
2.2.2	<i>Ressonadores dielétricos</i>	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.1	A função dielétrica e a refletividade.....	20
3.2	As relações de Kramers-Kronig.....	22
3.2.1	<i>Modelo para a função dielétrica</i>	23
3.3	Refletividade no infravermelho e Propriedades de ressonadores dielétricos ...	26
4	METODOLOGIA.....	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
6	CONCLUSÕES.....	51
	REFERÊNCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO GERAL

Ferroelétricos com estrutura perovskita dupla tem sido bastante estudados pela sua alta constante dielétrica e sua aplicação como ressonadores dielétricos. A possibilidade do controle das propriedades dielétricas por meio de campos magnéticos torna interessante o estudo do ordenamento estrutural, bem como a compreensão dos mecanismos que geram as fases ferroelétricas e magnéticas nestes materiais.

Manganitas com estrutura perovskita dupla RE_2BMnO_6 , em que RE é um terra rara e B pode ser Co ou Ni tem sido intensamente estudados nos últimos anos devido a suas propriedades multiferroicas e magnetoelétricas [41-44], que englobam propriedades dielétricas, semicondutividade e ferromagnetismo à temperatura ambiente. Nestes compostos, assim como em outras perovskitas com dois diferentes cátions de metais de transição no sítio B, há alguns fatores que afetam significativamente as propriedades elétricas e magnéticas destes materiais, dentre elas o grau de ordenamento do sítio B—Mn, que decresce à medida que os íon B e Mn trocam as posições ocupadas, as diferentes valências dos metais de transição e a estequiometria dos oxigênios [45]. Na família destes compostos, o La_2CoMnO_6 é um dos mais estudados devido em parte à sua temperatura Curie ferromagnética em 235 K. Como suas propriedades dielétricas e magnéticas são influenciadas fortemente pelo ordenamento dos íon Co e Mn do sítio B, compreender e mitigar as fontes de desordem estrutural torna-se uma tarefa crucial para produzir materiais funcionais.

As propriedades ferromagnéticas destas manganitas baseadas em terras raras podem ser bem compreendidas nas bases das interações de supertroca [46]. No entanto, suas características ferroelétricas e o modelo microscópico para explicar a ferroeletricidade observada precisa de mais elucidação. No LCMO a ordem estrutural do sítio B controla as propriedades magnéticas, pois o ferromagnetismo neste composto surge da interação de supetroca entre os íons Co^{+2} e Mn^{+4} , sendo aquele máximo quando a ligação Co—O—Mn está em um ângulo de 180° [45]. Neste caso, a desordem estrutural no sítio B influencia o magnetismo através da geração de aglomerados antiferromagnéticos dos tipos Co—O—Co e Mn—O—Mn.

As transições de ordem e desordem das estruturas catiônicas determinam a estrutura do cristal, a estabilidade da fase e as propriedades de muitos dos óxidos com estrutura perovskita complexa. Mudanças na ordem estrutural induzem alterações críticas na em suas propriedades elétricas e magnéticas, assim como nas condutividades eletrônica e iônica [48]. Geralmente altas temperaturas combinadas com tempos de calcinação ou sinterização podem influenciar o ordenamento estrutural do sítio B em perovskitas complexas. O ordenamento estrutural em perovskitas complexas governa as propriedades dielétricas [50], magnéticas [51], vibracionais [52] e iônicas [53].

A pesquisa atual em multiferroicos está focada principalmente em ferroelétricos orientados magneticamente nos quais a ferroeletrcidade se origina da relaxação da rede por meio de trocas no estado magnético ordenado. N. Lee *et al* [54] verificaram forte acoplamento entre as fases ferromagnéticas e dielétricas em monocristais $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$. Recentemente, Sharma *et al* [42] verificaram uma transição ferroelétrica induzida magneticamente no material Y_2CoMnO_6 , o qual sofre uma transição ferromagnética em $T_C = 80 \text{ K}$ e este estado ferromagnético gera ferroeletrcidade. Verificaram-se também novas propriedades neste composto como viés de troca induzida por desordem e efeitos multicalóricos [55]. No que se refere às propriedades dielétricas do LCMO, Yáñes-Vilar *et al* [56] observaram que em temperatura ambiente, para frequências abaixo de 10^4 Hz e para amostras policristalinas a constante dielétrica aumenta em duas ordens de magnitude de ordenado para desordenado. Lin e Chen [57] observaram que o LCMO exibe uma constante dielétrica colossal (CDC) de aproximadamente 10^5 , a baixas frequências (10 Hz) e 10^2 a altas frequências (10^7 Hz), na faixa de temperatura $123 \text{ K} \leq T \leq 223 \text{ K}$.

Neste trabalho investigamos as propriedades dielétricas intrínsecas da família de compostos $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$ (RE=Dy, Ho, Tb, Yb e Tm) com estrutura perovskita dupla por meio de reflexão especular no infravermelho à temperatura ambiente. Para que o resultado fosse obtido, foi necessário avaliar o fator de tolerância dos íons terras raras para cada um dos materiais.

2 INTRODUÇÃO

Ferroeletricidade e magnetismo coexistindo ordenadamente em compostos isolantes são de grande utilidade atualmente. A descoberta na segunda metade do século XX de materiais com este tipo de acoplamento seguiu-se pela procura não só de forte resposta magnetoelétrica linear em sólidos, a influência de um campo elétrico **E** (magnético **B**) sobre a magnetização **M** (polarização **P**), como também pela existência simultânea dos dois tipos de ordenamento ferrítico no mesmo material: ferromagnético, o ordenamento espontâneo dos orbitais e momentos magnéticos de spin; e ferroelétrico, o ordenamento espontâneo dos momentos de dipolo elétrico [1-3]. O termo multiferrítico foi utilizado pela primeira vez para classificar estes novos materiais por H. Schmid [4]. A definição original descreve os multiferríticos como materiais que possuem simultaneamente pelo menos duas das três propriedades ferríticas: ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade, na mesma fase. As *boracitas* foram os primeiros multiferríticos utilizados [5] e, posteriormente, outros materiais foram encontrados na natureza ou sintetizados artificialmente [6]. Em 2003, foram sintetizados com sucesso filmes finos de BiFeO_3 [7] com propriedades multiferríticas intensas, embora tal material possua propriedades multiferríticas muito fracas na forma de cristal ou *bulk*. Este fato impulsionou novas pesquisas em multiferríticos. Aliado a isto, também em 2003, a descoberta de uma nova classe de multiferríticos nos quais a ordem magnética gera a ferroeletricidade por Tokura e Kimura no TbMnO_3 [8] e por Cheong no TbMn_2O_5 [9], levou à percepção do grande potencial prático destes materiais impulsionando ainda mais a área. É importante salientar as outras possibilidades de acoplamento, como ilustra a Figura 1. Por exemplo, a piezoelectricidade (magnetoelasticidade) é descrita pela mudança linear na deformação (ϵ) como função do campo elétrico (magnético) aplicado, ou uma mudança na polarização (magnetização) por ação de *stress*. A magnetoelasticidade é um fenômeno independente que atinge materiais independente de eles serem multiferríticos ou não. Materiais magnetodielétricos permitem o controle da constante dielétrica por ação do campo magnético ou o controle da magnetização em função da constante dielétrica.

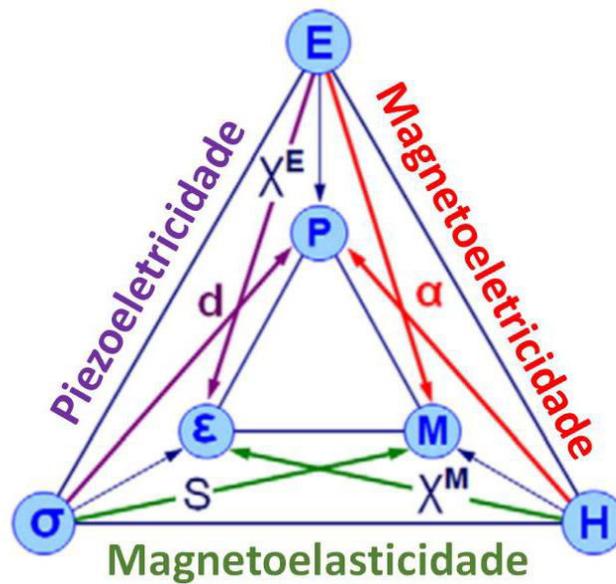


Figura 1 - Representação esquemática dos diferentes tipos de acoplamento existentes em materiais. Adaptado da Ref. [10].

As aplicações dos multiferróicos incluem a habilidade de endereçar memórias magnéticas eletricamente (e sem correntes), o que diminui o gasto energético, ou de forma similar a habilidade de endereçar memórias elétricas magneticamente, a criação de uma lógica de 4 estados, i.e. com ambas as polarizações e ambas as magnetizações ($\mathbf{P+}, \mathbf{M+}$), $(+ -)$, $(- +)$, $(- -)$ e sensores magnetoelétricos.

2.1 Tipos de multiferróicos

A classificação dos multiferróicos é feita de acordo com os mecanismos microscópicos que determinam suas propriedades. De um modo geral, existem dois tipos de multiferróicos. O primeiro, que são os multiferróicos do tipo I, materiais em que as ordens elétricas e magnéticas têm origens diferentes e ocorrem independentemente uma da outra no material. Neste caso, usualmente, há um fraco acoplamento magnodielétrico, quando esse existe. Porém, têm usualmente altas polarizações elétricas. O segundo tipo, conhecido como multiferróicos do tipo II, são

materiais, recentemente descobertos, nos quais o magnetismo gera a ferroeletricidade. Portanto, há um forte acoplamento magnetodielétrico. Porém com baixa polarização elétrica, usualmente para baixas temperaturas.

O principal mecanismo de ordem magnética nos multiferróicos tipo I é a presença de elétrons localizados, a maioria deles em orbitais d ou f semipreenchidos de íons de metais de transição ou terras raras, com spin ou os momentos magnéticos característicos. A interação de troca gera a ordem magnética. Mas, há diferentes origens microscópicas para a ferroeletricidade nestes materiais. Inicialmente, como a ferroeletricidade é usualmente associada a íons com orbitais d^0 (vazios), como nas perovskitas BaTiO_3 e $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$, devido ao fato da interação de troca precisar de metais de transição com orbitais d^n (semipreenchidos), imaginava-se que o número de materiais multiferróicos era limitado. Este é o famoso paradoxo d^0 - d^n [11]. Era associado a ele que a área tinha poucos estudos. Dadas as descobertas discutidas acima, diversos mecanismos microscópicos de multiferróicos tipo foram propostos e confirmados, os quais são mostrados na Figura 2. O primeiro e mais simples consistia na substituição de partes dos íons que dava origem à ferroeletricidade por íons que davam origem ao ferromagnetismo, como mostrado na Figura 2(a). Outro caso importante é quando a ferroeletricidade é gerada por íons no sítio A da perovskita, como no caso dos íons Bi^{+3} e Pb^{+2} , que desempenham papel principal na origem da ferroeletricidade nos compostos BiFeO_3 , BiMnO_3 e PbVO_3 , pois possuem dois elétrons no orbital 6s que não participam de ligações químicas, chamados pares isolados (*lone pairs*). Os íons possuem alta polarizabilidade, condição clássica para a origem da ferroeletricidade, cuja origem nestes compostos se deve ao ordenamento destes pares (com a adição de orbitais p) em uma dada direção. Este fenômeno ajuda a melhorar as propriedades ferroelétricas de compostos como o $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

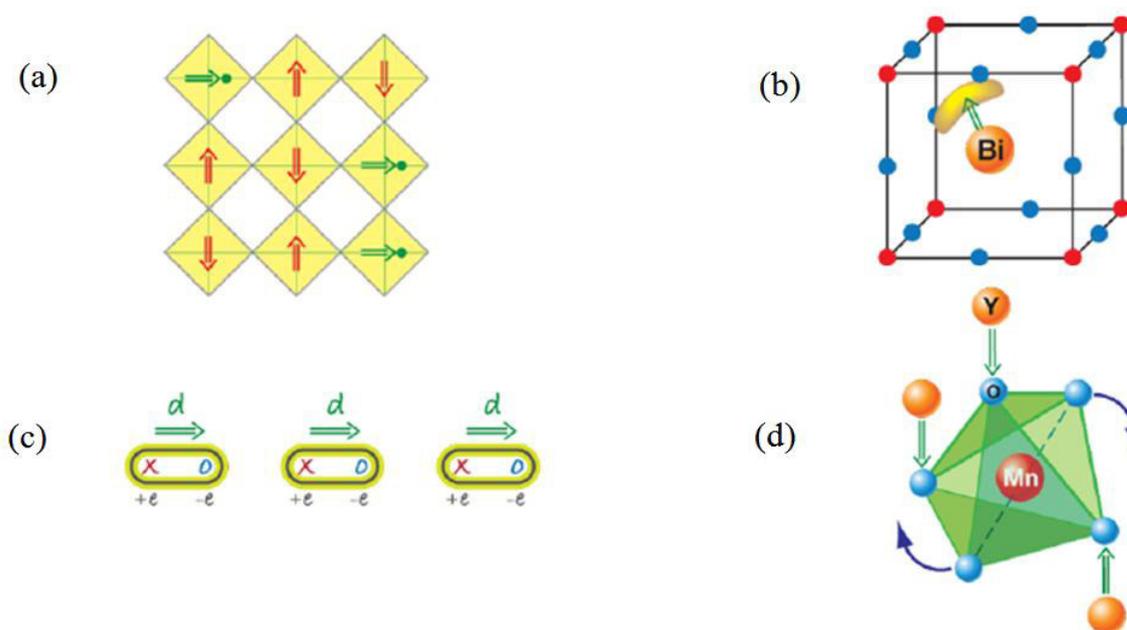


Figura 2 - Diferentes mecanismos microscópicos encontrados em multiferroicos do tipo I. Em perovskitas mistas (a), íon ferroelétricos d^0 (verde) deslocados dos centros dos octaedros O_6 (amarelo) coexistem ordenadamente com íon magnéticos d^n (vermelho). (b) Em materiais como o BiFeO_3 e o PbVO_3 , o ordenamento de pares isolados (lóbulo amarelo) de íon Pb^{+2} e Bi^{+3} (laranja), contribuem para a polarização (seta verde). (c) Em sistemas com ordenamento de carga, a coexistência de posições inequivalentes com diferentes cargas, e ligações inequivalentes gera ferroeletricidade. (d) O mecanismo geométrico de geração de polarização encontrado no YMnO_3 . As ligações $\text{Y}-\text{O}$ geram dois dipolos down por um dipolo up, gerando ferroeletricidade no sistema, o qual é multiferroico quando os spins do Mn se ordenam a baixas temperaturas. Adaptado da Ref. [11].

Outro mecanismo que gera ferroeletricidade em multiferroicos do tipo-I é o ordenamento de carga, geralmente observado em compostos de metais de transição, especialmente aqueles formados por íons de metais de transição com diferentes valências. Quando, após o ordenamento de carga, as posições e as ligações se tornam inequivalentes, gera-se ferroeletricidade [12] (ver Figura 2(c)). Um mecanismo semelhante ocorre com compostos como o $\text{Pr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ [10] ou em niquelatos RNiO_3 [2]. Na maioria dos casos, os íons são de cargas diferentes, geralmente devido a serem de elementos diferentes, mas nesse caso ocorre dimerização, como ocorre com o TbMn_2O_5 [9], que pertence a esta classe. O ordenamento de carga pode ser possível devido à ligações inequivalentes com origem na estrutura do material, sendo o ordenamento com localização central o mais comum destes, como é o caso do multiferroico LuFe_2O_4 [59].

Finalmente, o último mecanismo conhecido ocorre com outros compostos como o YMnO_3 [58], cuja ferroeletricidade não está relacionada com o íon magnético Mn^{+3} , mas com a inclinação do bloco rígido MnO_5 . Este mecanismo geométrico

ocorre para aumentar o empacotamento, aproximando os íons O dos íons Y, como mostrado na Figura 2(d),

A descoberta de uma nova classe de mutiferróicos em que ferroeletricidade existe apenas em uma fase ordenada magneticamente e é gerada por um tipo específico de magnetismo [8, 9] tem aumentado as expectativas em relação a estes materiais. Compostos cuja ordem elétrica é gerada a partir da ordem magnética são chamados de multiferróicos tipo II. Devido a esse mecanismo, há um forte acoplamento magnetodielétrico. Por exemplo, no TbMnO_3 o ordenamento magnético ocorre em $T_{N1}=41$ K e a uma temperatura mais baixa, $T_{N2}=28$ K, a estrutura magnética muda. O primeiro estudo publicado sobre o TbMnO_3 mostrou que a polarização gira em noventa graus quando um campo magnético é aplicado em uma determinada direção [8]. A influência do campo magnético externo é ainda mais forte para o TbMn_2O_5 , com a polarização mudando de sinal com o campo magnético e um campo oscilando entre +1,5 e - 1,5 Teslas geram correspondentes oscilações na polarização [9]. A polarização elétrica ocorre apenas para fases a baixas temperaturas para ambos TbMnO_3 e TbMn_2O_5 . Outros mutiferróicos do tipo II com forte acoplamento magnetoelétrico foram posteriormente descobertos e estudados. A classificação dos mutiferróicos do tipo II é feita em dois grupos. O primeiro compreende os materiais em que a ferroeletricidade é gerada por um tipo específico de espiral magnética (*magnetic spiral*) e o segundo grupo é o dos mutiferróicos ferroelétricos cuja ferroeletricidade gerada magneticamente ocorre em estruturas magnéticas colineares, ou seja, estruturas com todos os momentos magnéticos alinhados em uma determinada direção.

A maioria dos mutiferróicos do tipo II conhecidos pertencem ao subgrupo em que ferroeletricidade ocorre em conjunção com uma fase magnética espiral, sendo esta quase sempre do tipo cicloide, como é o caso do TbMnO_3 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ e o MnWO_4 . Para o TbMnO_3 , a estrutura magnética abaixo de $T_{N1}=41$ K é uma onda de *densidade de spin* sinusoidal, na qual os *spins* estão alinhados em uma direção e variam em amplitude. Esta estrutura é centrossimétrica e conseqüentemente não é ferroelétrica. Esta fase antiferromagnética sofre uma transição abaixo de $T_{N2}=28$ K, quando os *spins* do Mn se ordenam em uma fase cicloide (Figura 3). A origem do ordenamento magnético espiral em isolantes está no fenômeno de frustração magnética. Katsura, Nagaosa e Balatsky [13] utilizando uma abordagem

microscópica e Mostovoy [14] usando uma abordagem fenomenológica verificaram que em uma espiral cicloidal ocorre uma polarização \mathbf{P} que é dada por:

$$\mathbf{P} \sim \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \sim \mathbf{Q} \times \mathbf{e} \quad (1)$$

onde \mathbf{r}_{ij} é o vetor conectando *spins* vizinhos \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j , \mathbf{Q} é o vetor de onda descrevendo a espiral e $\mathbf{e} \approx (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ é o eixo de rotação de *spin*. O mecanismo microscópico desta polarização está conectado com a *efeito spin orbita* [13]. De acordo com a Eq. (1), \mathbf{P} está no mesmo plano de *spins*, mas perpendicular a \mathbf{Q} . A mesma é efetivamente válida para tipos específicos de simetria, como a cúbica simples e a tetragonal, porém no caso rotações próprias, como na figura 3, com as mesmas simetrias e os *spins* girando em um plano perpendicular ao vetor de onda, não haveria polarização. Arima [15] mostrou que para outras simetrias pode haver polarização não nula mesmo para espirais de rotações próprias, o que foi verificado experimentalmente para sistemas triangulares planas como o $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [16] e mais recente o CuFeO_2 [17] e o ACrO_2 ($A=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Li}$ ou Na) [18].

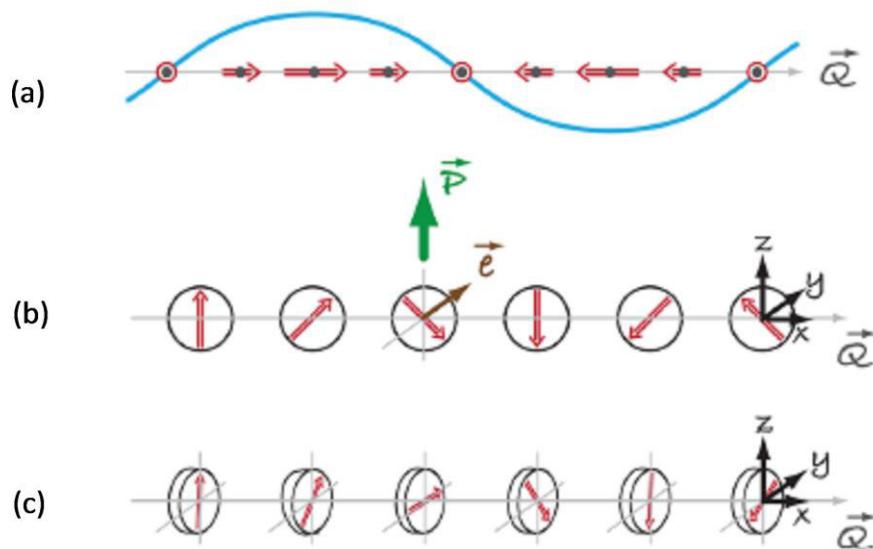


Figura 3 - Estruturas de spin relevantes para multiferroicos do tipo II. (a) Densidade de onda de spin sinusoidal. Todos os spins alinhados em uma direção, mas variam em amplitude. (b) A espiral cicloidal com o vetor de onda $\mathbf{Q}=\mathbf{Q}_x$ e os spins girando no plano (x,z). Ocorre neste caso uma polarização $P_z \neq 0$. (c) Na chamada rotação própria (proper screw), os spins giram em um plano perpendicular a \mathbf{Q} . Ref. [25].

O segundo grupo de multiferróicos do tipo II compreende materiais nos quais ferroeletricidade ocorre em estruturas magnéticas colineares sem necessariamente a ocorrência do *efeito spin órbita*. A polarização elétrica nestes materiais pode ocorrer como consequência das interações de troca devido ao acoplamento magnético variar com as posições atômicas. O exemplo mais conhecido é o CaCoMnO_6 [19], que consiste de cadeias unidimensionais de íons Co^{+2} e Mn^{+4} alternados. A altas temperaturas as distâncias entre os íons ao longo da cadeia são as mesmas, esta tem simetria de inversão e não há polarização. Contudo, o ordenamento magnético quebra a simetria de inversão. Os *spins* formam uma estrutura magnética do tipo $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, há distorções devidas às interações de troca $\uparrow\uparrow$ e $\uparrow\downarrow$ são diferentes e o material se torna ferroelétrico. O mesmo efeito pode ser obtido por íons de metais de transição magnéticos idênticos. As interações de troca em óxidos de metais de transição geralmente são intermediadas por oxigênios e depende tanto da distância entre os íons metálicos como do ângulo entre as ligações metal-oxigênio. Em perovskitas do tipo RMnO_3 , onde R é um metal terra rara de raio pequeno, o ordenamento magnético do Mn no plano basal é do tipo $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ e as interações de troca neste caso podem deslocar os íons oxigênio perpendicularmente em relação às ligações Mn-Mn, produzindo uma polarização ao longo do deslocamento [20]. Outro mecanismo que gera ferroeletricidade mesmo em estruturas magnéticas colineares é a ferroeletricidade eletrônica em sistemas frustrados [21]. A polarização eletrônica de um *triângulo de spins* é proporcional à função correlação $\mathbf{S}_1(\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3) - 2\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3$. A polarização é diferente de zero se também o for a correlação.

2.2 Estrutura perovskita

Como discutido na seção de multiferróicos, as perovskitas são materiais chave, sendo protótipo pra quase todos os mecanismos de multiferróicos tipo I. As perovskitas formam a família de óxidos complexos com maior aplicabilidade tecnológica. Isto porque mudanças apropriadas em sua composição tornam as fases cristalinas multifuncionais. Sua aplicação em dispositivos tecnológicos varia do uso em capacitores, como é o caso do BaTiO_3 , pela sua alta constante dielétrica, assim

como em PTCs [22], ao uso em dispositivos de microondas sintonizáveis como o SrTiO_3 . O $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$, o YBCO e o BiSCO pelas suas propriedades supercondutivas [22], o BaZrO_3 , pelo seu uso em dispositivos ressonadores dielétricos [22], utilizados em telecomunicações, o SrRuO_3 e o LaCoO_3 , usados em eletrodos e o LiTaO_3 , aplicado em sensores piroelétricos [22]. Também, propriedades magnéticas foram observadas nos compostos LaFeO_3 [23], HoFeO_3 [24] e SrRuO_3 [25]. Compostos como o $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ e o LaNiO_3 manifestam o efeito de magnetorresistência gigante (GMR), fenômeno no qual a resistência elétrica de um material decresce significativamente na presença de um campo magnético [22], sendo que as aplicações destes materiais são inúmeras, como em sonares subaquáticos, bombas de alta pressão e controle de vibração.

A primeira perovskita conhecida é o mineral CaTiO_3 , embora este cristalize-se uma estrutura derivada da perovskita cúbica propriamente dita. O SrTiO_3 , com $a=3.905 \text{ \AA}$ e $Z=1$, cristaliza-se nesta estrutura [22]. As perovskitas cúbicas ideais tem fórmula estequiométrica ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos, e X sendo um ânion não metálico, geralmente oxigênio ou flúor. O íon A encontra-se no centro do cubo, ocupando a posição $(1/2, 1/2, 1/2)$, sendo frequentemente um metal alcalino ou terra rara, coordenado por doze oxigênios. Os íons B se encontram nos vértices do cubo e geralmente são um metal de transição, ocupando a posição $(0, 0, 0)$ coordenados por octaedros de oxigênios, que compartilham seus vértices. Esta estrutura cristalina tem um grupo espacial que pertence ao grupo espacial O_h^1 (ver Figura 4(a)).

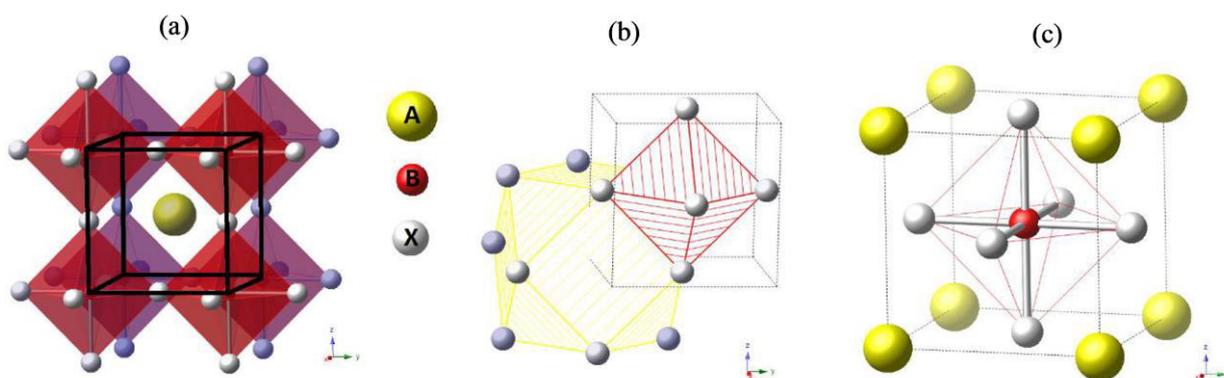


Figura 4 - Estrutura perovskita cúbica ideal. (a) Base do cubo, com íon B na origem. (b) Coordenação dodecaédrica dos íon A e octaédrica dos íons B. (c) Visão de A na base do cubo. Ref. [38].

Uma visão espacial mais comum desta perovskita é centralizar a célula no íon B, deslocando a célula unitária anterior na direção $(1/2, 1/2, 1/2)$, como mostrado na Figura 4(b). Neste caso, é mais comum ver a célula unitária como consistindo de um cubo com íons A nos seus vértices, como íons B no centro de um octaedro de íons X que tocam as faces do cubo, ou seja, o octaedro BX_6 está circunscrito no cubo formado pelos íons A como mostra a Figura 4(c).

A perovskita cúbica ideal é relativamente incomum, sendo encontradas com frequência estruturas derivadas com menor simetria, denominadas heptotípicas, enquanto que a perovskita ideal foi denominada aristotípica [16]. Geometricamente, as fases heptotípicas derivam da fase aristotípica usualmente por rotações do octaedros BX_6 . Goldsmich [17] estudou os limites toleráveis do tamanho dos íons para se ter uma perovskita estável propondo um parâmetro geométrico que mede qualitativamente o empacotamento dos íons na rede. Este fator, chamado de fator de tolerância t , foi definido como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_X)}{(R_B + R_X)} \quad (2)$$

onde R_A , R_B e R_X são os raios atômicos dos íons A, B e X, respectivamente. Nas perovskitas cúbicas reais t assume um valor próximo de 1. Usualmente a estrutura cúbica só é estável se t está no intervalo $0,8 < t < 0,9$. Porém a real condição suficiente para esta estrutura existir são os cátions A e B estarem estáveis numa coordenação dodecaédrica e octaédrica, respectivamente. A maioria dos compostos possui um fator de tolerância no intervalo $0,93 < t < 1,01$, sendo que para $t > 1,01$ o cátion A do sistema é muito grande. Quando o cátion B é muito pequeno ($r_B < 0,51 \text{ \AA}$), ele não se estabiliza octaedralmente, devido à aproximação dos ânions, mas sim em uma coordenação aniônica menor. O cátion A pode desestabilizar o arranjo BX_6 . Se a distorção for muito forte o arranjo BX_6 pode cristalizar-se em estruturas de menor simetria. Quando o cátion A é pequeno demais ($r_A < 0,9 \text{ \AA}$), para acomodar os doze primeiros vizinhos, A e B começarão a se estabilizar em uma coordenação de seis. Quando $0,75 < t < 0,9$, surge uma rotação cooperativa entre os octaedros unidos pelos vértices que otimiza o comprimento das ligações A—X, aumentando a célula unitária [26]. O fator de tolerância reflete não só distorções estruturais, mas também pode

ser um parâmetro que ajuda na confecção de novos materiais por avaliar temperaturas críticas, constantes dielétricas e perdas dielétricas, e outras propriedades [22], devido ao fato de também refletir constantes de força e tipos de rotações ocorridas.

Rotações no octaedro BX_6 são a maior causa de mudança de simetria em perovskitas. Glazer [28-29] foi o primeiro a investigar estas simetrias oriundas de rotações dos octaedros nas perovskitas simples, encontrando um total de 23 estruturas heptotípicas diferentes. O fato de os octaedros compartilharem seus vértices limita a rotação, tornando o número de estruturas heptotípicas limitado. Glazer desenvolveu uma notação, a qual é extremamente difundida no estudo de perovskitas e estruturas relacionadas, que descreve as rotações em torno dos eixos cristalográficos por meio de dois parâmetros: a magnitude da rotação sobre cada eixo cartesiano, identificada por uma letra minúscula (a, b, ou c) e o sentido da rotação nas camadas adjacentes de octaedros, identificado pelos símbolos +, – ou o, de modo que rotações de ângulos iguais são simbolizadas pela mesma letra. O sobrescrito + indica que os octaedros adjacentes estão rotacionados em fase, o sobrescrito – indica que estas rotações são fora de fase, e o sobrescrito o indica que nenhuma rotação ocorreu sobre o eixo. De forma que $a^o a^o c^+$ indica que a estrutura é obtida por rotações em fase dos octaedros em torno do eixo [001]. A Tabela I mostra (ver terceira coluna nomeada Convencional) as 23 estruturas heptotípicas propostas por Glazer.

Tabela I - Grupos espaciais para os 23 sistemas de rotações descritos por Glazer [28-29].

Nº	Símbolo	Grupo espacial	
		Convencional	Complexa ordenada 1:1
<u>Sistemas com três rotações</u>			
1.	$a^+ b^+ c^+$	Immm	Pnn
2.	$a^+ b^+ b^+$	Immm	Pnn
3.	$a^+ a^+ a^+$	$Im\bar{3}$	$Pn\bar{3}$
4.	$a^+ b^+ c^-$	Pmmn	P2/c
5.	$a^+ a^+ c^-$	Pmmn	P4 ₂ /n
6.	$a^+ b^+ b^-$	Pmmn	P2/c
7.	$a^+ a^+ a^-$	Pmmn	P4 ₂ /n
8.	$a^+ b^- c^-$	A2 ₁ /m11	$P\bar{1}$
9.	$a^+ a^- c^-$	A2 ₁ /m11	$P\bar{1}$
10.	$a^+ b^- b^-$	Pnmb	P2 ₁ /n
11.	$a^+ a^- a^-$	Pnmb	P2 ₁ /n
12.	$a^- b^- c^-$	$F\bar{1}$	$F\bar{1}$
13.	$a^- b^- b^-$	I2/a	$F\bar{1}$
14.	$a^- a^- a^-$	$R\bar{3}/c$	$R\bar{3}$
<u>Sistemas com duas rotações</u>			
15.	$a^0 b^+ c^+$	Immm	Pnnn
16.	$a^0 b^+ b^+$	I4/mmm	P4 ₂ /nnm
17.	$a^0 b^+ c^-$	Bmmb	C2/c
18.	$a^0 b^+ c^-$	Bmmb	C2/c
19.	$a^0 b^- c^-$	F2/m11	$I\bar{1}$
20.	$a^0 b^- b^-$	Imcm	I2/m
<u>Sistemas com uma rotação</u>			
21.	$a^0 a^0 c^+$	C4/mmb	P4 ₂ /mnc
22.	$a^0 a^0 c^-$	F4/mmb	I4/m
<u>Sistemas com rotação nula</u>			
23.	$a^0 a^0 a^0$	$Pm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$

2.2.1 Perovskitas complexas

Como dito anteriormente, o grande número de aplicações das perovskitas advém das muitas substituições que podemos fazer na estequiometria, trocando os íons A, B e X. A prática da substituição de íons na estrutura perovskita deu origem à Química cristalográfica. O objetivo destas substituições é modificar as propriedades eletrônicas e magnéticas do material e, portanto, suas propriedades físicas. Se a substituição envolve um íon por pelo menos dois íons heterovalentes, a estrutura perovskita passa a ser chamada de complexa. “Se a substituição ocorre no cátion B por cátions B' e B", obtém-se uma solução sólida do tipo $A(B'_x B''_{1-x})X_3$. Se os cátions B' e B" forem diferentes o suficiente em tamanho ou carga e $x=0,5$, pode-se ter um ordenamento estrutural (espacial) na distribuição destes cátions [30]. Nesse caso, a estrutura perovskita passa ser chamada dupla ordenada, com fórmula química escrita na forma $A_2B'B''X_6$, na qual os efeitos de ordem-desordem tornam-se importantes. Anderson *et al* [30] identificaram dois padrões de ordenamento em uma abrangente pesquisa. No primeiro, chamado ordenamento NaCl ou *rock salt*, os cátion B' e B" alternam-se no centro dos octaedros nas três direções cristalinas. No segundo, os cátions podem se ordenar em camadas, observado apenas no composto La_2CuSnO_6 , alternando em apenas uma direção. Em raros casos pode haver um ordenamento em colunas. Uma terceira possibilidade observada por Anderson *et al* [30] foi de os íons B' e B" se distribuírem aleatoriamente, formando uma estrutura perovskita complexa desordenada. Os cátion B podem se ordenar em três padrões diferentes como ilustra a Figura 5.

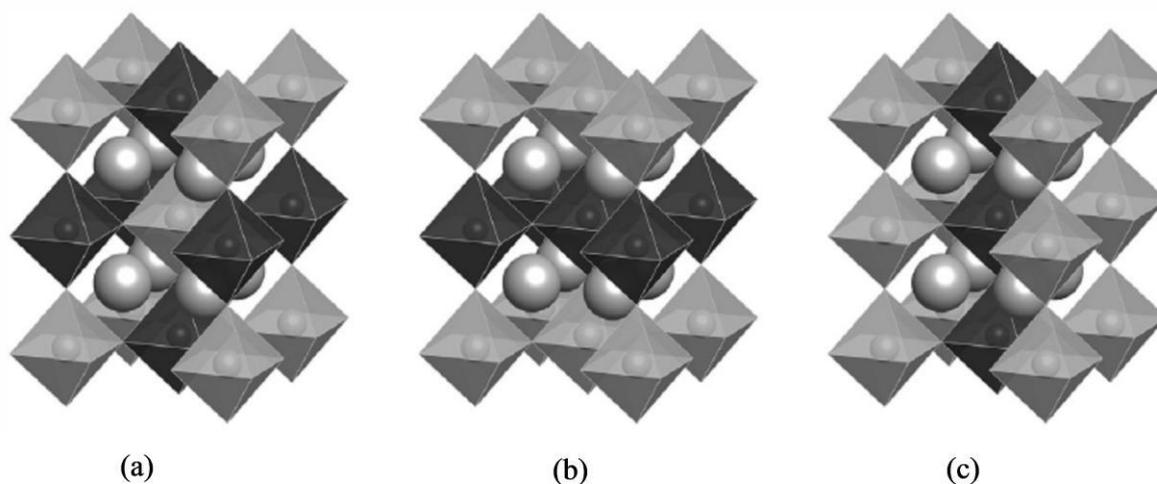


Figura 5 - Diferentes ordenamentos do cátion B encontrados em perovskitas $AB'B''O_6$. (a) *Rock salt*, (b) ordenamento em camada e (c) ordenamento em coluna. Ref. [31]

Perovskitas desordenadas $A(B',B'')O_3$ são descritas pelos mesmos grupos espaciais de perovskitas simples, mostrados na Tabela I. Posteriormente ao estudo de Glazer que descreveu 23 possíveis sistemas de rotação, uma análise teórica reduziu este número para quinze [32], sendo destes seis comumente observados em sistemas com apenas um cátion A [33]. Dos sistemas desordenados na tabela 1.2, o sistema de rotação mais comum e o $a^-b^+a^-$ ($Pnma$) seguido pelo $a^0a^0a^0$ ($Pm\bar{3}m$).

Quando o ordenamento da perovskita dupla é do tipo NaCl, que é observado em mais de 160 perovskitas, a nova estrutura aristotípica ainda é cúbica porém com simetria $Fm\bar{3}m$ (O_h^5), com quatro moléculas por célula unitária (ver Figura 6). Woodward [34,35] analisou os 23 grupos propostos por Glazer e verificou as simetrias que foram perdidas devido à substituição ordenada do tipo NaCl no cátion B. O resultado são treze novos grupos dados pela quarta coluna da Tabela I.

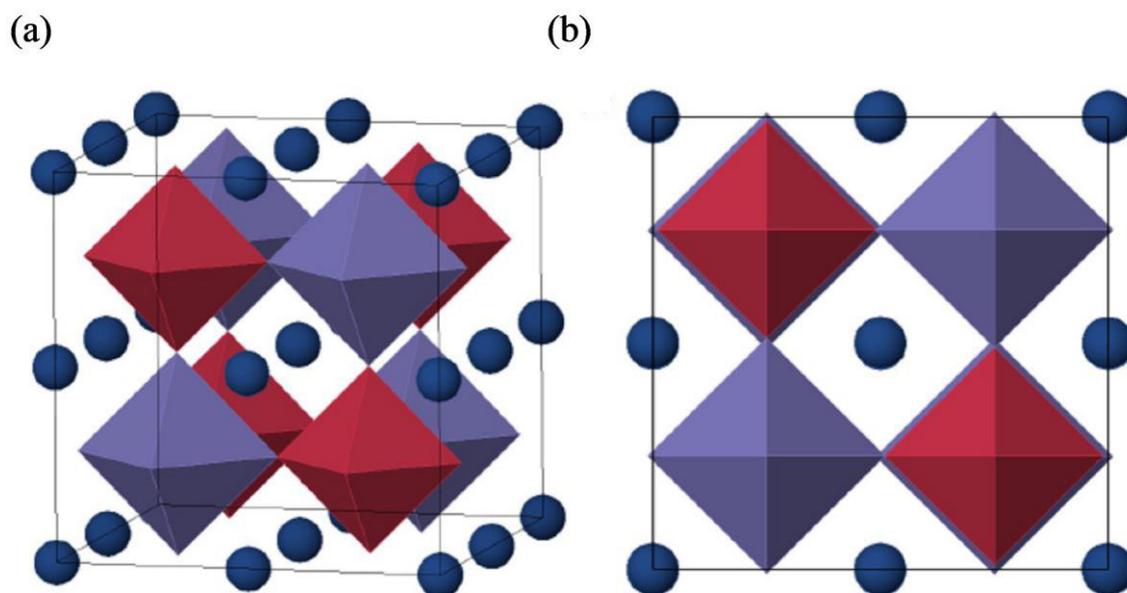


Figura 6 - Célula unitária de uma perovskita dupla ordenada (a) em perfil e (b) de frente. Os círculos indicam os íons A, enquanto que os octaedros em azul e vermelho indicam os octaedros cujos íons centrais são B' e B'', respectivamente.

Para este tipo de perovskitas, o fator de tolerância deve ser redefinido. O raio dos íons B deve ser a média dos cátions B' e B'' de forma que, para perovskitas duplas ordenadas, o fator de tolerância é redefinido como:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(R_A + R_X)}{\left[\frac{(R_{B'} + R_{B''})}{2} + R_X \right]} \quad (3)$$

A Tabela II mostra um apanhado das várias estruturas duplas ordenadas e desordenadas e a população de perovskitas com cada uma das estruturas heptotípicas.

2.2.2 Ressonadores dielétricos

A tecnologia de comunicação sem fio demanda materiais com especificações e funções especializadas. A importância da miniaturização enfatizada nos dispositivos móveis de comunicação se reflete na drástica redução de seu tamanho e peso nos últimos anos, promovendo neste sentido uma contínua busca

por materiais que desempenhem as mesmas funções ou aprimoradas com redução de tamanho e peso. Cerâmicos de óxidos dielétricos tem revolucionado a indústria de comunicação sem fio por micro-ondas pela redução significativa de custo e tamanho de filtros, osciladores e componentes de antenas em aplicações que vão desde telefones celulares a sistemas de posicionamento global. O recente progresso em telecomunicações por micro-ondas, comunicação via satélite e sistemas de transporte inteligente resultou na demanda crescente por ressonadores dielétricos, que nada mais são que discos de cerâmica de baixa perda, utilizados principalmente em dispositivos móveis de comunicação.

Tabela II - Sistemas de rotação e respectivos números de perovskitas duplas reportadas com estrutura ordenada $A_2B'B''O_6$ tipo *rock salt* (acima) e estrutura desordenada $A_2B'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ (abaixo). Ref. [31].

Sistemas com ordenamento <i>rock salt</i>		
Notação de Glazer	Grupo espacial	Número de compostos
$a^{\circ}a^{\circ}a^{\circ}$	Fm-3m	146
$a^{-}a^{-}a^{-}$	R-3	19
$a^{\circ}a^{\circ}c^{-}$	I4/m	44
$a^{\circ}a^{\circ}c^{+}$	P4/mnc	0
$a^{\circ}b^{-}b^{-}$	I2/m	19
$a^{+}b^{-}b^{-}$	P2 ₁ /n	310
$a^{-}b^{-}c^{-}$	I-1	2
Sistemas desordenados		
$a^{\circ}a^{\circ}a^{\circ}$	Pm-3m	11
$a^{-}a^{-}a^{-}$	R-3c	5
$a^{\circ}a^{\circ}c^{-}$	I4/mcm	4
$a^{\circ}b^{-}b^{-}$	Imma	1
$a^{-}b^{+}a^{-}$	Pnma	45
$a^{+}b^{-}c^{-}$	P2 ₁ /m	1

Um ressonador dielétrico é um componente eletromagnético cerâmico de alta permissividade e baixo fator de dissipação que manifesta ressonância para uma estreita banda de frequência. A frequência ressonante é determinada pelas dimensões gerais do disco e pela permissividade do material e do meio em que está imerso. As propriedades que definem um bom ressonador dielétrico são um alto fator

de qualidade (Q), alta permissividade relativa (ϵ_r) e um coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) próximo de zero, sendo difícil encontrar um material que satisfaça estas três propriedades. A ressonância nos ressonadores é similar à produzida por cavidades ressonantes, guias de onda metálicos circulares com cavidade de ar com funções similares, exceto pelo fato de as ondas de radio nos ressonadores serem refletidas pela mudança na permissividade ao invés da condutividade do metal. O ressonador dielétrico confina a energia das micro-ondas em uma estreita banda de frequência no interior de seu volume. O modo mais comumente usado em muitas aplicações é o TE (campo elétrico transverso). A energia é refletida para dentro do ressonador devido ao *gap* na permissividade na fronteira do ressonador. No entanto, uma pequena parte da energia está distribuída no ar ao redor do ressonador. Estes campos magnéticos de fuga estendem-se para além da estrutura do ressonador e podem então ser utilizados para proporcionar acoplamento ou ajustar a frequência com um circuito ou uma linha de transmissão para modos TEM (transversal eletromagnético). Os guias de onda de cavidade de ar acoplam-se fracamente com circuitos integrados de micro-ondas (MICs) e os ressonadores de linhas de transmissão possuem baixo fator de qualidade e são fracamente estáveis com a temperatura, resultando em instabilidade no circuito. Portanto, a importância dos ressonadores dielétricos está em serem facilmente integráveis com MICs com baixas perdas e frequências estáveis com temperatura, principalmente na faixa de comprimento de onda de milímetros.

Um dielétrico ressonador é caracterizado por sua frequência ressonante que corresponde a um mínimo de perdas dielétricas. Essa frequência é determinada principalmente pela constante dielétrica relativa do material (ϵ_r) e o volume V (mm^3) do ressonador e pode ser aproximada em uma determinação preliminar por:

$$f \approx \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (4)$$

A vantagem principal dos ressonadores dielétricos em relação aos filtros de cavidade de ar está na redução do tamanho e um maior ϵ_r . Quanto maior for a constante dielétrica do material, menor será o espaço em os campos estão concentrados, diminuindo a dimensão para armazenar uma frequência.

Visto que ferroelétricos são materiais que possuem alta constante dielétrica na vizinhança de suas transições de fase, tais materiais, e, por conseguinte, materiais multiferróicos são interessantes de serem estudados como ressonadores não só pela alta constante dielétrica, mas pelo possível controle de tal constante pela aplicação de campos magnéticos.

Outra propriedade importante dos ressonadores são o fator de qualidade Q , dado pelo inverso das perdas do ressonador. Este parâmetro está relacionado à seletividade do ressonador. Quanto maior o valor de Q , menos frequências diferentes daquela do ressonador podem oscilar dentro dele. Finalmente, é também importante investigar como a frequência de ressonância de um ressonador varia com a temperatura, para que ele possa operar em qualquer região [49].

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo iremos detalhar os fundamentos e as relações teóricas desenvolvidas a fim de que a técnica de refletância especular no infravermelho possa ser aplicada para determinação das propriedades das cerâmicas multiferróicas investigadas, sobretudo aquelas associadas ao seu emprego como ressonadores dielétricos. Um estudo mais detalhado pode ser encontrado nas referências [36,37]

3.1 A função dielétrica e a refletividade

Uma das técnicas utilizadas para medir a função dielétrica $\epsilon(\omega)$ de um sólido e as funções diretamente relacionadas a ela é medir a refletividade $R(\omega)$ em um determinado espectro na banda de frequência do infravermelho. Estas funções tem representação em valores complexos por também estarem associadas à perdas. Das equações de Maxwell algumas relações importantes podem ser obtidas para as constantes óticas e para a propagação de ondas eletromagnéticas em meios homogêneos.

Como dissemos, informações sobre materiais sólidos geralmente são obtidas por experimentos de reflexão. A propagação de ondas eletromagnéticas através de interfaces planas entre materiais com diferentes propriedades óticas pode ser estudada considerando a transição contínua das componentes tangenciais dos campos \vec{E} e \vec{B} .

As contribuições para a função dielétrica na região do infravermelho estão associadas a fônons, os quais podem acoplar fortemente com a radiação eletromagnética, no caso dos fônons óticos. Assim, a partir da reflectividade e um modelo para a constante dielétrica baseado nos fônons, podemos determinar as propriedades de tais fônons.

Para o caso especial da incidência normal sobre cristais não condutores e não magnéticos a solução da equação de onda incidindo sobre uma superfície plana definindo a região de contorno entre dois meios para os campos elétrico e magnético tem a forma:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i[(N\omega/c)z - \omega t]} = \mathbf{E}_0 e^{-(2\pi\kappa/\lambda)z} e^{i(kz - \omega t)} \quad (5)$$

$$\mathbf{B} = \frac{1}{\omega} (\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0) e^{i(kz - \omega t)} \quad (6)$$

onde consideramos o campo elétrico na direção $\hat{\mathbf{x}}$, o campo magnético na direção $\hat{\mathbf{y}}$, tal que a onda tem vetor de propagação de onda na direção $\hat{\mathbf{z}}$. Nas Eqs. (5) e (6) $N(\omega)$ representa o índice de refração do meio, ω é a frequência da onda, c é a velocidade da luz, e λ é o comprimento de onda. Uma vez que há perdas no meio, o índice de refração deve ser escrito de forma complexa, tal que:

$$N(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (7)$$

onde $n(\omega)$, é a parte real do índice de refração, que está associada à refração, enquanto a $\kappa(\omega)$, a parte imaginária, é associada às perdas, como atenuação por exemplo. Estas funções ópticas dependem da frequência da radiação incidente porque os processos que levam à refração e atenuação dependem desta. Por conseguinte, a constante dielétrica $\varepsilon(\omega)$ também depende da frequência, daí ser chamada de função dielétrica.

Assim, o campo elétrico pode ser escrito na forma:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i[(N\omega/c)z - \omega t]} = \mathbf{E}_0 e^{-(2\pi\kappa/\lambda)z} e^{i(kz - \omega t)} \quad (8)$$

A primeira exponencial na Eq. (8) é associada com lei de absorção de Lambert e dela deriva-se o termo $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$, o qual está associado com a atenuação do campo. A partir da lei de Snell, as relações de dispersão definem as seguintes relações para o índice de refração e o vetor de onda:

$$k = \frac{N\omega}{c}, k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \quad (9)$$

Como só existem componentes paralelas ao plano de incidência, as condições de contorno entre os dois meios com índice de refração relativo $N(\omega)$ são:

i) \mathbf{E} deve ser contínuo nos limites: $E_i - E_R = E_T$

ii) \mathbf{H} deve ser contínuo nos limites: $\frac{n_1}{\mu_1} (E_i + E_R) = \frac{n_2}{\mu_2} E_T$

onde os subscritos I, R e T referindo-se às componentes dos campos incidente,

refletido e transmitido. Considerando o material não ferromagnético ($\mu_2 \sim \mu_1 \sim \mu_0$), as condições acima podem ser utilizadas para obtermos o coeficiente de reflexão complexo:

$$r_c = \frac{E_R}{E_i} = \frac{N-1}{N+1} \quad (10)$$

A refletividade é o módulo quadrático do coeficiente de reflexão e é obtido da Eq. (10) como:

$$R = r_c r_c^* = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (11)$$

3.2 As relações de Kramers-Kronig

Uma vez que os sistemas físicos são causais, as partes real e imaginária das funções ópticas não são independentes umas das outras, mas conectadas via relações de Kramers-Kronig. Estas relações são relações integrais entre as partes real e imaginária de uma função definida no plano complexo de frequência. Funções de resposta linear como $\epsilon(\omega)$, $\chi(\omega)$ e $N(\omega)$ são exemplos. Uma das condições para que estas relações sejam válidas é que a função resposta seja nula no limite $\omega \rightarrow \infty$. Isto é esperado para a susceptibilidade pois a função dielétrica tende a 1 para frequências muito altas.

Considere a integral de caminho ao longo de C, o qual circunda um polo na frequência ω_0 , como mostrado na Figura 7, que fornece :

$$I = \int_C \frac{X(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (12)$$

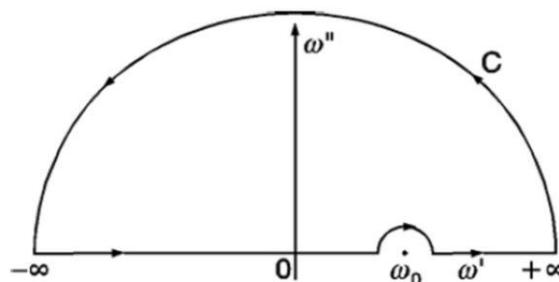


Figura 7 - Caminho de integração para calcular a integral na Eq. (12), adaptado da ref. [36].

O polo do integrando na Eq. (12) em $\omega = \omega_0$ é excluído por um semicírculo infinitesimal. Como o integrando é analítico ao longo e no interior do caminho C o valor da integral é nulo, tal que podemos reescrever

$$I = \lim_{g \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega_0 - g} \frac{\chi(\omega_r) d\omega_r}{\omega_r - \omega_0} + \int_{\omega_0 + g}^{+\infty} \frac{\chi(\omega_r) d\omega_r}{\omega_r - \omega_0} \right\} - i\pi\chi(\omega_0) = 0 \quad (13)$$

onde g é o raio do semicírculo infinitesimal.

A expressão entre parênteses é conhecida como valor principal P e geralmente é escrita na notação:

$$\lim_{g \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega_0 - g} \frac{\chi(\omega_r) d\omega_r}{\omega_r - \omega_0} + \int_{\omega_0 + g}^{+\infty} \frac{\chi(\omega_r) d\omega_r}{\omega_r - \omega_0} \right\} = P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi(\omega_r) d\omega_r}{\omega_r - \omega_0} \quad (14)$$

Substituindo ω_r por ω obtemos a relação de dispersão complexa:

$$\chi(\omega_0) = -\frac{i}{\pi} P \int \frac{\chi_r(\omega) + i\chi_i(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (15)$$

Separando parte real da parte imaginária, as relações de Kramers-Kronig para a susceptibilidade podem ser escritas na forma:

$$\chi_r(\omega_0) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega \chi_i(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (16)$$

$$\chi_i(\omega_0) = -\frac{2\omega_0 P}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\chi_r(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (17)$$

3.2.1 Modelo para a função dielétrica

Em primeira aproximação, os fônons podem ser modelados por um oscilador harmônico amortecido. Assim, a função dielétrica devido aos fônons pode ser modelada por um oscilador harmônico amortecido forçado devido ao campo elétrico. Este modelo é bem descrito nas Ref. [36,37]. Assim, consideremos um campo elétrico harmônico $E(t)$, o qual excita um oscilador harmônico com massa m , carga e , amortecimento γ e autofrequência ω_T . A letra T em subscrito refere-se à oscilação transversal do fônion polar. Em uma dimensão a equação de movimento para esse sistema é:

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_T^2 x = e \cdot E e^{-i\omega t} \quad (18)$$

Considerando que o oscilador vibra na mesma frequência do campo, temos como solução:

$$x = \frac{e E \exp(-i\omega t)}{m \omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (19)$$

Se há n osciladores por unidade de volume obtém-se para a polarização P :

$$P = n e x \quad (20)$$

E da relação entre o campo elétrico e a polarização:

$$P = \chi \epsilon_0 E = (\epsilon - 1) \epsilon_0 E \quad (21)$$

Tal que a susceptibilidade para o oscilador é dada por:

$$\chi_{\text{osc}} = \frac{n e^2 / m \epsilon_0}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (22)$$

Para sistemas reais uma contribuição devido à deformação das nuvens eletrônicas dos íons deve ser adicionada à Eq. (19), a qual é descrita como uma susceptibilidade ótica χ_{OPT} (ou χ_∞). Enquanto as contribuições dos osciladores dominam a susceptibilidade numa banda de frequência próxima de ω_T , a polarização das nuvens eletrônicas dominam as altas frequências. A função dielétrica correspondente é dada por $\chi_\infty + 1$ e geralmente é escrita como ϵ_∞ . A função dielétrica devido à nuvem eletrônica dos íons é determinada pelas relações de Clausius e Mosotti:

$$\epsilon_\infty = \chi_\infty + 1 = \frac{\sum_j n_j \alpha_j}{\epsilon_0 + \sum_j (n_j \alpha_j / 3)} + 1 \quad (23)$$

na qual α_j (em $\text{A s m}^2 / \text{V}$) e n_j (em m^{-3}) são as polarizabilidades atômicas e as densidades de átomos do tipo j no cristal, respectivamente. Para frequências muito altas, por exemplo na banda espectral dos raios X, α se torna zero e ϵ_∞ se torna 1.

Assim escrevemos o modelo para a função dielétrica:

$$\epsilon = \chi_\infty + \chi_{\text{osc}} + 1 = \chi_{\text{osc}} + \epsilon_\infty \quad (24)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{(\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\gamma)} \quad (25)$$

Esta relação é chamada de função dielétrica de Kramers-Heisenberg. Separando as partes real e imaginária e definindo a frequência de plasma obtém-se:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (26)$$

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{\infty} + \omega_p^2 \frac{\omega_T^2 - \omega^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (27)$$

$$\varepsilon_i = \omega_p^2 \frac{\omega\gamma}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \quad (28)$$

A função dielétrica de Kramers-Heisenberg pode ser facilmente generalizada para um conjunto de modos polares da rede na forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \left(\frac{\omega_{jp}^2 (\omega_{jT}^2 - \omega^2)}{(\omega_{jT}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} + i \frac{\omega\omega_{jp}^2\gamma_j}{(\omega_{jT}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} \right) \quad (29)$$

Convém definir a grandeza adimensional força do oscilador:

$$\Delta\varepsilon_j = \frac{\omega_{jp}^2}{\omega_{jT}^2} \quad (30)$$

Tal que

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \left(\frac{\Delta\varepsilon_j \omega_{jT}^2 (\omega_{jT}^2 - \omega^2)}{(\omega_{jT}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} + i \frac{\Delta\varepsilon_j \omega\omega_{jp}^2\gamma_j}{(\omega_{jT}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2} \right) \quad (31)$$

Na região espectral em que a parte real da função dielétrica é negativa a reflexão é igual a 1. A frequência a partir da qual a ε_r se torna zero é chamada componente longitudinal do oscilador ω_L e é obtida para $\gamma = 0$, tal que:

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \omega_p^2/\varepsilon_{\infty} \quad (32)$$

Na região espectral entre ω_T e ω_L a reflexão é muito forte. Como múltiplas reflexões caracterizam seletivamente esta banda espectral, é chamada Reststrahlen. Se ω_T está na região do infravermelho distante (*far-IR*), como é o caso

dos fônons óticos, as múltiplas reflexões podem ser usadas para selecionar uma estreita banda da radiação do infravermelho distante.

Podemos ainda escrever a relação de Segue a relação de Lyddane-Sachs-Teller:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} + \epsilon_\infty = \epsilon_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (33)$$

Tal que

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} \quad (34)$$

A partir da refletividade $R(\omega)$ podemos estimar os fônons ativos no infravermelho utilizando a Eq. (31) generalizada para o caso de várias bandas. Gervais e Pirou [37] mostraram que tal relação pode ser reescrita na forma

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{(\omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO})}{(\omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO})} \quad (35)$$

Sendo que a força do oscilador é generalizada para

$$\Delta\epsilon_{j,TO} = \frac{\epsilon_\infty}{\omega_{j,TO}^2} \times \frac{\prod_k (\omega_{k,LO}^2 - \omega_{j,TO}^2)}{\prod_{k \neq j} (\omega_{k,TO}^2 - \omega_{j,TO}^2)} \quad (36)$$

3.3 Refletividade no infravermelho e Propriedades de ressonadores dielétricos

Para determinar as contribuições dos fônons polares óticos para as propriedades dielétricas na região de micro-ondas dos materiais podemos calcular a constante dielétrica estática ϵ' , as perdas dielétricas devido aos fônons polares $\tan \delta$, e o fator de qualidade Q na região de frequência das microondas. Nessa região, $\omega_{j,TO} \gg \omega$, de forma que as perdas dielétricas são dadas por:

$$\tan \delta_j = \omega \frac{\Delta\epsilon_j \gamma_{j,TO} / \omega_{j,TO}^2}{\epsilon_\infty + \sum_j \Delta\epsilon_j} \quad (37)$$

onde o parâmetro $\Delta\epsilon_j$ fornece a contribuição de cada oscilador, ou modo polar, para o espectro de refletância e é chamado força do oscilador dado pela Eq. (36).

Portanto, as perdas dielétricas na região das micro-ondas podem ser determinadas através de espectroscopia em infravermelho utilizando a expressão $\sum \tan \delta_j = \tan \delta$, enquanto o fator de qualidade pode ser estimado por:

$$Q_u = \varepsilon' / \varepsilon'' = \tan^{-1} \delta \quad (38)$$

Finalmente, a constante dielétrica estática ε_s , pode ser considerada independente da frequência na região das micro-ondas e é dada por:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \sum \Delta \varepsilon_j \quad (39)$$

4 Metodologia

Neste capítulo iremos detalhar os protocolos e os fundamentos teóricos desenvolvidos a fim de que a técnica de refletância especular em infravermelho fosse utilizada com as amostras de materiais cerâmicos nas regiões do infravermelho médio e distante, de modo que os resultados fossem devidamente analisados.

As amostras de RE_2CoMnO_6 ($RE = Dy, Ho, Tb, Yb$ e Tm) investigadas neste trabalho foram sintetizadas no grupo da Prof. Señaris-Rodrigues da Universidade de Coruña na Galícia. De forma sucinta, as amostras foram preparadas pelo método de decomposição de nitratos. Para tanto, os óxidos RE_2O_3 (previamente tratados a $1000\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$) foram convertidos em uma solução de nitratos correspondente por solução em HNO_3 ($\approx 30\%$). Ao produto resultante foi adicionado uma solução aquosa com quantidades estequiométricas de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 98%) e $Mn(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ (Aldrich, 98%). Então, a solução obtida foi lentamente evaporada para remover o solvente e decomposta a 400°C para remover a parte orgânica, contendo assim o que chamamos de pó precursor. Este pó foi então moído, partilhado e aquecido a $800^\circ\text{C}/60\text{ h}$, $900^\circ\text{C}/24\text{ h}$, $1000^\circ\text{C}/24\text{ h}$ e $1100^\circ\text{C}/48\text{ h}$ com moagens intermediárias. Além disso, os dois últimos tratamentos foram resfriados de forma lenta ($0.7^\circ\text{C}/\text{min}$).

O mesmo grupo realizou medidas de difração de raios-X e luz síncrotron pra mostrar que as amostras são ordenadas, resultado confirmado por medidas de magnetização. As amostras estão na forma de pedaços cerâmicos, dimensão da ordem de 5mm de diâmetro, embora não sejam regulares. Todas tem cor preta e superfície rugosa. De fato, é difícil se obter amostras com alta densidade de RE_2CoMnO_6 .

As medidas de refletância especular em infravermelho foram realizadas em um espectrômetro de absorção infravermelho por transformada de Fourier FTIR VERTEX 70V da marca BRUKER (ver Figura 8). Este espectrômetro tem como grande diferencial ser equipado com um interferômetro do tipo *rock-solid*, o qual permanece permanentemente alinhado, e permitir evacuar a câmara de medida. O esquema óptico deste espectrômetro é mostrado na Figura 9. As medidas foram realizadas em vácuo, sendo esta uma das vantagens do equipamento utilizado, pois

o vapor d'água contido no ar absorve em infravermelho, ocorrendo distorções no espectro. Para as medidas na região do infravermelho distante (*Far infrared*) foi utilizada uma lâmpada de mercúrio e uma fonte de Gobar para a região do infravermelho médio (*Middle infrared*). Foram utilizados detectores piroelétricos DLaTGS, configurados com janela de polietileno para a região do infravermelho distante e com janela de KBr para a região do infravermelho próximo. Foram realizadas 1064 varreduras (*scans*), de forma que tanto o *background* como a medida duraram uma hora para a região do infravermelho distante e trinta minutos para a região do infravermelho médio. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , o qual foi possível devido a um divisor de feixe (*beamsplitter*) *Wide Range* composto por silício, que também foi utilizado para as duas regiões de infravermelho. As amostras foram posicionadas no centro do feixe, de forma que para realizarem-se *backgrounds* mais eficientes foi confeccionado um espelho de ouro de menor dimensão em um prisma para desta forma evitar-se que o excesso de luz refletida interferisse no espectro final.



Figura 8 - Espectrômetro FTIR VERTEX 70V utilizado neste trabalho.

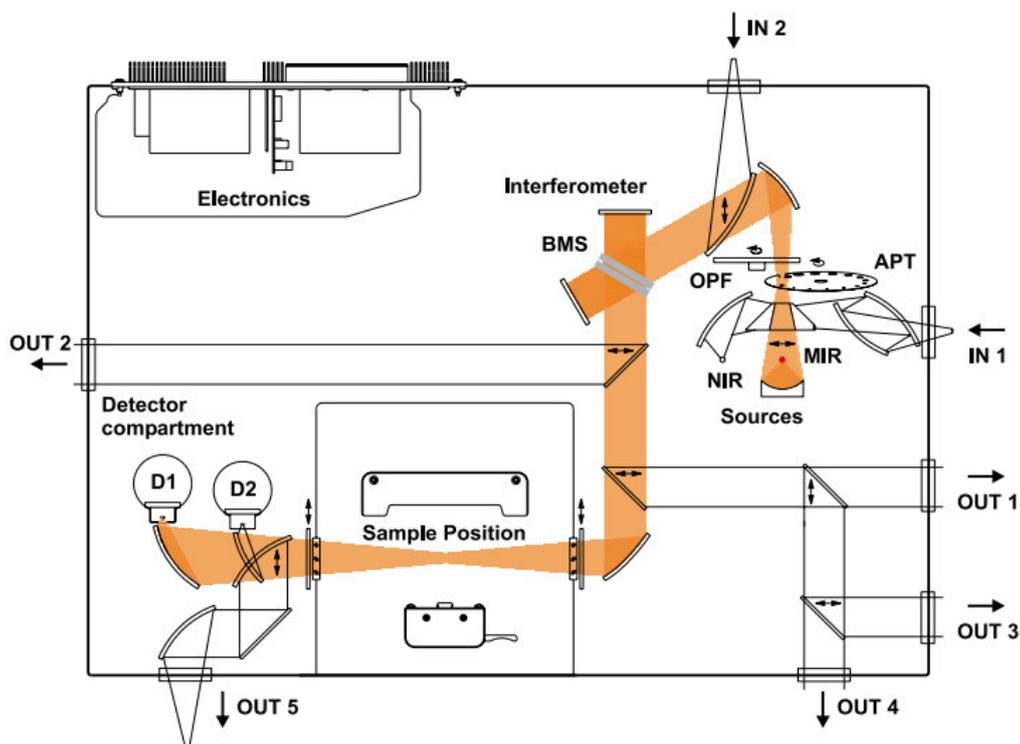


Figura 9 - Esquema óptico do espectrômetro FTIR VERTEX 70V utilizado neste trabalho.

Os espectros foram ajustados usando os programas IRfit e KKG desenvolvidos por Menezes e ocasionalmente pelo software ONSACS desenvolvido por Lobo. Ambos os softwares permitem o uso do modelo de Gervais-Pirou [37] descrito na seção anterior. Basicamente, os parâmetros iniciais para o ajuste da refletividade foram obtidos a partir da análise de Kramers–Kronig do espectro experimental usando o software KKG. Estes parâmetros iniciais foram inseridos no IRfit e no ONSACS e ajustados de forma a ajustar os espectros de refletividade. Depois, as funções dielétricas e reflectância, bem como os parâmetros de ajustes foram exportados para análise.

5 Resultados e discussões

Medidas preliminares de DRX mostraram que as perovskitas duplas $\text{RE}_2\text{CoMnO}_6$ cristalizam-se em uma estrutura monoclinica com simetria pertencente ao grupo espacial $P2_1/n$ (#14 ou C_{2h}^5), com quatro moléculas na célula unitária, onde os íons Mn^{4+} e Co^{2+} estão ordenados no sítio B. De acordo com a distribuição de íons no sítio desta estrutura, podemos prever quantos modos são ativos no infravermelho e quais suas simetrias, como mostrado na Tabela III. Logo, a teoria de grupos prevê no máximo 33 modos ativos no infravermelho ($\Gamma_{\text{IR}} = 17A_u \oplus 16B_u$) para a estrutura monoclinica com simetria $P2_1/c$.

Tabela III - Modos normais de vibração no centro da zona de Brillouin para as amostras $\text{Re}_2\text{CoMnO}_6$ no grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ (#14 ou C_{2h}^5).

Íon	Estado de oxidação	Sítio de Wyckoff	Simetria local	Representações irreduzíveis
RE (Terra rara)	+3	4e	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u \oplus 3B_g$
Co	+2	2c	C_i	$3A_u \oplus 3B_u$
Mn	+4	2d	C_i	$3A_u \oplus 3B_u$
$O_{(1)}$	-2	4e	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u \oplus 3B_g$
$O_{(2)}$	-2	4e	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u \oplus 3B_g$
$O_{(3)}$	-2	4e	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u \oplus 3B_g$

$$\Gamma_{\text{TOTAL}} = 12A_g \oplus 18A_u \oplus 18B_u \oplus 12B_g$$

$$\Gamma_{\text{Acústico}} = 1A_u \oplus 2B_u$$

$$\Gamma_{\text{IR}} = 17A_u \oplus 16B_u$$

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 12A_g \oplus 12B_g$$

A Figura 10 mostram os espectros de refletividade no infravermelho das amostras RECMO cerâmicas a temperatura ambiente juntamente com o melhor ajuste obtido na região $80 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros de refletividade apresentam um número de bandas definidas maior que aqueles observado para a amostra de $\text{RE}=\text{La}$, como mostrado na Fig. Figura 11 [38]. Para o LaCMO um grupo de 4 bandas que lembra o espectro de uma perovskita dupla cúbica. Apenas uma análise mais criteriosa, permite resolver 13 bandas alargadas porém devido à distorção

monoclínica. No nosso caso, para íons RE menores, temos uma resolução de bandas maiores e um splitting de modos elevado devido à distorção monoclínica.

Em perovskitas simples do tipo ABX_3 são previstos apenas 3 modos ativos no infravermelho triplamente degenerados com simetria ($3F_{1u}$), como mostra a Fig. 12. o modo de maior frequência é chamado modo *Axe* que é devido as vibrações dos octaedros BO_6 enquanto que os dois modos de menor frequência são o modo *Slater* que envolve principalmente os íons B, e o modo tipo *Last*, que é principalmente devido a vibração dos íons A contra os octaedros de oxigênio. Esta classificação pode ser utilizada nas perovskitas duplas baseado na proposta de Hlinka [39], que propõe o uso da frequência de plasma de cada modo pra classificá-lo. Aqui, usaremos a classificação feita para o LaCMO por Rosivaldo et al [38,40].

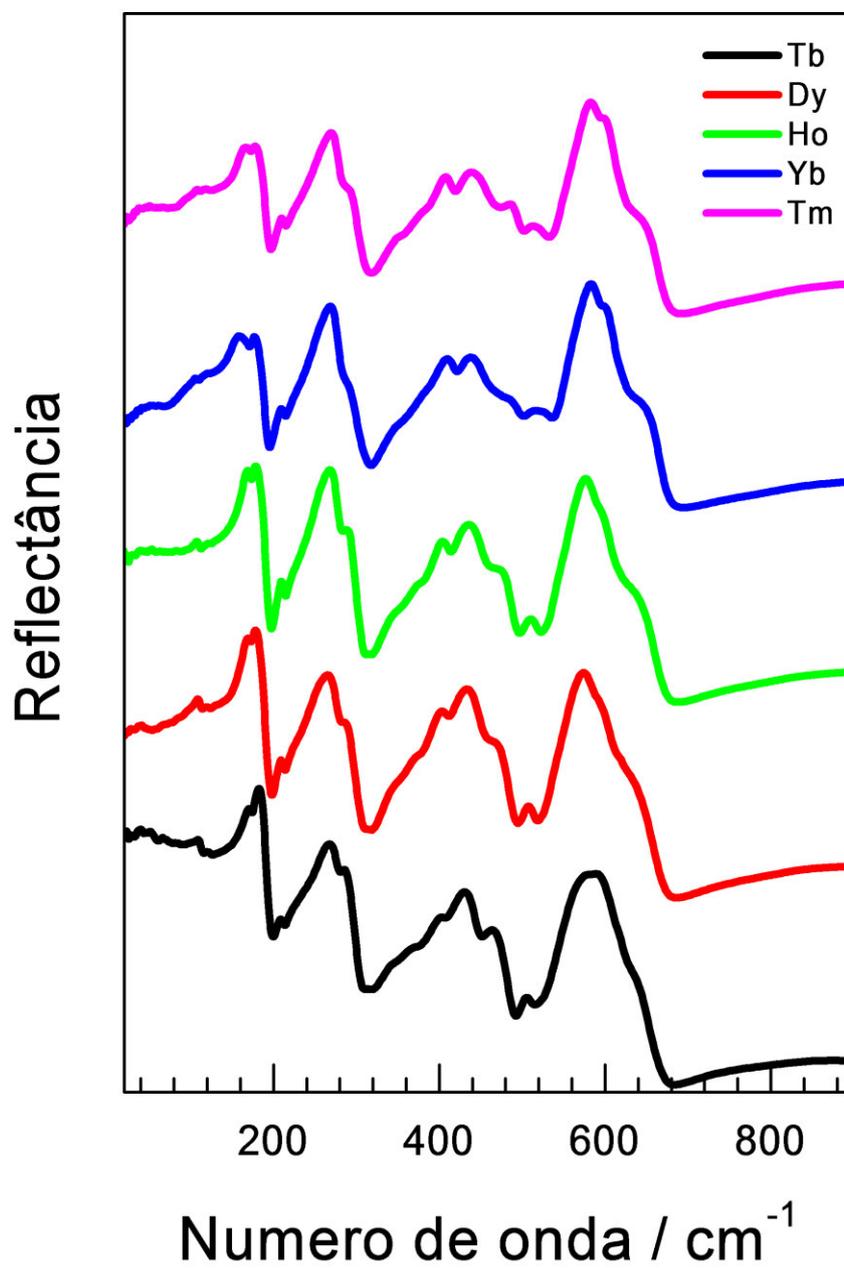


Figura 10 - Espectro de refletividade das amostras de RECMO cerâmico, à temperatura ambiente.

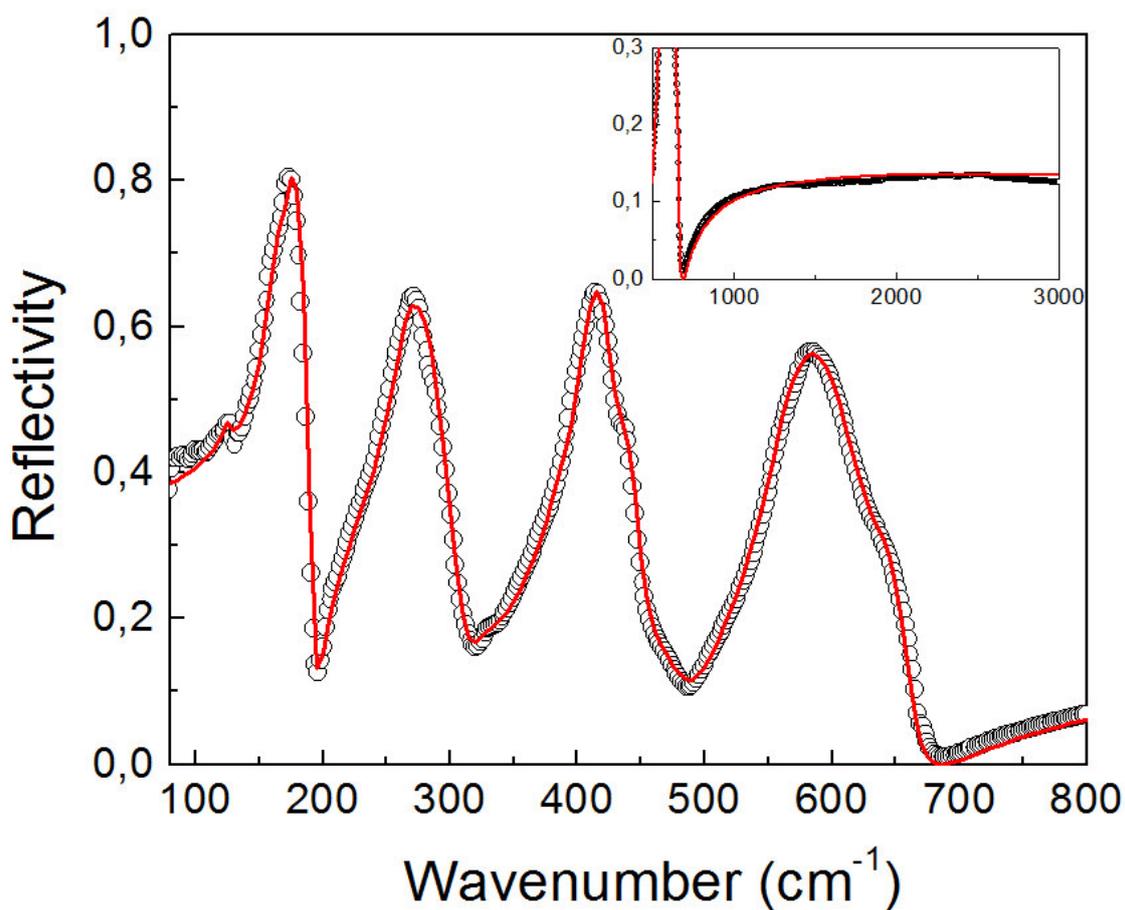


Figura 11 - Espectro de refletividade no infravermelho do LCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio. Adaptado da Ref. [38].

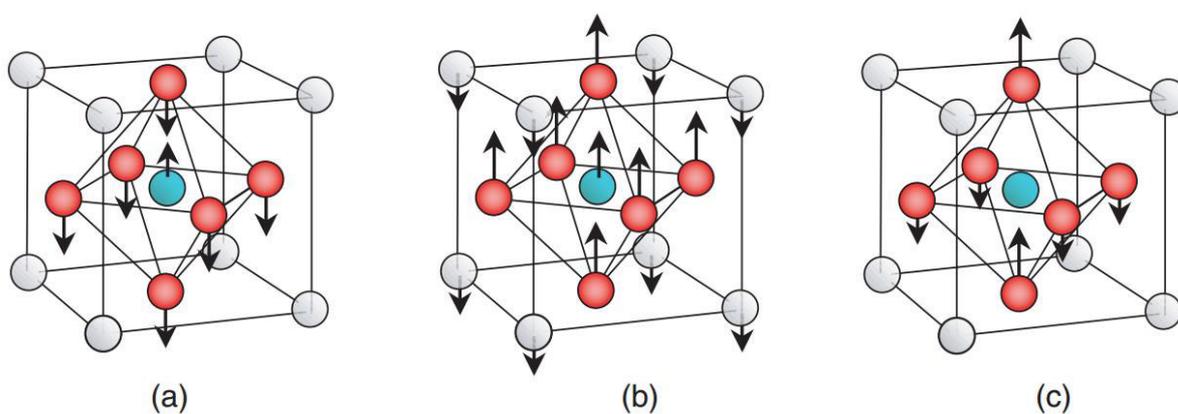


Figura 12 - Modos de vibração polares dos tipos (a) Slater, (b) Last e (c) Axe, comumente observado em perovskitas simples do tipo ABX_3 .

Assim, os primeiros modos até 130 cm^{-1} são do tipo *last*, ou seja um *beating* entre o íon de La e os octaedros $(\text{Co,Mn})\text{O}_6$. Os modos observado entre 150 e 300 cm^{-1} são do tipo *slater*, associados ao *beating* entre os íons (Co,Mn) e Oxigênio. Os modos com número de onda maiores que 500 cm^{-1} são do tipo *Axe* e estão associados aos *stretching* dos octaedros $(\text{CoMn})\text{O}_6$.

A partir do ajuste da refletividade, podemos obter os parâmetros dos fônons (ver Figs. 12-15). Como podemos ver pelos parâmetros obtidos (dados nas Tabelas IV-VIII), podemos resolver 19 modos para o RE = Tb, 22 modos para o RE = Dy e Ho, e 23 modos para RE = Yb e Tm. Ou seja, quanto menor o raio do íon terra-rara, maior o número de bandas resolvidas, devido à distorção monoclinica.

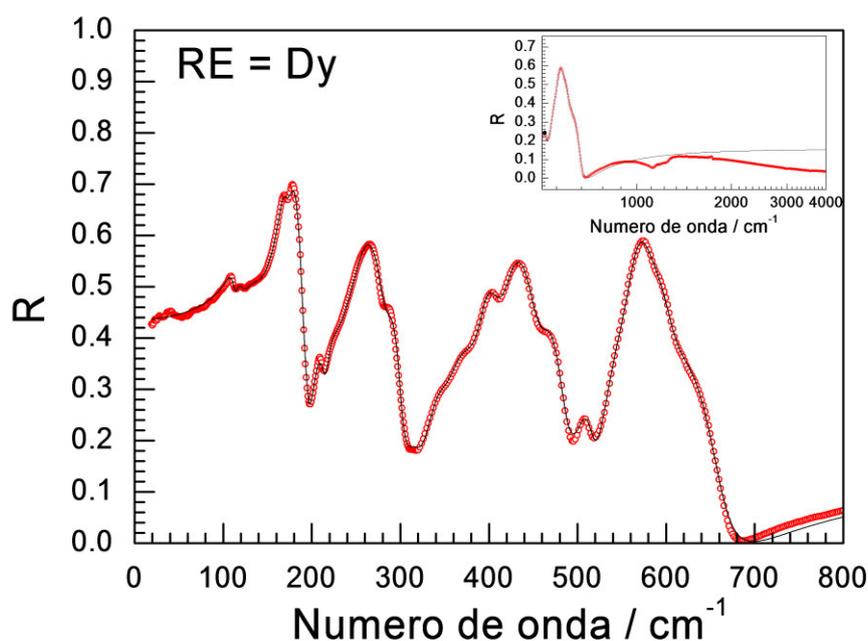


Figura 13 - Espectro de refletividade no infravermelho do DyCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.

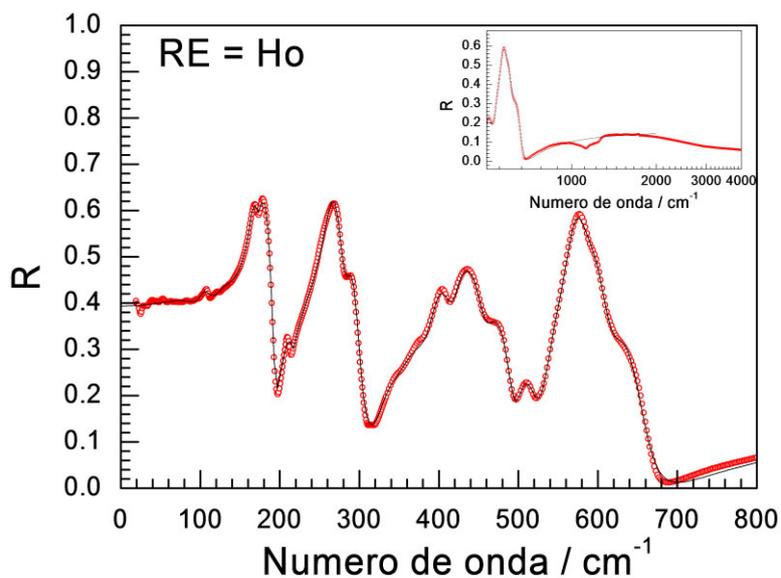


Figura 14 - Espectro de refletividade no infravermelho do HoCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.

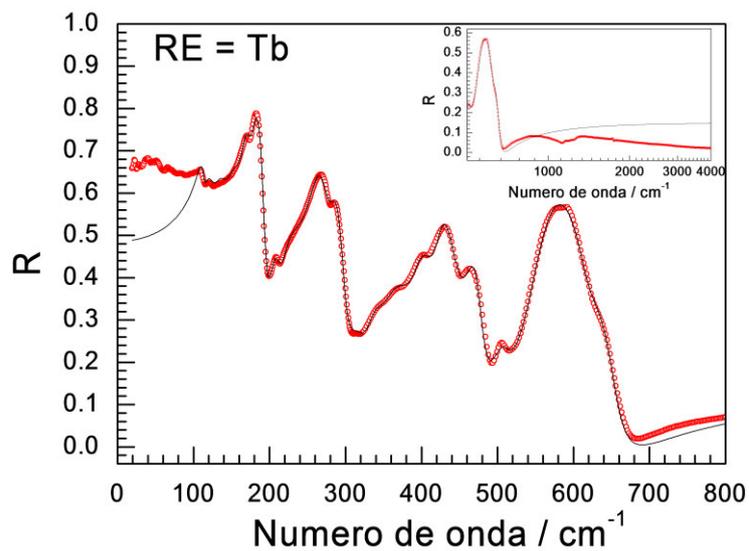


Figura 15 - Espectro de refletividade no infravermelho do TbCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.

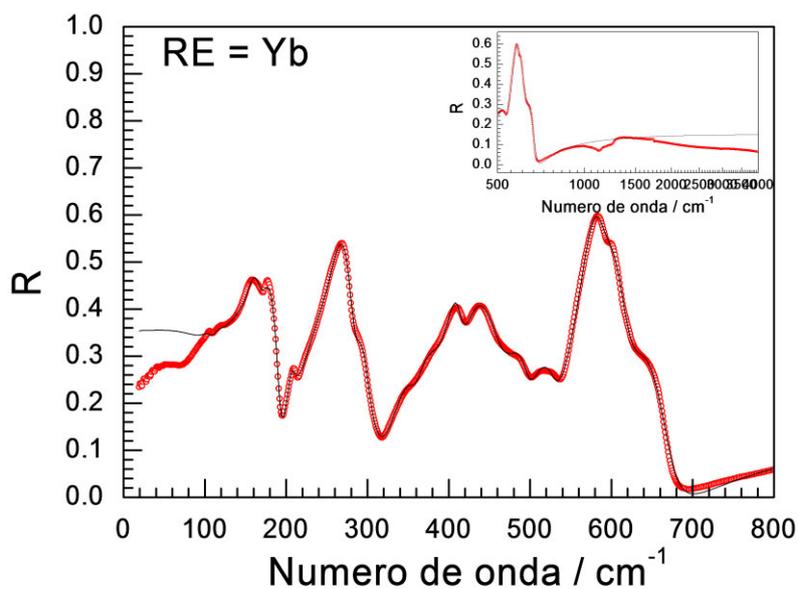


Figura 16 - Espectro de refletividade no infravermelho do YbCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.

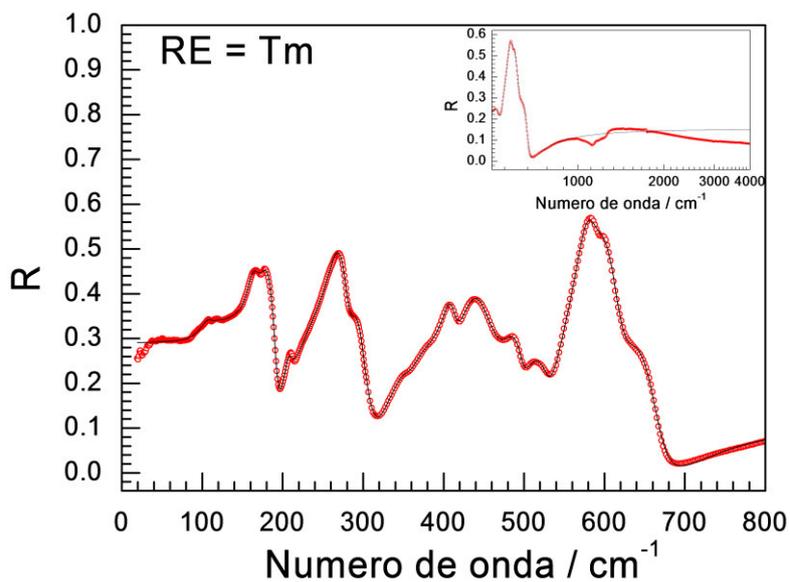


Figura 17 - Espectro de refletividade no infravermelho do TmCMO cerâmico, à temperatura ambiente. Os círculos pretos representam os dados experimentais e a curva vermelha representa a refletividade calculada. O *inset* destaca o espectro do material no infravermelho médio.

A constante dielétrica complexa, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, foi calculada a partir do ajuste do espectro de reflectividade, segundo o modelo semi-quântico de quatro parâmetros proposto por Gervais e Piriou [36]. Lembrando que as partes imaginárias, ε'' e $\text{Im}(1/\varepsilon)$, fornecem, respectivamente, os valores das frequências e os amortecimentos dos ramos TO e LO. As Figuras 18-20 mostram as funções dielétricas obtidas do melhor ajuste da refletividade. Os respectivos fônons são dados nas Tabelas IV-VIII.

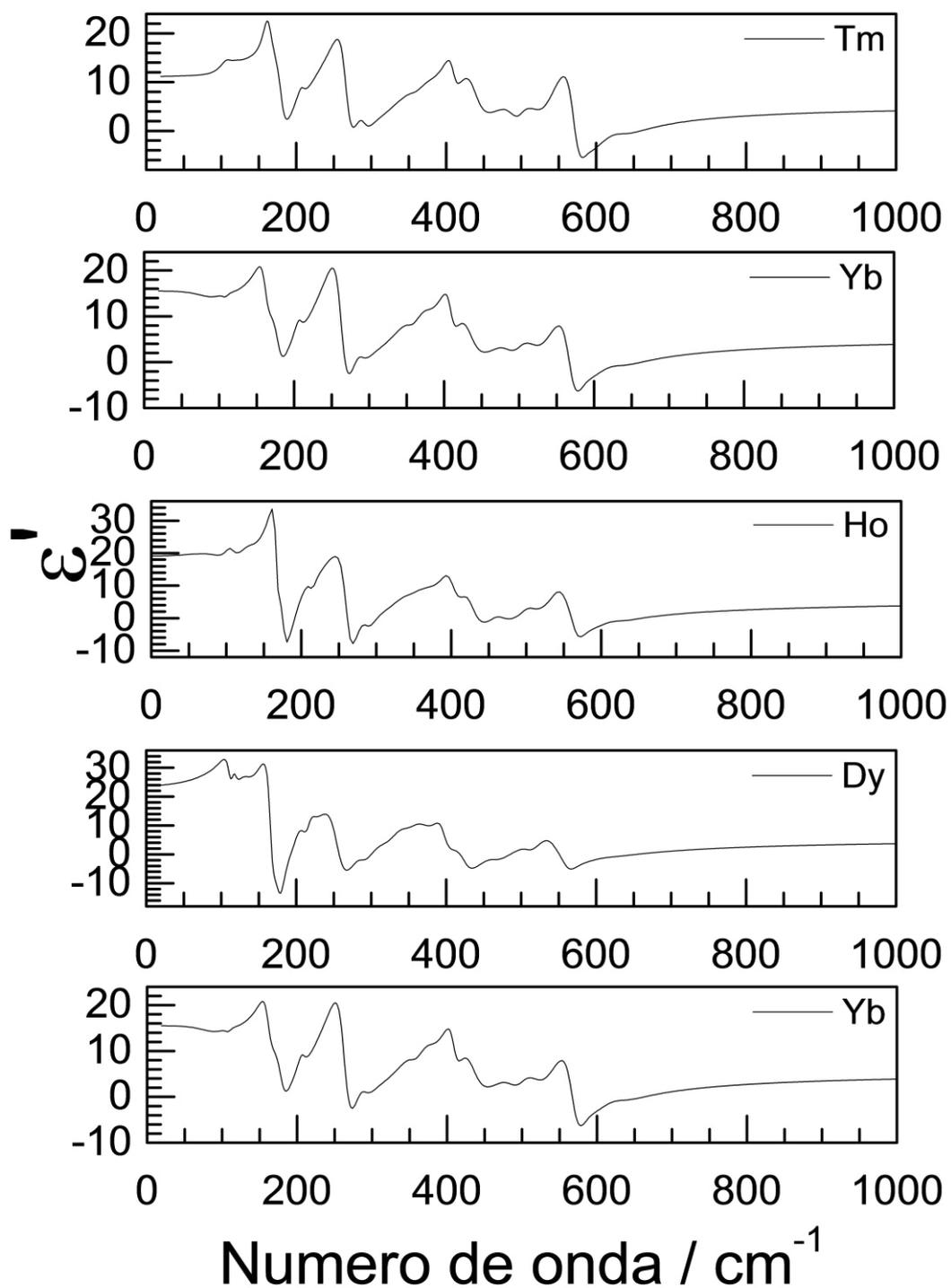


Figura 18 - Parte real da função dielétrica das cerâmicas RECMO cerâmicas na região do infravermelho distante.

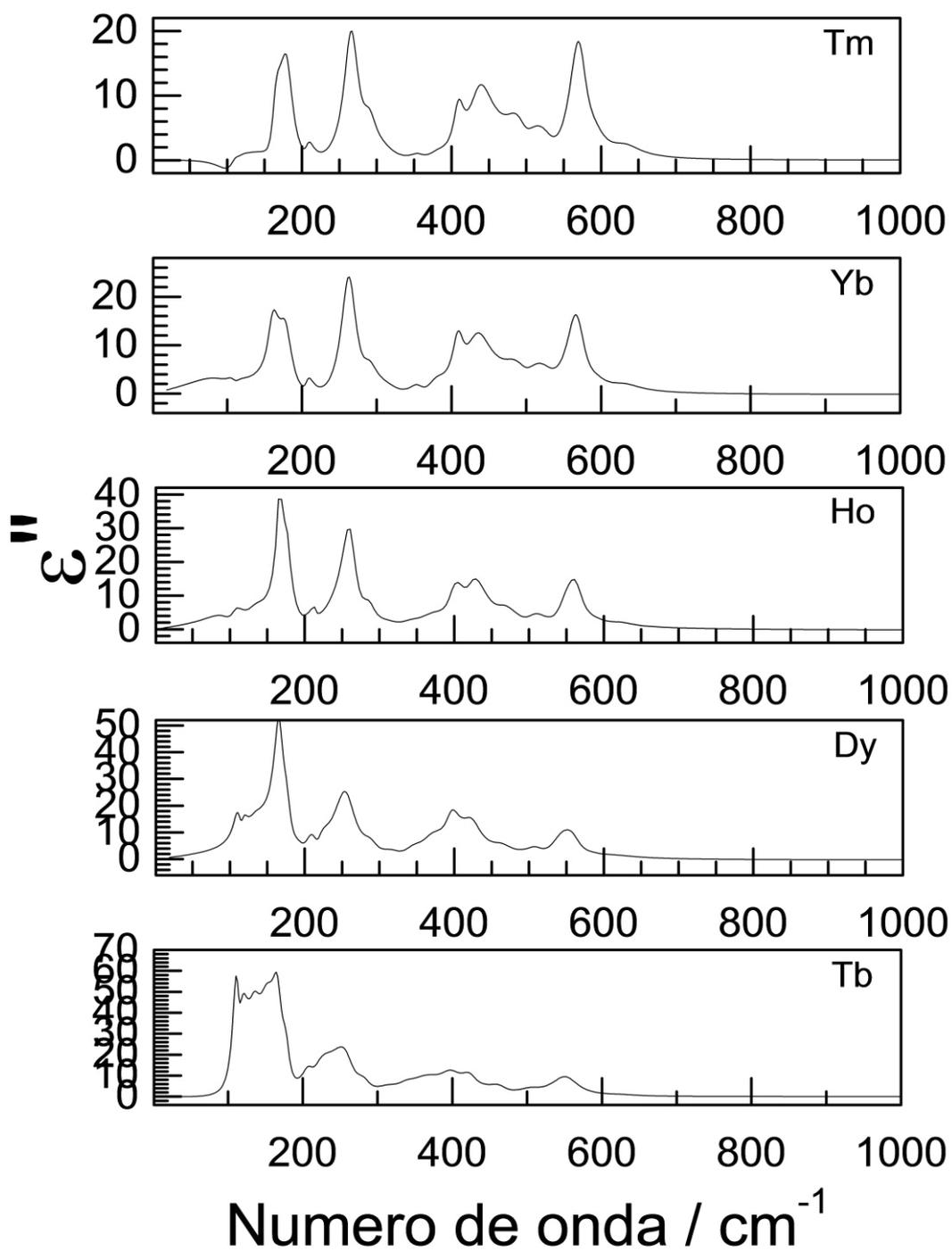


Figura 19 - Parte imaginária da função dielétrica das cerâmicas RECMO cerâmicas na região do infravermelho distante.

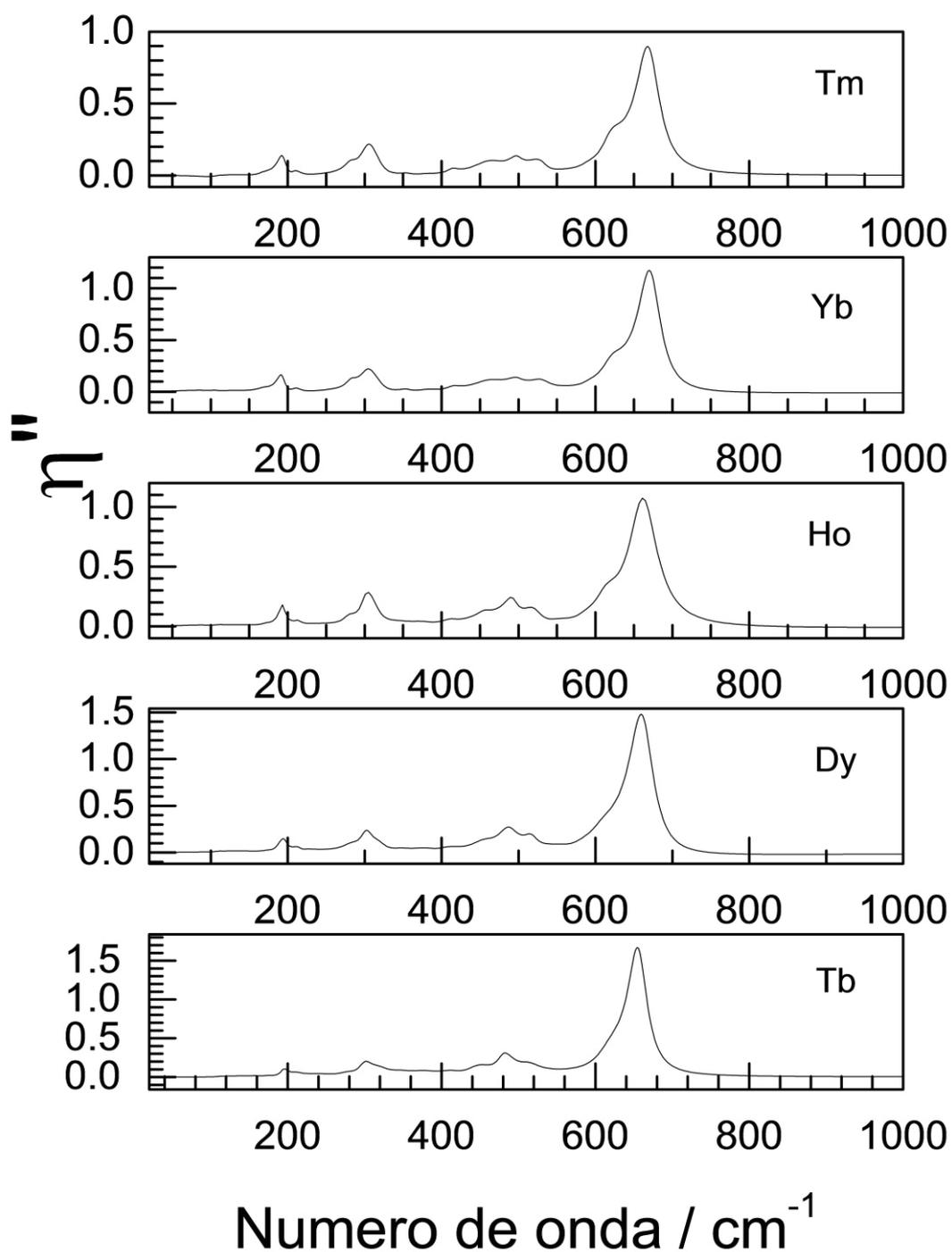


Figura 20 - Parte imaginária do inverso da constante dielétrica das cerâmicas RECMO cerâmicas na região do infravermelho distante.

Nas Tabelas IV-VIII juntamente com os fônons polares, são fornecidas para cada amostra as constantes dielétricas estáticas, as forças dos osciladores ($\Delta\epsilon_j$) e as perdas dielétricas ($Q_u = \epsilon'/\epsilon'' = \tan^{-1} \delta$). A partir destes dados calculamos a constante dielétrica real e o fator de qualidade das amostras, os quais são mostrados na Tabela IX e na Figura 21.

Tabela IV - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de DyCMO.

Modos	$\omega_{j,TO}$ (cm^{-1})	$Y_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}$ (cm^{-1})	$Y_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j / \omega$
1	112	12	113	10	1.11	5179
2	118	11	119	13	0.55	2061
3	134	28	136	29	1.08	8030
4	148	30	148	29	0.24	1604
5	167	13	171	13	< 0.01	0
6	176	19	188	14	2.66	7835
7	192	20	196	11	0.25	663
8	213	23	215	11	0.68	1694
9	219	19	225	30	0.72	1385
10	256	36	281	26	3.29	8610
11	290	26	302	17	0.40	587
12	320	39	323	24	0.17	315
13	351	37	353	27	0.35	510
14	364	54	387	39	1.82	3572
15	396	22	410	39	0.42	291
16	424	32	455	36	0.67	566
17	465	34	487	31	0.19	141
18	510	28	517	20	0.15	78
19	540	39	556	48	0.49	314
20	560	29	582	42	0.14	62
21	589	45	603	39	0.09	54
22	607	58	662	39	0.04	29
$\epsilon_\infty = 5.29$		$\Sigma \Delta\epsilon_j = 15.51$		$\Sigma \tan \delta_j / \omega = 0.0004358 \times 10^{-8}$		
$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \Sigma \Delta\epsilon_j = 20.80$					$Q_u \times f = 68906 \text{ THz}$	

Tabela V - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de HoCMO.

Modos	$\omega_{j,TO}$ (cm^{-1})	$Y_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}$ (cm^{-1})	$Y_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j / \omega$
1	103	50	105	28	1.31	35988
2	105	19	106	33	0.01	106
3	134	27	136	28	0.81	7065
4	148	29	148	31	0.17	1294
5	167	11	171	11	<0.01	0
6	176	14	188	31	1.46	3724
7	193	26	194	10	0.01	21
8	215	7	215	6	0.04	36
9	218	16	218	14	0.06	110
10	262	23	279	19	2.60	4988
11	288	22	301	20	0.52	780
12	314	58	315	32	0.02	81
13	348	44	349	37	0.08	159
14	387	92	387	36	0.05	192
15	398	29	415	24	2.83	3046
16	423	30	457	26	1.07	1037
17	463	34	493	21	0.26	244
18	504	29	524	31	0.18	122
19	544	35	563	74	0.36	246
20	564	27	588	42	0.02	12
21	592	37	613	40	0.04	24
22	624	43	662	45	0.06	40
$\epsilon_\infty = 5.30$		$\sum \Delta\epsilon_j = 11.96$		$\sum \tan \delta_j / \omega = 0.0006 \times 10^{-8}$		
$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \sum \Delta\epsilon_j = 17.26$				$Q_u \times f = 50629 \text{ THz}$		

Tabela VI - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de YbCMO.

Modos	$\omega_{j,TO}$ (cm^{-1})	$Y_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}$ (cm^{-1})	$Y_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j / \omega$
1	108	15	108	13	0.6	5641
2	108	89	109	54	0.07	3624
3	112	30	115	39	0.80	13910
4	130	58	131	74	0.2	8416
5	160	17	165	22	1.05	>0.1
6	178	19	184	31	0.5	2991
7	193	41	193	13	<0.01	26
8	206	11	207	16	0.40	685
9	208	37	210	26	0	454
10	263	25	282	17	2.3	6633
11	288	23	304	26	0.29	664
12	317	39	319	31	0.05	153
13	354	22	356	19	0.10	133
14	377	32	381	34	0.23	421
15	408	18	414	19	0.36	318
16	432	42	464	54	1.02	1631
17	485	33	492	32	0.10	133
18	498	18	498	16	<0.01	3
19	515	62	522	86	0.17	355
20	528	49	532	28	0.05	73
21	567	30	588	24	0.80	538
22	588	29	619	35	0.01	9
23	629	49	672	36	0.08	72
$\epsilon_\infty = 5.2$		$\Sigma \Delta\epsilon_j = 9.18$			$\Sigma \tan \delta_j / \omega = 46883 \times 10^{-8}$	
$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \Sigma \Delta_j = 14.38$				$Q_u \times f = 64053 \text{ THz}$		

Tabela VII - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de TmCMO.

Modos	$\omega_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\Upsilon_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\Upsilon_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j / \omega$
1	112	28	113	57	0.17	3929
2	113	15	113	14	<0.01	71
3	116	85	116	42	0.04	2389
4	130	56	131	77	0.03	1063
5	163	16	164	24	0.16	0
6	180	18	184	34	0.5	2634
7	194	40	194	14	<0.01	27
8	207	12	208	17	0.13	332
9	208	37	210	26	0.15	1173
10	266	24	282	19	1.84	5845
11	289	21	305	28	0.28	745
12	318	39	318	31	<0.01	14
13	355	21	356	21	0.04	67
14	379	33	380	34	0.07	168
15	409	17	414	19	0.28	248
16	436	39	462	57	0.84	1599
17	486	30	492	34	0.1	117
18	498	19	499	16	<0.01	3
19	518	62	519	88	0.01	29
20	531	52	532	26	0.01	20
21	571	29	588	24	0.92	763
22	589	29	619	35	0.07	57
23	631	51	670	38	0.11	135
$\epsilon_\infty = 5.20$		$\Sigma \Delta\epsilon_j = 5.75$		$\Sigma \tan \delta_j / \omega = 21428 \times 10^{-8}$		
$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \Sigma \Delta\epsilon_j = 10.95$				$Q_u \times f = 140139 \text{ THz}$		

Tabela VIII - Parâmetros de dispersão do melhor ajuste numérico do espectro de FTIR obtido para a amostra de TbCMO.

Modos	$\omega_{j,TO}$ (cm^{-1})	$Y_{j,TO}$ (cm^{-1})	$\omega_{j,LO}$ (cm^{-1})	$Y_{j,LO}$ (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j / \omega$
1	112	11	114	7	5.2	15262
2	116	16	125	26	4.5	17853
3	135	19	140	24	2.27	8037
4	152	24	160	27	3.78	13132
5	167	15	174	16	<0.01	~0
6	179	14	194	13	1.26	1809
7	208	21	213	16	0.81	1312
8	220	31	233	60	0.95	2030
9	260	33	276	23	1.88	3092
10	283	25	299	20	0.51	527
11	317	45	323	30	0.38	573
12	339	37	347	34	0.60	644
13	360	51	386	49	0.97	1269
14	397	31	414	41	0.33	215
15	424	25	447	46	0.23	106
16	465	29	480	25	0.17	75
17	507	33	513	31	0.12	54
18	552	44	617	48	0.74	354
19	627	54	656	31	0.04	18
$\epsilon_\infty = 5.20$		$\sum \Delta\epsilon_j = 24.74$			$\sum \tan \delta_j / \omega = 66362 \times 10^{-8}$	
$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \sum \Delta\epsilon_j = 29.94$					$Q_u \times f = 45251 \text{ THz}$	

A Figura 21 mostra a contribuição dos modos do tipo last e slater para a constante dielétrica, ou seja, a soma das forças de osciladores para estes modos. Como podemos ver, estes modos contribuem sempre acima de 55% da constante dielétrica. No caso do Tb esta contribuição chega a quase 85%. Comportamento semelhante foi observado para o LaCMO, quando estes modos juntos contribuem com cerca de 70% para a constante dielétrica estática [40]. Portanto, as vibrações de baixa frequência geram o maior momento de dipolo do espectro de fônons polares da família RECMO.

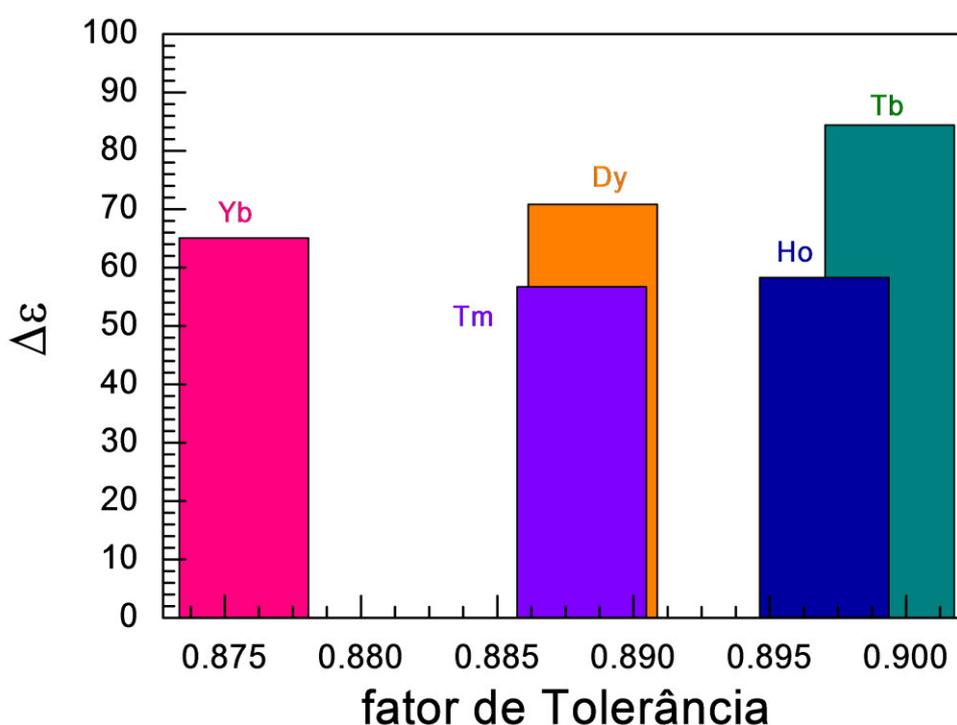


Figura 21 - Comportamento da constante dielétrica estática e do fator de qualidade para cerâmicas RECMO em função do fator de tolerância. A amostra de RE = La ordenada e desordenada (La*) foram inseridas para fins de comparação.

A Figura 22 e a Tabela IX mostra o comportamento da constante dielétrica estática para cerâmicas RECMO em função do fator de tolerância. Os íons RE = La e La*(LaCMO desordenado) também foram inseridos a partir de dados da literatura [39]. Como não constam na literatura os raios dos referidos íons terras raras para coordenação de 12, os fatores de tolerância foram obtidos por meio do software

SPuDS. Verifica-se então que os íons terras raras possuem estabilidade na célula unitária pelos seus respectivos fatores de tolerância e quanto menor for o fator de tolerância para as condições de estabilidade da estrutura perovskita analisadas, maior será o fator de qualidade.

Como podemos ver, com exceção do RE = Tb, a constante dielétrica estática intrínseca desta família de materiais não varia tanto. Isto mostra, assim como no caso do LaCMO [40], que qualquer efeito de constante dielétrica alta neste materiais é unicamente devido à propriedades extrínsecas, como poros e cargas em contornos de grão. No caso do RE = Tb, podemos ver na Fig. 15 que o crescimento é devido principalmente as contribuições dos modos na região entre 110-145 cm^{-1} . Entretanto, também há uma pequena subida na medida, o que dificulta o ajuste e deve ter contribuído para termos um valor alto da constante dielétrica. Mesmo este valor alto (≈ 30) é muito baixo para indicar qualquer efeito intrínseco em uma possível constante dielétrica colossal.

A Figura 22 também mostra o comportamento do fator de qualidade para cerâmicas RECMO em função do fator de tolerância. Com exceção do RE = Tm, a tendência do fator de qualidade é diminuir quando o fator de tolerância diminui. Podemos observar que eles têm um fator de qualidade da ordem do RE = La*, que indica o LaCMO desordenado. Aparentemente o alto valor de Q para o Tm está relacionado à baixa perda do fônon #2. Ainda assim, a magnitude do fator de qualidade permite que tais cerâmicas sejam utilizadas como ressonadores em micro-ondas onde a seletividade é importante mas a miniaturização não, visto que a constante dielétrica é baixa.

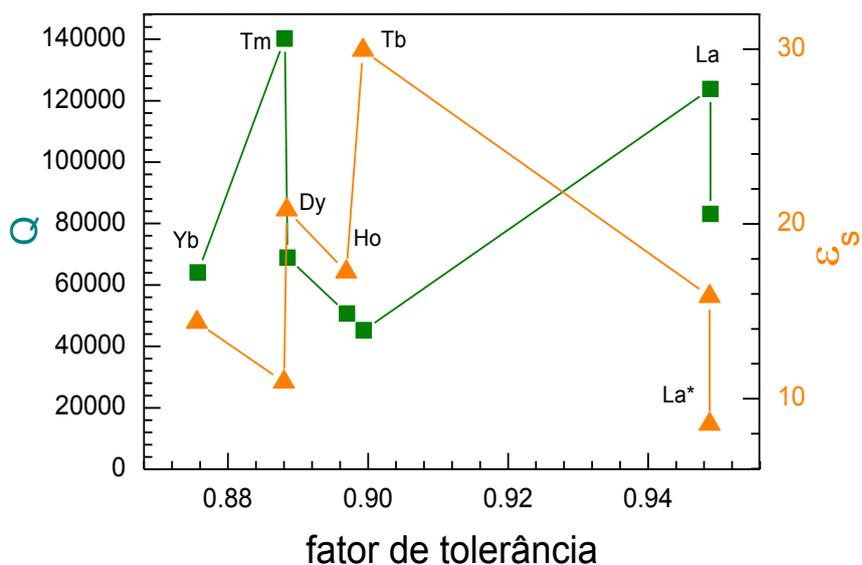


Figura 22 - Comportamento da constante dielétrica estática e do fator de qualidade para cerâmicas RECMO em função do fator de tolerância. A amostra de RE = La ordenada e desordenada (La*) foram inseridas para fins de comparação.

Tabela IX - Fatores de tolerância, qualidade e constante dielétrica calculados para as amostras cerâmica. A amostra de RE = La ordenada e desordenada (La*) foram inseridas para fins de comparação.

Ion	t	ϵ_s	Q (THz)
La*	0.9489	8.55	83070
La	0.9489	15.84	123824
Tb	0.8994	29.94	45251
Ho	0.897	17.26	50629
Dy	0.8885	20.80	68906
Tm	0.8881	10.95	140139
Yb	0.8757	14.38	64053

6 Conclusões

Neste trabalho investigamos as propriedades dielétricas intrínsecas de cerâmicas multiferróicas RE_2CoMnO_6 ($RE = Dy, Ho, Tb, Yb$ e Tm) com estrutura perovskita dupla por reflexão no infravermelho a temperatura ambiente.

O espectro de infravermelho das amostras investigadas mostraram um número de bandas resolvidas maior que para a maioria das outras amostras de RE_2CoMnO_6 investigadas até o momento por infravermelho, como $RE = La, Gd$ e Y . Isto deve está associado ao pequeno raio iônico dos Re investigados, visto que para esses a distorção monoclinica é maior.

Os espectros de fônons foram ajustados pelo modelo de Gervais-Pirou, o que permitiu não apenas obter os parâmetros do diversos fônons polares, mas também estimar as propriedades dielétricas intrínsecas dos compostos investigados tendo uma extrapolação para a região de micro-ondas do espectro eletromagnético.

Assim como ocorre no caso do $LaCMO$, os modos do tipo slater e last contribuem mais significativamente para a constante dielétrica das cerâmicas $RECMO$. A constante dielétrica estática calculada mostrou que as perdas dielétricas intrínsecas não são responsáveis por qualquer efeito de incremento da constante dielétricas, assim como observado para o La_2CoMnO_6 . Independente do fator de tolerância, a constante dielétrica estática varia pouco e é sempre baixa.

Os fatores de qualidade calculados a partir das perdas intrínsecas mostram que as amostras investigadas podem ser aplicadas como ressonadores em micro-ondas que exijam seletividade, visto que estes são altos, a exemplo de amostras com $RE = La$ e Y . Porém, a miniaturização destes ressonadores pode ser um problema visto que a constante dielétrica é baixa.

Como perspectivas, pretendemos realizar medidas para outros íons RE que ainda não foram investigados, além de estender tal investigação para amostras de RE_2NiMnO_6 . Além disso, novas medidas utilizando reflexão difusa ou especular, mas com uma das faces da cerâmica metalizada, podem ajudar a corrigir ou confirmar os valores de constante dielétrica para $RE = Tb$ e o fator de qualidade para o $RE = Tm$.

REFERÊNCIAS

1. EERENSTEIN, W.; MATHUR, N.; SCOTT, J. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, vol. 442, p.759-765, ago. (2006).
2. CHEONG, S. W.; MOSTOVOY, M. V. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. **Nature Materials**, vol. 6, p. 13-20, jan. (2007).
3. RAMESH, R.; SPALDIN, N. A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. **Nature Materials**, vol. 6, p. 21-29, jan. (2007).
4. SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics**, vol. 162, p. 317-338, ago. (1994).
5. ASHER, E. *et al.* Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$. **Journal of Applied Physics**, vol. 37, n. 3. p. 1404-1405, mar. (1966).
6. SMOLENSKII, G. A.; CHUPIS, I. E. Ferroelectromagnets. **Soviet Physics Uspekhi**, vol. 25, n. 7. p. 475-493. (1982).
7. WANG, J. *et al.* Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. **Science**, vol. 299, 1719-1722, mar. (2003).
8. KIMURA, T. *et al.* Magnetic control of ferroelectric polarization. **Nature**, vol. 426, p. 55-58, nov. (2003).
9. HUR, N. *et al.* Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. **Nature**, vol. 429, p. 392-395, mai. (2004).
10. MARTIN, L. W. *et al.* Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 20, n. 43, 434220 (13 p.), out. (2008).
11. KHOMSKII, D. Classifying multiferroics: mechanisms and effects. **Physics**, vol. 2, n. 20, 50937 (8 p.), mar. (2009).
12. EFREMOV, D. V.; BRINK, J. VAN DEN; KHOMSKII, D. I. Bond- versus site-centred ordering and possible ferroelectricity in manganites. **Nature Mater**, vol. 3, p. 853-856, dez. (2004).
13. KATSURA, H.; NAGAOSA, N.; BALATSKY, A. V. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. **Physical Review Letters**, vol. 95, n. 5, 057205 (4 p.), jul. (2005).
14. MOSTOVOY, M. V. Ferroelectricity in spiral magnets. **Physical Review Letters**, vol. 96, n. 6, 067601, fev. (2006).

15. ARIMA, T. Ferroelectricity induced by proper-screw type magnetic order. **Journal of the Physical Society of Japan**, vol. 76, 073702 (4 p.), jun. (2007).
16. KENZELMANN, M. *et al.* Direct transition from a disordered to a multiferroic phase on a triangular lattice. **Physical Review Letters**, vol. 98, n. 26, 267205 (4 p.), jun. (2007).
17. KIMURA, T.; J. C. LASHLEY, J. C.; RAMIREZ, A. P. Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet CuFeO_2 . **Physical Review B**, vol. 73, n. 22, 220401 (4 p.), jun. (2006).
18. SEKI, S.; ONOSE, Y. E TOKURA, Y. Spin-driven ferroelectricity in triangular lattice antiferromagnets ACrO_2 (A=Cu, Ag, Li, or Na). **Physical Review Letters**, vol. 101, n. 6, 067204 (4 p.), ago. (2008).
19. CHOI, Y. J. *et al.* Ferroelectricity in an Ising chain magnet. **Physical Review Letters**, vol. 100, n. 4, 047601 (4 p.), fev. (2008).
20. SERGIENKO, I. A.; SEN, C.; DAGOTTO, E. Ferroelectricity in the magnetic E-phase of orthorhombic perovskites. **Physical Review Letters**, vol. 97, n. 22, 227204 (4 p.), nov. 2006.
21. BULAEVSKII, L. N. *et al.* Electronic orbital currents and polarization in Mott insulators. **Physical Review B**, vol. 78, n. 2, 024402 (9 p.), jul. (2008).
22. BHALLA, A. S.; GUO, R. Y.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, vol. 4, p. 3-26, jul. (2000).
23. UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Ferromagnetism in LaFeO_3 - LaCrO_3 Superlattices. **Science**, vol. 280, p. 1064-1066, mai. (1998).
24. WALLING, J. C.; WHITE, R. L. Study of magnetic interactions in HoFeO_3 . **Physical Review B**, vol.10, n. 11, p. 4748-4759, dez. (1974).
25. NEUMEIER, J. J.; CORNELIUS, A. L.; SCHILLING, J. S. Influence of pressure on the ferromagnet transition temperature of SrRuO_3 . **Physica B**, vol. 198, p. 324-328, mai. (1994).
26. DUNNING, N. T.; MEGAW, H. D. The crystal structure of magnesium tungstate. **Transactions of the Faraday Society**, vol. 42, p. 705-709, Mar. (1946).
27. GOLDSCHMIDT, V. M. Crystal structure and chemical correlation. **Ber. Deut. Chem. Ges**, 60, p. 1263-1296, (1927).

28. GLAZER, A. M. The classification of tilted octaedra in perovskites. **Acta Crystallographica Section B**, vol. 28, p. 3384-3392, mai. (1972).
29. GLAZER, A. M. Simple ways of determining perovskite structures. **Acta Crystallographica Section A**, vol. 31, p. 756-762, mai. (1975).
30. ANDERSON, M. T. *et al.* B-cations arrangements in double perovskites. **Progress in Solid State Chemistry**, vol. 22, n. 3. p. 197-233, (1993).
31. HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. **Acta Crystallographica Section B**, vol. 54, pt 6, p. 782-789, dez. (1998).
32. LUFASO, M. W.; WOODWARD, P. M. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SpuDs. **Acta Crystallographica Section B**, vol. 57, pt 6, p. 725-738, dez. (2001).
33. VASALA, S; KARPPINEN, M. $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review. **Progress in Solid State Chemistry**, vol. 43, n. 1-2, p. 1-36, mai. (2015).
34. WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. **Acta Cristallographica Section B**, vol. 53, p. 32-43, fev. (1997).
35. WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskites. II. Structure stabilizing forces. **Acta Cristallographica Section B**, vol. 53, p. 44-66, fev. (1997).
36. KUZMANY, HANS. **Solid state spectroscopy** an introduction. Segunda edição. Berlim: Springer, (2009). 554 p.
37. GERVAIS, F.; PIRIOU, B. Temperature dependence of transverse- and longitudinal-optic modes in TiO_2 , (rutile). **Physical Review B**, vol. 10, n. 4, p. 1642-1654, ago. (1974).
38. SILVA, R. X. **Síntese e caracterização de perovskitas complexas multiferróicas com estrutura dupla ordenada**, 143 p., Tese de doutorado, UFMA, São Luís, (2015).
39. HLINKA, J. *et al.* Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics. **Phase Transitions**, 79, n. 1-2, p. 41-78, jan.-fev. (2006).
40. SILVA, R. X. *et al.* Intrinsic dielectric properties of magnetodielectric La_2CoMnO_6 . **Journal of Applied Physics**, 117, 214105, jun. (2015).
41. ROGADO, N. S. *et al.* Magnetocapacitance and magnetoresistance near room temperature in a ferromagnetic semiconductor: La_2CoMnO_6 . **Advanced Materials**, vol. 17, n. 18, p. 2225-2227, set. (2005).

42. SHARMA, G. *et al.* Magnetism driven ferroelectricity above nitrogen liquid temperature in Y_2CoMnO_6 . **Applied Physics Letters**, vol. 103, n. 1, 012903, jul. (2013).
43. KUMAR, S. *et al.* Theoretical prediction of multiferroicity in double perovskite Y_2NiMnO_6 . **Physical Review B**, vol. 82, n. 13, 134429 (6 p.), out. (2010).
44. KRISHNA MURTHY, J.; VENIMADHAV, A. Magnetodielectric behavior in $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, vol. 111, n. 2, 024102, jan. (2012).
45. SILVA, R. X. *et al.* Structural order, magnetic and intrinsic dielectric properties of magnetodielectric $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 661, p. 541-552, mar. (2016).
46. GOODENOUGH, J. B. *et al.* Relationship between crystal symmetry and magnetic properties of ionic compounds containing Mn^{3+} . **Physical Review**, vol. 124, n. 2, p. 373-384, out. (1961).
47. CASTRO JÚNIOR, MANOEL C. **Propriedades vibracionais e elétricas da perovskita dupla ordenada $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$** , 71 p., Dissertação de mestrado, UFMA, São Luís, (2008).
48. DAVIES, P. K. *et al.* Crystal chemistry of complex perovskites: new cation-ordered oxides. **Annual Review of Materials Research**, vol. 38, p. 369-401, ago. (2008).
49. SEBASTIAN, M. T. **Dielectric materials for wireless communication**. Primeira edição. Amsterdam: Elsevier, (2008). 688 p.
50. CASTRO, M. C. *et al.* Relaxations in $\text{Ba}_2\text{BiSbO}_6$ double complex perovskites ceramics. **Journal of Applied Physics**, vol. 104, 104114, out. (2008).
51. DASS, R. I; GOODENOUGH, J. B. Multiple magnetic phases of $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$ ($0 < \delta < 0.05$). **Physical Review B**, vol. 67, 014401, jan. (2003).
52. TRUONG, K. D. *et al.* Influence of Ni/Mn cation order on the spin-phonon coupling in multifunctional $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ epitaxial films by polarized Raman spectroscopy. **Physical Review B**, vol. 80, 134424, out. (2009).
53. KAYSER, P. *et al.* Crystal structure, phase transitions, and magnetic properties of iridium perovskites $\text{Sr}_2\text{MlIrO}_6$ (M = Ni, Zn). **Inorganic Chemistry**, vol. 52, n. 19, p. 11013-11022, set. (2013).
54. LEE, N. *et al.* Strong ferromagnetic-dielectric coupling in multiferroic $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$ single crystals. **Applied Physics Letters**, vol. 104, 112907, mar. (2014).

55. MURPHY, J. KRISHNA; VENIMADHAV, A. Multicaloric effect in multiferroic Y_2CoMnO_6 . **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 47, n. 44, 445002, out. (2014).
56. YÁÑES-VILAR, S. *et al.* Influence of the cationic ordering in the dielectric properties of the $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ perovskite. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 485, n. 1-2, p. 82-87, out. (2009).
57. LIN, Y. Q.; CHEN, X. M. Dielectric, ferromagnetic characteristics, and room temperature magnetodielectric effects in double perovskites $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 94, n. 3, p. 782-787, mar. (2011).
58. VAN AKEN, B. B. *et al.* The origin of ferroelectricity in the magnetoelectric YMnO_3 . **Nature Materials**, vol. 3, p. 164-170, fev. (2004).
59. IKEDA, N. *et al.* Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system LuFe_2O_4 . **Nature**, vol. 436, p. 1136-1138, jul. (2005).