



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

PEDRO HENRIQUE MOREIRA LIMA

TRANSIÇÃO DE FASE ESTRUTURAL NO MULTIFERROICO KBiFe_2O_5

FORTALEZA

2019

PEDRO HENRIQUE MOREIRA LIMA

TRANSIÇÃO DE FASE ESTRUTURAL NO MULTIFERROICO KBiFe_2O_5

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal

FORTALEZA
2019

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)

- L71t Lima, Pedro Henrique Moreira.
TRANSIÇÃO DE FASE ESTRUTURAL NO MULTIFERROICO KBiFe₂O₅ / Pedro Henrique Moreira
Lima. – 2019.
58 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal.
1. KBiFe₂O₅. 2. Difração de raios-X. 3. Espectroscopia Raman. 4. Transição de fase.. I. Título.
CDD 530
-

PEDRO HENRIQUE MOREIRA LIMA

TRANSIÇÃO DE FASE ESTRUTURAL NO MULTIFERROICO KBiFe_2O_5

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 23/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira
Universidade Regional do Cariri (URCA)

*Dedico este trabalho
primeiramente a
Deus, por ser
essencial em minha
vida, autor de meu
destino, meu guia,
socorro presente na
hora da angústia. E
a todos que apoiaram
e incentivaram
constantemente na
caminhada.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me capacitado e fortalecido nesta empreitada, agradeço também a minha namorada, Sofia, por todo seu apoio, o qual foi fundamental nos momentos mais difíceis, quero agradecer também a minha família, ao meu orientador Carlos William pela paciência e por está sempre indicando o melhor caminho durante todo trabalho, agradeço aos meus amigos Nathanael, Michel, Adailton, Raul, Lucas, Rafael, Dieric, Juan e a todos que contribuíram para que fosse possível completar essa fase com sucesso.

RESUMO

Neste trabalho investigamos as propriedades estruturais e vibracionais da cerâmica policristalina KBiFe_2O_5 (KBFO) através das técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios-X sob variação da pressão hidrostática. Foram observados 19 modos ativos no Raman em condições normais de temperatura e pressão, os quais foram classificados baseados em compostos da mesma família estrutural ou que tivessem grupos moleculares semelhantes. A análise dos espectros Raman sob pressão revelou que o material apresenta uma transição de fase de primeira ordem, exibindo uma histerese quando submetido a um incremento e em seguida a uma redução da sua pressão. Utilizamos a difração de raios-X variando a pressão hidrostática à fim de se analisar a transição de fase vista pela espectroscopia Raman. A transição ocorre no material ao atingir em torno de 3,45 GPa quando incrementamos a pressão hidrostática. A análise em conjunto da difração de raios-X e espectroscopia Raman sugere que possivelmente a simetria para a fase de altas pressões pertence ao grupo espacial $Pmmm$.

Palavras-chave: KBiFe_2O_5 . Difração de raios-X. Espectroscopia Raman. Transição de fase.

ABSTRACT

In this work we investigated the structural and vibrational properties of KBiFe_2O_5 (KBFO) ceramics by means of Raman spectroscopy and X-ray diffraction techniques under variation of hydrostatic pressure. A total of 19 active Raman modes were observed under normal conditions of temperature and pressure, which were classified based on compounds of the same structural family or having similar molecular groups. Analysis of the Raman spectra under pressure showed that the material exhibits a first order phase transition displaying a hysteresis when subjected to an increase and then to a reduction of its pressure. We used X-ray diffraction by varying the hydrostatic pressure in order to analyze the phase transition seen by Raman spectroscopy. The transition occurs in the material when it reaches around 3,45 GPa when we increase the hydrostatic pressure. The joint analysis of X-ray diffraction and Raman spectroscopy indicates that possibly the symmetry for the high pressure phase belongs to the space group $Pmmm$.

Keywords: KBiFe_2O_5 . X-Ray diffraction. Raman spectroscopy. Phase Transition.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros estruturais do KBFO a temperatura ambiente.	38
Tabela 2 – Teoria de grupo para a fase ortorrômbica do KBiFe_2O_5	40
Tabela 3 – Parâmetros estruturais do KBFO a temperatura ambiente para a fase monoclínica.	40
Tabela 4 – Teoria de grupo para a fase monoclínica.	42
Tabela 5 – Parâmetros refinados estruturais do KBFO obtidos dos resultados de XRPD em condições ambientes: grupo espacial $P2/c$, $n^\circ 13$, $a = 7,902(10)\text{Å}$, $b = 5,976(6)\text{Å}$, $c = 5,728(5)\text{Å}$ e $\beta = 94,479^\circ$ e $V = 269,47(6)\text{Å}^3$	44
Tabela 6 – Modos observados para o KBFO a temperatura ambiente.	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagramas de bandas de uma junção p-n semicondutora convencional, exibindo a banda de condução (CB), a banda de valência (VB), o <i>band gap</i> (E_g) e voltagem de circuito aberto (V_{oc}). O $h\nu$ representa a energia do fóton incidente com (e) sendo a carga elétrica elementar [1].	14
Figura 2 – O gráfico exibe uma curva típica de células fotovoltaicas de silício em condições normais.	15
Figura 3 – Nos ferroelétricos a inclinação das bandas ocorre ao longo de todo <i>domain wall</i> . As setas indicam a direção da polarização elétrica (P) [1].	16
Figura 4 – O gráfico destaca os resultados de eficiência das células em diferentes famílias de semicondutores: células com multi-junções, células de arseneto de gálio de junção única, células de silício cristalino, tecnologias de filmes finos e energia fotovoltaica emergente.	18
Figura 5 – Esquema da estrutura do equipamento com o caminho ótico.	22
Figura 6 – Espectrômetro do Witec 300r empregado com medidas sob pressão. . . .	23
Figura 7 – Diagrama esquelético da célula de pressão de bigorna de diamante. . . .	23
Figura 8 – Esquema exemplificando o sistema de operação para a difração de raios-X a temperatura ambiente.	24
Figura 9 – Componentes importantes estão denominados individualmente: DCM, VCM e VFM. Os números em parênteses informam a distância aproximada de cada componente em relação aa fonte supercondutora <i>wiggler</i> [20]. . .	25
Figura 10 – O tamanho do feixe de raio-X é determinado pelos <i>slits</i> . A área de detecção coleta os padrões de difração da amostra. Um sistema ótico é posicionado ajusta a pressão usando a luminescência do rubi ao rotacionar o DAC cerca de 90° em relação ao ângulo original usado para coletar os resultados da difração. Dimensões em milímetros [20].	25
Figura 11 – Fonte: [21]. (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes) . . .	28
Figura 12 – Mão da esposa do físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen.	30
Figura 13 – Ilustração da lei de Bragg. Os planos refletoras não tem nenhuma relação com a superfície da amostra.	31

Figura 14 – Formação do cone de difração no método do pó.	35
Figura 15 – Método de Hull/Debye–Scherrer: (a) relação entre a amostra, filme e o raio incidente; (b) resultado quando o filme é estendido.	36
Figura 16 – Padrões do método Hull/Debye–Scherrer em pó de cobre (FCC), tungtênio (BCC) e zinco (HCP). Radiação de cobre filtrada, diâmetro da câmara = 5,73 cm.	36
Figura 17 – Cascas esféricas da rede recíproca com raios $1/d_1$, $1/d_2$, $1/d_3$ e $1/d_4$	37
Figura 18 – Cone de difração da interseção entre a casca da rede recíproca e a esfera de Ewald. Ao rotacionar o ponto P_1 em relação a origem da rede recíproca ele intercepta a esfera de Ewald nos pontos P_2 e P_3 entre outros no círculo	37
Figura 19 – A figura (a) indica a composição da célula unitária, Fe (verde), O (vermelho), K (azul-celeste), Bi (azul marinho). A figura (b) representa o bloco de (Fe_2O_3) visto ao longo do eixo-b (010). A figura (c) nos revela a estrutura do dímero Bi_2O_{10}	39
Figura 20 – Composição da célula unitária, Fe (verde), O (vermelho), K (azul celeste), Bi (azul marinho).	41
Figura 21 – Padrão de XRPD da cerâmica KBFO calcinada em $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 12h (círculos abertos). A linha vermelha sólida indica a curva usando o método Rietveld e a linha verde representa o resíduo entre os padrões experimental e o calculado	43
Figura 22 – Espectro Raman de fônons ativos para $KBiFe_2O_5$ a temperatura ambiente.	45
Figura 23 – Dependência das difrações de raios-X com a pressão.	47
Figura 24 – Evolução do espectro Raman para o $KBiFe_2O_5$ com a pressão. Figura (a): aumento da pressão sobre o $KBiFe_2O_5$ e Figura (b): redução da pressão sobre a mesma.	48
Figura 25 – Dependência da posição dos modos Raman com a pressão. (a) Os pontos azuis representam os dados experimentais e em laranja temos as linhas guias para os modos. (b) Relação entre a pressão e alguns baixos modos de frequência. As linhas tracejadas servem para apontar quando começa e termina a transição de fase estrutural.	49
Figura 26 – Difratogramas do padrão de difração de raios-X do KBFO em 2 GPa e 10 GPa calculados respectivamente para as simetrias $P2/c$, $P2_1cn$, $P4/mmm$ e $Pmmm$	50

Figura 27 – Comparação entre as estruturas (a) monoclinica $P2/c$, (b) ortorrômbica $Pmmm$ e (c) tetragonal $P4/mmm$. Uma caracterização detalhada dos poliedros coordenados de ferro é exibida a cima de cada estrutura.	51
Figura 28 – Comparação entre os espectros Raman do KBFO com baixo e alto valores de pressão em relação ao obtido por Thosem et al. para o $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ para $x = 0$ [42].	52
Figura 29 – Gráfico do grupo-subgrupo avaliado entre a fase mais simétrica prevista, tetragonal com simetria $P4/mmm$ e as com menor simetria, a monoclinica $P2/c$ e a ortorrômbica $P2_1cn$	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Escopo da dissertação	21
2	MÉTODO EXPERIMENTAL	22
2.1	Aparato para espectroscopia Raman a condições ambiente. . .	22
2.2	Aparato para espectroscopia Raman sob pressão hidrostática.	22
2.3	Aparato para difração de raios-X a condições ambiente.	24
2.4	Aparato para difração de raios-X sob pressão hidrostática. . .	24
3	FUNDAMENTOS DA TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHA- MENTO RAMAN	26
4	FUNDAMENTOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	30
4.1	A história dos raios-X	30
4.2	Condições para a difração	30
4.3	Gráfico de difração	32
4.4	Método do pó	34
5	ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPO	38
5.1	Estrutura ortorrômbica	38
5.2	Estrutura monoclinica	40
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
6.1	Síntese do KBiFe_2O_5	43
6.2	Difração de raios-X do KBiFe_2O_5 em condições ambientes . .	43
6.3	Espectro Raman a condições ambiente do KBiFe_2O_5	44
6.4	Difração de raios-X do KBiFe_2O_5 em função da pressão	46
6.5	Espectros Raman do KBiFe_2O_5 em função da pressão.	47
6.6	Simetria do KBFO a altas pressões	49
7	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Devido à demanda, nos últimos anos, por uma fonte de energia renovável que possa substituir os combustíveis fósseis, uma grande quantidade de pesquisas voltadas para essa área têm ganhado destaque. Energia eólica, hídrica, geotérmica e solar são bons exemplos de energias renováveis cuja a eficiência e desempenho apresentam resultados promissores.

No caso da energia solar, o fenômeno responsável é o efeito fotovoltaico, o qual consiste na criação de uma diferença de potencial e, conseqüentemente, uma corrente elétrica em certos materiais quando expostos à luz. O primeiro a observar esse efeito foi o físico francês A. E. Becquerel em 1939. Ao expor dois pratos de platina contidos numa caixa preta, imersos em solução ácida e separados por uma membrana fina a diferentes comprimentos de onda, Becquerel observou o surgimento de corrente elétrica no sistema. A principal aplicação para esse efeito está na geração de energia através de dispositivos como células solares.

Um dos principais elementos nas células solares é o semicondutor, onde acontece o efeito fotovoltaico. Os semicondutores mais comuns são o silício (Si), o arsenieto de gálio (GaAs) e o sulfato de cobre (CuSO_4). Nas células fotovoltaicas os fótons da luz solar que incidem sobre o material desfazem as ligações dos elétrons, dessa forma eles podem se mover livremente nos semicondutores. Os espaços livres deixados pelos elétrons passam a ficar carregados positivamente, sendo denominados de "buracos".

Os semicondutores são, basicamente, divididos em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos. O semicondutor intrínseco é aquele encontrado na natureza na sua forma natural, tal que a concentração de buracos é igual à concentração de portadores de elétrons. Semicondutores extrínsecos ou dopados são semicondutores intrínsecos nos quais são introduzidas impurezas para que se tenha o controle de suas características elétricas: onde tem-se excesso de elétrons (carregado negativamente – tipo n) ou excesso de "buracos" (carregado positivamente – tipo p). Quando juntamos dois semicondutores de tipos diferentes temos a chamada junção p-n. Na junção p-n há a separação de cargas positivas e negativas formando um região de potencial chamada de região de depleção, a qual é responsável por produzir um campo elétrico interno que provoca uma dissociação entre os elétrons e os "buracos", permitindo que elétrons sejam utilizados por uma carga e recombinados com os buracos após isto.

O princípio de funcionamento de uma célula solar de junção p-n consiste em o par foto-gerado elétron-buraco ser dissociado pelo campo elétrico na região onde se

encontra a camada de depleção, a qual separa a região do tipo-n e do tipo-p como pode ser visto na Figura 1. Essa região recebe esse nome devido ao fato de ser nessa área em que ocorre uma inclinação idêntica nas bandas de valência e nas bandas de condução. Tanto o elétron quanto o "buraco" correm para seus eletrodos correspondentes acelerados pelo campo elétrico, gerando assim o que chamamos de foto-corrente. A voltagem de circuito aberto (V_{oc} *open-circuit voltage* é a voltagem máxima disponível na célula solar e que ocorre quando a corrente de curto-circuito ¹ é zero) neste caso está limitada pelo *band gap* do semiconductor, com eV_{oc} ((e) carga elétrica elementar) sendo, normalmente, menor que o *band gap*[1].

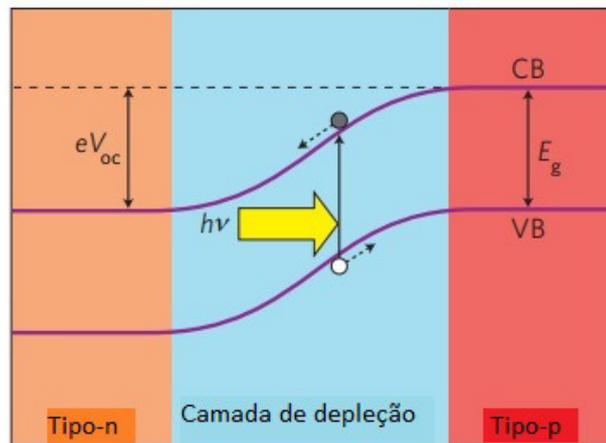


Figura 1: Diagramas de bandas de uma junção p-n semicondutora convencional, exibindo a banda de condução (CB), a banda de valência (VB), o *band gap* (E_g) e voltagem de circuito aberto (V_{oc}). O $h\nu$ representa a energia do fóton incidente com (e) sendo a carga elétrica elementar [1].

Para se determinar a eficiência (η) geral de conversão da energia solar incidente (E_{in}) em eletricidade é necessário compreender a relação dela com o V_{oc} , a corrente de curto-circuito I_{sc} e o fator de preenchimento (FF) como é exibido na equação a baixo:

$$\eta = V_{oc}I_{sc}FF/E_{in} \quad (1.1)$$

O fator de preenchimento é a potência obtida no ponto de potência máxima no gráfico I-V, o qual representa uma fração da potência idealizada[2]. A Figura 2 exhibe uma exemplificação desse gráfico.

As células solares baseadas em silício são as mais amplamente comercializáveis e as mais avançadas alcançam uma eficiência em torno de 25%, próximo ao limite teórico estabelecido por Shockley-Queisser em seu trabalho na ref.[[3]] com cerca de 30%. Além

¹Corrente que percorre a célula quando a voltagem na mesma é zero. É a maior corrente que podemos obter da célula solar.

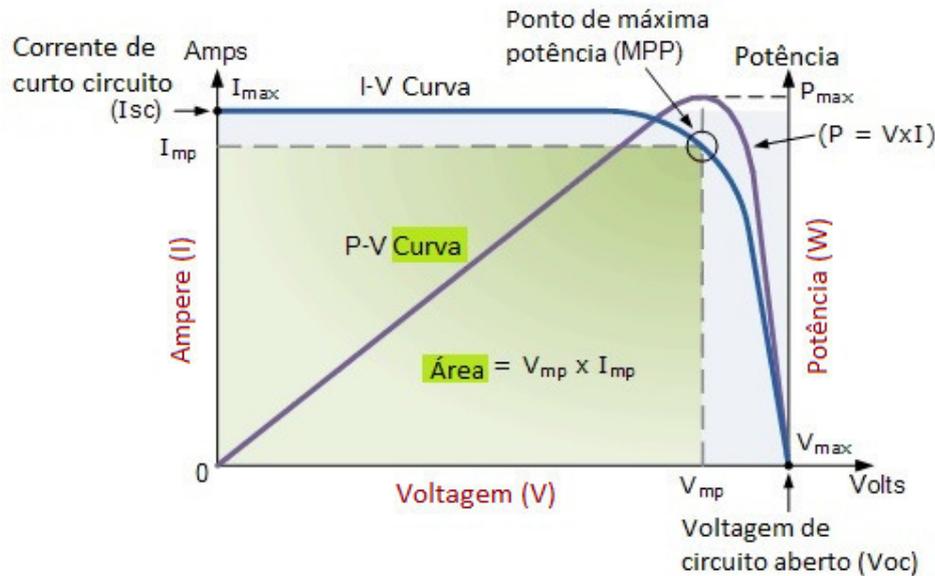


Figura 2: O gráfico exibe uma curva típica de células fotovoltaicas de silício em condições normais.

dessa limitação ainda tem-se também o custo de fabricação dessas células, o qual é muito alto. Até as células de alta eficiência como GaAs, CdTe, e CuInGaSn apresentam problemas semelhantes. Portanto, a questão de novos materiais para células solares ganha destaque.

Materiais ferroelétricos, por apresentarem uma polarização espontânea que facilita na separação de cargas carregadas geradas por fótons, produzem o efeito fotovoltaico de maneira mais eficiente. Dessa forma esses materiais têm chamado atenção como opção alternativa para dispositivos fotovoltaicos [4].

O efeito fotovoltaico em ferroelétricos era conhecido há um longo tempo, mas o estudo de tal efeito se manteve, praticamente, estagnado durante duas ou três décadas até 2010 quando o trabalho de Yang et al [5] trouxe um importante entendimento sobre esse efeito em ferroelétricos. Eles observaram uma voltagem muito alta e que a mesma se originava nos paredes de domínio (*domain walls*) do ferroelétrico.

Para esse estudo foram usados filmes finos de BiFeO_3 (BFO) de várias espessuras e tipos de *domain*. Através de um projeto cuidadoso eles mostraram que o efeito fotovoltaico surgia em *domain walls* cujo os dipolos elétricos estavam orientados com 71° e/ou 109° , ou seja, devido a assimetria na polarização.

No trabalho eles iluminaram as amostras de filmes finos com luz branca e mediram uma foto-voltagem acima do *band gap* ($V_{oc} \approx 16$ V) e uma corrente fotovoltaica fluindo contra a polarização total líquida (aproximadamente $120 \mu\text{Acm}^{-2}$). Também observaram que a foto-voltagem crescia linearmente em magnitude a medida que o espaçamento entre os eletrodos aumentava. Durante o trabalho se verificou que apenas a configuração com eletrodos paralelos aos *domain walls* exibiam o efeito fotovoltaico, enquanto aqueles que

estavam perpendiculares indicavam uma fotocondutividade significativa, porém nenhuma foto-voltagem.

Os *domain walls* desempenham um papel similar a clássica junção p-n, pois uma mudança repentina na polarização deles com 71° e/ou 109° desenvolve uma divergência de polarização diferente de zero, que ocasiona um desequilíbrio de cargas neles. Por meio dos cálculos de primeiros princípios, percebe-se que essas cargas induzem um potencial eletrostático através do *domain wall* e tal potencial provoca uma inclinação nas bandas ao longo dele, semelhante ao que ocorre na camada de depleção de uma junção p-n (Figura 3). Como eles apresentam uma espessura muito menor se comparada com a camada de depleção da junção p-n, então o campo elétrico dos *domain walls* é muito mais forte e mais eficiente na separação das cargas[1]. No entanto, existe uma significativa recombinação das cargas nos domínios (*domain*) devido o seu campo elétrico interno não ser forte o suficiente.

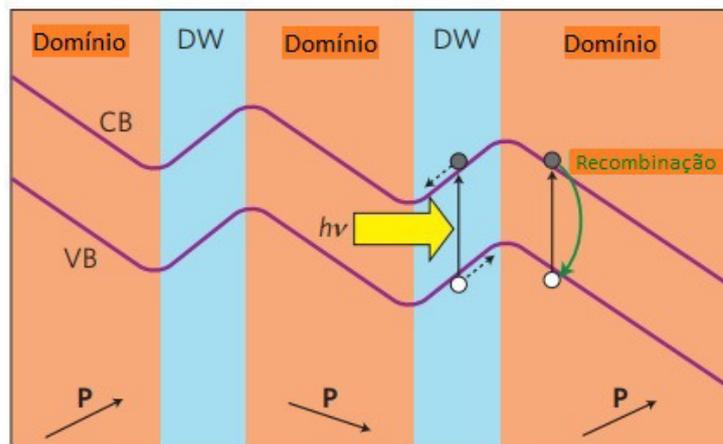


Figura 3: Nos ferroelétricos a inclinação das bandas ocorre ao longo de todo *domain wall*. As setas indicam a direção da polarização elétrica (P) [1].

Em trabalhos sucessores ao de Yang et al. certas controvérsias surgiram a respeito do que foi apresentado por eles. A primeira está ligada ao cálculo de primeiros princípios subsequentes dos *domain walls* do BFO, os quais não podiam reproduzir as variações de *band gap* previstas nas *walls* a princípio [6]. Esse resultado também é citado no trabalho de Paillard et al. [7]. Nesse trabalho eles mencionam também uma verificação de uma das principais premissas apresentada no modelo de Yang et al.: que existe uma grande recombinação nos *domains* devido o campo elétrico não ser forte o suficiente para manter dissociados o par elétron-”buraco”. Para avaliar tal premissa foi usada a microscopia de força atômica (MFA) em um monocristal de BFO [8]. Através dessa técnica observaram que independente de onde era posta a agulha do MFA (em *domain walls* ou *domains*) não havia uma recombinação significativa e as cargas eram foto-geradas uniformemente em

toda a amostra[9].

A eficiência de conversão de energia no efeito fotoferroico pode ser expressa como:

$$\eta = \beta_{ijk}E \quad (1.2)$$

onde (E) é o campo elétrico que surge a partir da corrente fotoferroica (J_i):

$$E = J_i/\sigma_{pv} \quad (1.3)$$

(σ_{pv}) representa a fotocondutividade. O β é um tensor de terceira classe, o qual relaciona J_i com a luz absorvida:

$$J_i = p_j p_l^* \beta_{ijk} I_0 \quad (1.4)$$

com (I_0) sendo a intensidade da luz absorvida (considerando uma absorção isotrópica) e (p_n) a polarização do meio na direção (n). E para determinar a amplitude do tensor usa-se a seguinte expressão:

$$\beta_{ijk} = e l_0 \zeta \phi (\hbar\omega)^{-1} \quad (1.5)$$

onde (ζ) representa a assimetria na excitação, (ϕ) o rendimento quântico, ($\hbar\omega$) a energia do fóton, (l_0) o caminho médio livre das cargas excitadas e (e) a carga elementar.

Abaixo temos a Figura 4 que nos fornece uma noção do quanto esse campo tem evoluído na eficiência de conversão de energia ao longo dos anos. Disponibilizada pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos ela contém uma compilação dos valores de maior eficiência de conversão confirmadas para células fotovoltaicas de 1976 até o presente.

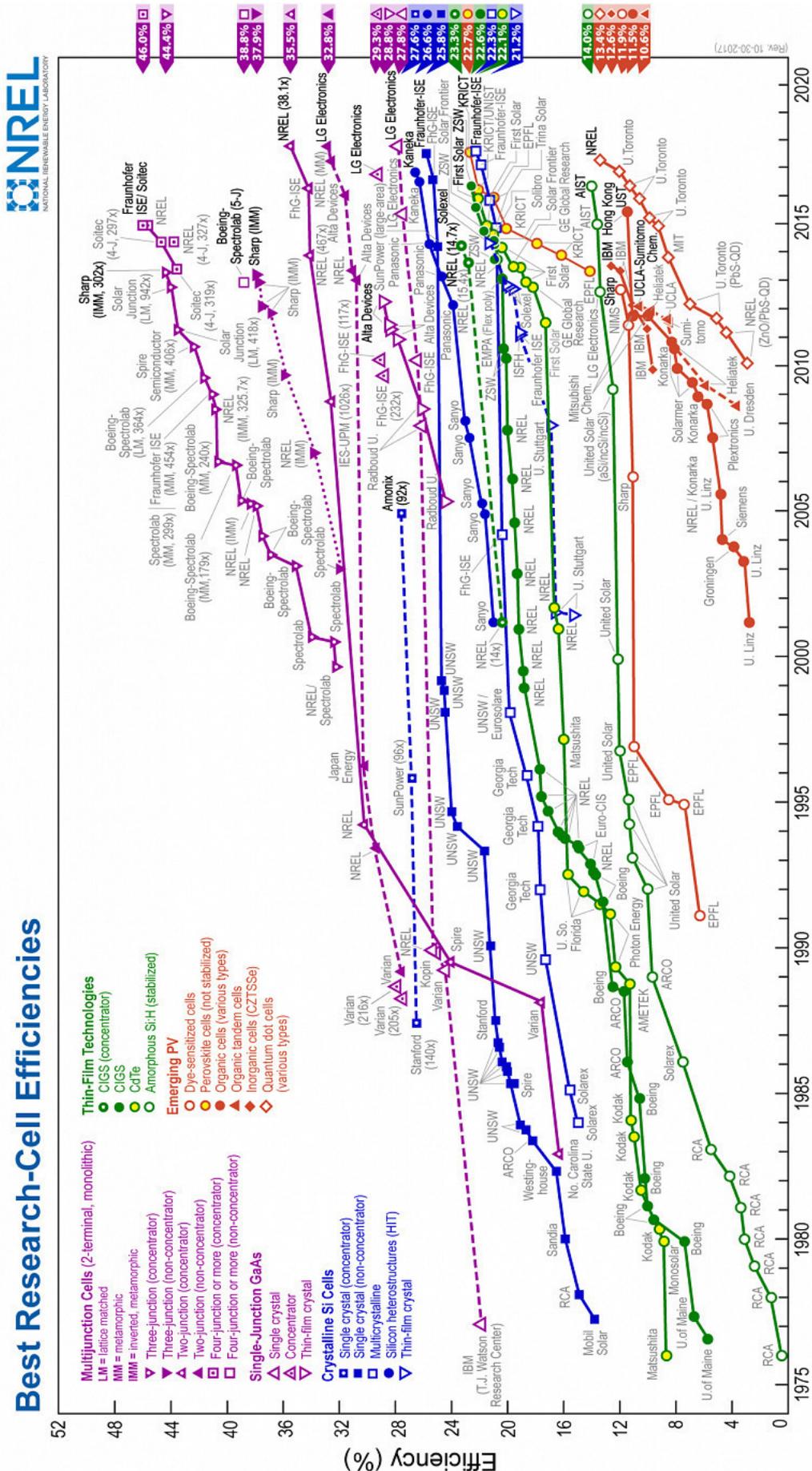


Figura 4: O gráfico destaca os resultados de eficiência das células em diferentes famílias de semicondutores: células com multi-junções, células de arseneto de gálio de junção única, células de silício cristalino, tecnologias de filmes finos e energia fotovoltaica emergente.

Embora o número de pesquisas nessa área tenha crescido nos últimos anos, ainda existem grandes questões a serem resolvidas como a baixa corrente de curto-circuito, baixa condutividade, ou seja, mais estudos tanto teóricos quanto experimentais são necessários para conseguirmos melhorar a eficiência de conversão de energia.

Para resolver o problema do alto *band gap* alguns autores recorreram a substituição do cátion, dessa forma é possível reduzir o *band gap* sem afetar a ferroeletricidade [10] [11] [12]. Com a substituição dos íons da perovskita do sítio B os óxidos de perovskita podem gerar vários óxidos de ferroelétricos semicondutores. Nos trabalhos de Nechache et al. [13] encontra-se que a *band-gap* da perovskita dupla $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ (BFCO) pode ser ajustada de 1,4 eV à 2,7 eV variando a taxa de Fe/Cr. Dessa forma eles obtiveram células solares de BFCO com um *band gap* reduzido e com uma eficiência de 8,1%. Isso ocorre pois a ferroeletricidade do material é determinada por Bi^{3+} nos sítios A enquanto o *band gap* é determinada pela interação entre Fe e Cr.

No entanto, seguindo este método, desordem estrutural e defeitos não estequiométricos ou vacâncias do oxigênio serão também incluídas no sistema, assim reduzindo a mobilidade da carga e as propriedades de transporte[14].

Wang et al. [15] conseguiram demonstrar uma nova forma para desenvolver materiais ferroelétricos de perovskitas semicondutores estequiométricos. Nesse método eles transformaram o sulfureto de perovskita semicondutora sem polarização ABS_3 com simetria Pnma em uma perovskita ferroelétrica Ruddleston-Popper $\text{A}_3\text{B}_2\text{S}_7$ com polarização espontânea. Eles estudaram a ferroeletricidade desse material induzida por rotação e através de seus cálculos computacionais e previsões o Ruddleston-Popper $\text{Ca}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$ e outros derivados apresentaram um pequeno *band-gap* ($< 2,2$ eV) e exibiram uma ferroeletricidade estável a temperatura ambiente.

Para ser um bom fotovoltaico, o material fotoelétrico deve apresentar três características fundamentais: primeira um *band gap* de 1 eV - 1,8 eV de acordo com o espectro solar; segunda um coeficiente de absorção de luz entre 10^4 cm^{-1} - 10^5 cm^{-1} ; e terceira, uma concentração de cargas, de aproximadamente, 10^{15} cm^{-3} - 10^{17} cm^{-3} , além de ser um material polar com um campo elétrico intrínseco de 10^4 Vcm^{-1} - 10^5 Vcm^{-1} . Porém, a maioria dos ferroelétricos não atendem a esses requisitos. As células solares de filmes de BiFeO_3 , que podem apresentar fotovoltagem de 15 V e que estavam chamando atenção, possuem uma baixa eficiência ($3 \cdot 10^{-3} \%$) devido ao seu grande *band gap* (2,6 eV) e alta resistência ($\sim 10^{10} \Omega\text{cm}$) [16].

Um ferroelétrico fotovoltaico promissor é o KBiFe_2O_5 (KBFO), Zhang et al. [16] observaram uma alta absorção no KBFO para regiões a baixo de 750 nm cujo coeficiente de absorção era $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$, baixo *band gap* de 1,59 eV e baixa resistência de $0,96 \cdot 10^7$

Ω cm. Derivado da peroviskita BiFeO_3 , o KBFO é usualmente ortorrômbico com grupo espacial $P2_1cn$ e assim como a estrutura da brownmilherita² ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$) esse material é formado por tetraedros coordenados de Fe^{3+} em blocos de $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ que se alternam com blocos de $[\text{KBiO}_2]$, os quais possuem camadas de BO_6 (octaedro) que se alternam, também, com camadas de BO_4 (tetraedro). Acredita-se que a presença desse tetraedro é o principal fator responsável em fazer com que o KBFO apresente um *band gap* reduzido e propriedades fotovoltaicas mais interessantes devido a uma maior absorção da luz visível e concentração das cargas [17].

Visto o grande potencial que o KBFO pode apresentar na geração de energia alternativa, desde o primeiro trabalho com esse material, têm-se investigado com atenção a sua estrutura e suas propriedades ópticas e elétricas. De acordo com Zhang et al. [16] seus resultados evidenciam que um *band gap* reduzido, uma maior absorção de luz e uma melhor concentração de cargas podem ser obtidos em compostos intrinsecamente polares que apresentem na sua composição redes tetraédricas de metal de transição MO_4 . Medidas de transição ótica e curvas de magnetização revelaram uma tunelabilidade ótica e magnética dos filmes de KBiFe_2O_5 [18].

Em estudos envolvendo altas temperaturas Zhai et al.[4] observaram que em $850\text{ }^\circ\text{C}$ o KBFO (policristalino) apresentava um *band gap* de $1,65\text{ eV}$, devido a um forte caráter covalente Fe-O, e uma transição de fase paramagnética em ferromagnética para o sítio Fe^{3+} . Em temperaturas a cima de $848\text{ }^\circ\text{C}$ os resultados de Zhang et al. [16] apontavam uma mudança estrutural, o material sofria uma transição de fase irreversível de ortorrômbica para monoclinica (grupo espacial $P2/c$) indicando assim uma estrutura metaestável.

Ganghua Zang et al. [19] também desenvolveram trabalhos investigando as características do KBFO sob altas pressões. Difração de raios-X, espectroscopia Raman e cálculos de primeiros princípios realizados apontaram que o material sofre uma transição reversível do grupo espacial $P2_1cn$, em baixas pressões, para $Cmc2_1$ em pressões acima de $10,3\text{ GPa}$. Medidas de *band gap*, resistência elétrica e fotocorrente mostraram que a pressão hidrostática afeta consideravelmente as propriedades fotoelétricas. Em princípio, para altas pressões seria possível obter melhores propriedades ferroelétricas, de transporte elétrico e fotoelétricas, sugerindo, assim, que a transição de fase induzida por pressão poderia ser uma alternativa com o objetivo de se estudar materiais ferroelétricos que demonstrassem eficiência fotovoltaica.

Neste trabalho, diferentemente daqueles já citados, o KBFO, no qual estudamos pertence ao grupo espacial das monoclinicas e que sob altas pressões sofria uma transição

²A estrutura das brownmilheritas é caracterizado como $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$

de fase para um grupo de maior simetria. Tais conclusões foram possíveis devido a uma avaliação das suas propriedades por meio da espectroscopia Raman, Raman sob pressão, difração de raios-X e raios-X sob pressão como pode ser visto ao longo dos capítulos.

No artigo elaborado por Ming Zhang et al. [20], através do método convencional de reação estado sólido eles foram capazes de sintetizar KBFO em pó, monoclinica com grupo espacial $P2/c$ estável em condições ambientes. As propriedades óticas obtidas por espectros de absorbância UV-Vis indicavam uma extensa faixa de absorbância entre 300-650 nm sugerindo uma boa absorção da luz visível para o KBFO. De 650-700 nm ocorria uma queda acentuada na curva possivelmente devido à transição eletrônica entre a banda de valência do estado O_{2p} e banda de condução Fe_{3d} . Observou-se que a energia de *band gap* 1,76 eV é bem menor se comparada a outros materiais ferroelétricos com estrutura de perovskita ou brownmilheritas.

Com relação a voltagem de circuito aberto e a corrente de curto-circuito eles observaram-nas em torno de 0,5 V e 20 nA, respectivamente. Assim, o KBFO foi capaz de apresentar uma resposta à luz visível e, então, o efeito fotovoltaico começa.

1.1 Escopo da dissertação

No capítulo 2 é feito uma abordagem geral de todos os equipamentos utilizados para se obter os resultados que estão expostos neste trabalho. Com relação a espectroscopia Raman temos o T64000 Jobin Yvon e o WITec 300r para medidas variando a pressão. Para difração de raios-X utilizamos o difratômetro Brucker D8 Advance e para a difração sob pressão usamos a linha de luz XDS do Laboratório Nacional de Luz e Síncrotron.

Em seguida abordamos a base teórica que compõem a espectroscopia Raman e a difração de raios-X (método do pó), destacando os principais pontos para a obtenção dos espectros para cada técnica.

Após esses fundamentos realizamos um estudo a respeito da estrutura cristalina e da teoria de grupo determinadas na literatura para o KBFO. Nesse capítulo separamos uma parte para a estrutura ortorrômbica, observada em condições normais de temperatura e pressão, e outra para a monoclinica, obtida após uma transição de fase.

No capítulo 6 são apresentados os espectros Raman e raios-X e como eles se comportam à medida que a pressão sob a amostra aumenta. A partir desses resultados realizamos uma discussão para compreendermos certas diferenças que foram observadas para o KBFO em relação ao que é encontrado na literatura. Por fim, apresentamos o que foi possível concluir desse estudo e também perspectivas para futuros trabalhos que seguirão a partir dos resultados obtidos.

2 MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 Aparato para espectroscopia Raman a condições ambiente.

O espectro Raman a temperatura ambiente foi obtido utilizando um espectrômetro modelo T64000 Jobin Yvon acoplado a um microscópio Olympus com uma lente de 20x e uma CCD (detetor de carga acoplada) resfriada com nitrogênio líquido, foi empregada para coletar o sinal espalhado. O caminho óptico é mostrado na Figura 5 com a configuração duplo subtrator empregada. O espectro foi excitado com um laser coerente, Veidi na linha de 574,5 nm, com potência 60 mW.

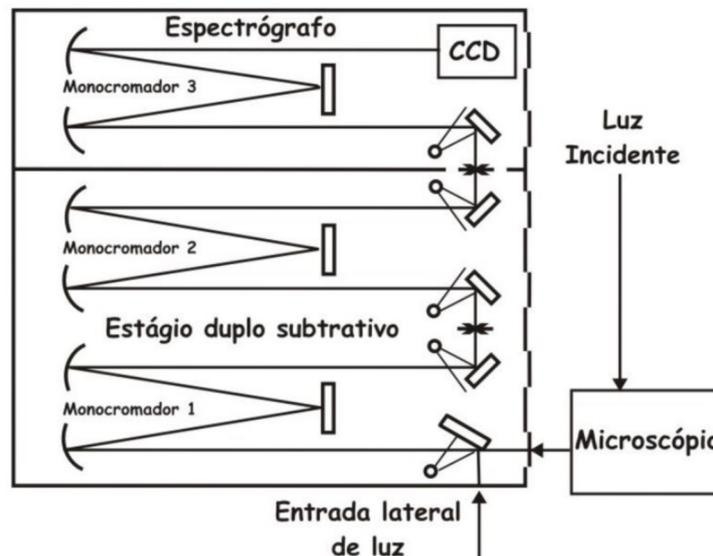


Figura 5: Esquema da estrutura do equipamento com o caminho óptico.

2.2 Aparato para espectroscopia Raman sob pressão hidrostática.

Para a medida dos espectros sob pressão foi utilizado o WITec 300r Raman confocal com microscópio ótico e uma lente de 20x, semelhante a utilizada no T64000, e um laser de potência 5,54 mW. O caminho óptico podem ser vistos na Figura 6.

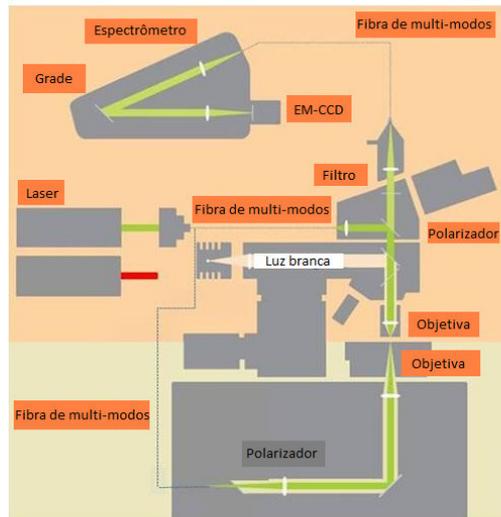


Figura 6: Espectrômetro do Witec 300r empregado com medidas sob pressão.

Para medidas sob pressão hidrostática a amostra de KBFO, primeiramente, foi posicionada no centro de uma gaxeta metálica. Em seguida colocou-se junto rubi (que serve como referência da pressão) e como meio hidrostático foi utilizado o nujol. Com todos esses materiais na gaxeta montamos a bigorna de diamante como mostra a Figura 7. Posicionamos a bigorna próxima a região da objetiva, onde foi conectada a um regulador de pressão a gás, no qual podíamos fazer o ajuste da pressão se orientando pelo comportamento do modo vibracional do rubi.

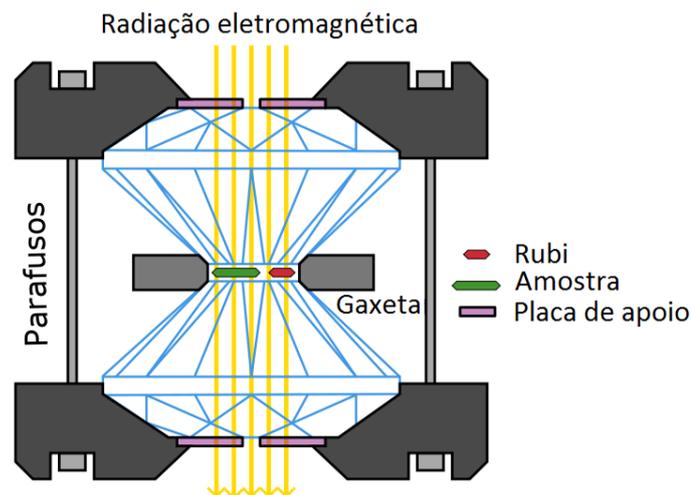


Figura 7: Diagrama esquemático da célula de pressão de bigorna de diamante.

2.3 Aparato para difração de raios-X a condições ambiente.

Para estudar a estrutura cristalina da amostra na condição ambiente utilizamos a difração de raios-X em pó (XRPD) através da Bruker D8 Advance com radiação Cu-K α de 40kV e 40 mA com o ângulo variando de 10° à 100°, onde o equipamento executava um passo de 0,02° a cada 0,3s. Comparamos os resultados com o banco de dados de estrutura de cristal inorgânico (ICSD), FIZ Karlsruhe, NIST e com os dados de XRPD da Ref. [16]. Para os dados obtidos utilizamos o *software* GSAS onde usamos o perfil Rietveld para análise [21].

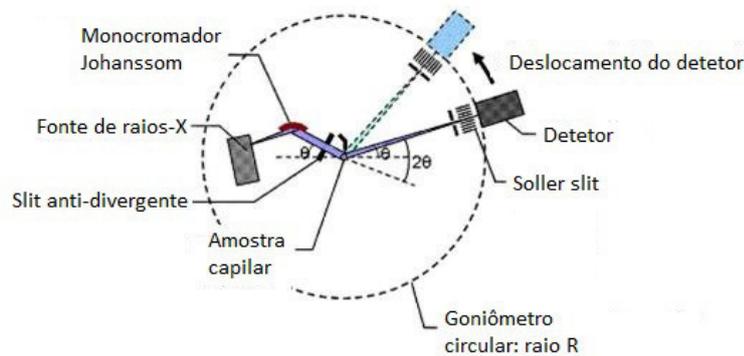


Figura 8: Esquema exemplificando o sistema de operação para a difração de raios-X a temperatura ambiente.

2.4 Aparato para difração de raios-X sob pressão hidrostática.

Para que fosse possível obter os resultados nesse caso, utilizamos a recente linha de luz denominada de XDS (*standing for X-ray Diffraction and Spectroscopy*) instalada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), o qual é equipado com conjunto óptico versátil e instrumentos que permitem difração de raios-X (XRD) convencional e experimentos espectroscópicos, além de contar também com uma fonte supercondutora (4T) multipolar *wiggler* (SWC) que fornece um fluxo de fótons acima 10 KeV. Basicamente, a configuração óptica é composta por um espelho colimador que pode ser curvado (VCM), um monocromador de cristal duplo (DCM) com conjuntos intercambiáveis de cristais, e um espelho de foco (VFM) com um mecanismo de flexão, o qual permite ajustes no foco. A figura a baixo nos fornece uma representação em 3D de todo o aparato.

Através desse equipamento nos é permitido uma grande variedade de ambientes para as amostras como criostatos, fornos, campos magnéticos externos e células de pressão. A linha de luz XDS permite um conjunto para experimentos XRD com pressões de 80 GPa, até agora limitados pelo tamanho mínimo de feixe possível.

Para se obter altas pressões, semelhante ao que foi descrito e executado no

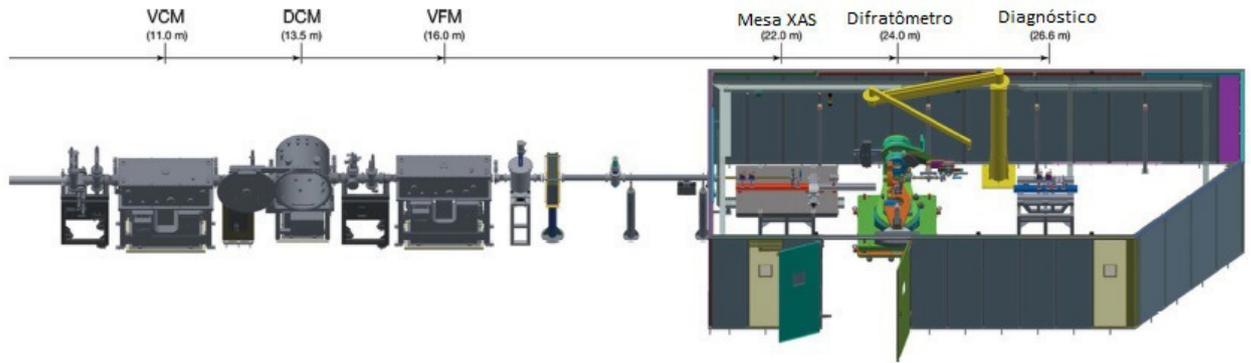


Figura 9: Componentes importantes estão denominados individualmente: DCM, VCM e VFM. Os números em parênteses informam a distância aproximada de cada componente em relação a fonte supercondutora *wiggler* [20].

tópico anterior, posicionamos a amostra nas pontas entre dois diamantes, os quais compõem a célula de bigorna de diamante (DAC), onde havia também uma gaxeta que restringia a amostra enquanto os raios-X eram transmitidos através dos diamantes e do material estudado. Visto que nesse caso o foco óptico e a fonte supercondutora *wiggler* produziam um feixe focalizado de tamanho incompatível para experimentos com DAC, então utiliza-se junto com o sistema *slits* para colimar e ajustar o tamanho do feixe em cerca de $100\mu\text{m}$ x $100\mu\text{m}$ em relação a posição da amostra. Contudo, isso provoca uma perda no fluxo dos fótons, porém nos fornece padrões completos de experimentos XRD em pó de boa qualidade numa única aquisição usando um MarCCD MX225 (Rayonix, LLC) posicionado no limiar do DAC. A Figura 10 exhibe o esquema do sistema para experimentos XRD em altas pressões na linha de luz do XDS.

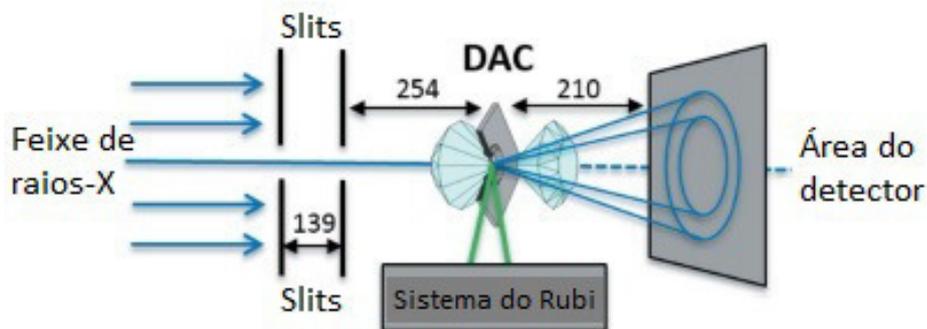


Figura 10: O tamanho do feixe de raio-X é determinado pelos *slits*. A área de detecção coleta os padrões de difração da amostra. Um sistema óptico é posicionado ajusta a pressão usando a luminescência do rubi ao rotacionar o DAC cerca de 90° em relação ao ângulo original usado para coletar os resultados da difração. Dimensões em milímetros [20].

Diferente do caso Raman sob pressão o meio utilizado para transmitir a pressão hidrostática foi um gás carregado de He, no entanto ainda usamos a luminescência dos grãos de rubi na gaxeta para fazer a calibração da pressão[22].

3 FUNDAMENTOS DA TEORIA CLÁSSICA DO ESPALHAMENTO RAMAN

O efeito Raman foi descoberto em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, nascido ao sul da Índia. Depois da descoberta do efeito Compton, em 1923, por A. H. Compton, e com a previsão teórica do efeito Raman por Smekal, também em 1923, Raman utilizando um espectrômetro, a luz do sol como fonte de irradiação e o olho humano como detector observou que incidindo um feixe de luz monocromático (obtido da luz solar) sobre a amostra a radiação mudava de direção [23]. Basicamente, ele imaginava que durante a interação da radiação visível com a matéria seria possível variar a energia presente no fóton incidente [24].

Analisando uma resposta no espectrógrafo observou-se que haviam outras linhas, além da radiação incidente, que sofriam certas modificações causadas por um espalhamento inelástico, pois ocorria tanto uma mudança na direção quanto uma variação no comprimento de onda da radiação incidente. No caso do espalhamento elástico a diferença está no fato de que ocorre somente a mudança na direção da radiação. Este espalhamento é conhecido como espalhamento Rayleigh e o primeiro como espalhamento Raman.

No modelo clássico da espectroscopia Raman, a atividade está relacionada com a variação da polarizabilidade induzida na molécula provocada pelo campo elétrico da radiação incidente. A presença desse campo provoca na molécula um deslocamento das cargas negativas (nuvem eletrônica) em relação ao núcleo (cargas positivas). Como o centro de ambos não se coincidem tem-se, então, a formação do dipolo induzido [23] e [25]. Este dipolo oscilando emite a radiação observada.

Como resultado da interação do campo elétrico, da radiação incidente, os elétrons passam a vibrar com sobreposição de frequências a partir dessa radiação, consequentemente, tem-se a variação da polarizabilidade (α) cuja posição está relacionada a um modo de vibração da molécula. Ou pode-se dizer que o vetor do momento de dipolo induzido oscila com a sobreposição de frequências e o mesmo pode ser escrito como:

$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E} \tag{3.1}$$

onde \mathbf{P} é o vetor momento de dipolo induzido e \mathbf{E} o vetor campo elétrico.

Para pequenos deslocamentos é possível desenvolver a polarizabilidade em uma série de Taylor dependendo de uma coordenada interna (q), a qual representa uma

coordenada normal do sistema, da seguinte forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (3.2)$$

Os outros termos, de ordem maiores, podem ser desprezados devido a pequena variação com respeito a q . Como essa coordenada varia periodicamente e o campo elétrico da radiação eletromagnética varia com o tempo podemos representá-los por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (3.3)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_{vi} t) \quad (3.4)$$

Com ν_v sendo a frequência de vibração e ν_{vi} a frequência de vibração da radiação incidente. Dessa forma o momento de dipolo passa a ser:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_{vi} t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_{vi} t) \cos(2\pi\nu_v t) \quad (3.5)$$

Por meio da regra trigonométrica:

$$\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)] \quad (3.6)$$

Então tem-se que:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_{vi} t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_{vi} + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu_{vi} - \nu_v)t] \quad (3.7)$$

Dessa equação, o primeiro termo indica o espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), onde o mesmo contém apenas a frequência incidente. O segundo termo apresenta as radiações de espalhamento Stokes (frequência $\nu_{vi} - \nu_v$) e espalhamento anti-Stokes (frequência $\nu_{vi} + \nu_v$).

No espalhamento pode-se obter como resultado um fóton de energia superior (anti-Stokes), ou um fóton de energia inferior (Stokes) ou um fóton com o mesmo nível de energia em relação ao da radiação incidente que interage com a matéria (Rayleigh).

Por meio da figura a baixo, no item (b), observa-se que o campo elétrico da radiação eletromagnética leva a molécula ao estado virtual (estado intermediário) em seguida ela retorna para o seu estado vibracional original, exibindo assim o espalhamento elástico.

Pela Figura 11 é possível imaginar que aconteça uma absorção seguida de uma emissão, contudo não é isso que ocorre, pois o estado virtual não pode ser considerado um auto estado.

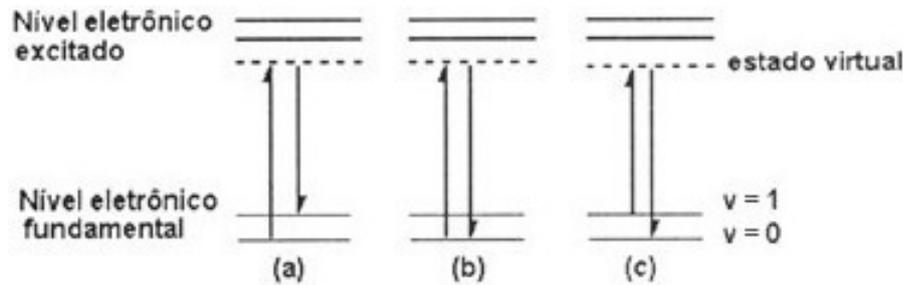


Figura 11: Fonte: [21]. (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes)

Para o caso do espalhamento inelástico pode-se ter, como mostrado pela figura anterior, um fóton de menor energia ou um fóton de maior energia. No item (a) a radiação incidente interage com a molécula no seu estado vibracional original e excita o sistema para um estado virtual, em seguida o mesmo decai para um estado vibracional cuja a energia é superior ao estado original. O fóton espalhado nesse processo apresenta uma energia cuja a diferença em relação ao incidente equivale a excitar a molécula até esse estado final.

No item (c) da figura a radiação encontra a molécula em um estado já excitado e a leva para um estado virtual, depois o sistema decai para o seu estado vibracional fundamental. Nesse processo o fóton espalhado apresenta uma energia superior em relação ao fóton incidente [23].

A população dos estados excitados seguem a lei de distribuição de Boltzmann, devido o fóton incidente encontrar a molécula em um estado excitado, e por isso o espalhamento anti-Stokes apresenta intensidade menor do que Stokes.

Um ponto importante, o qual não pode ser esquecido é que o momento de transição induzido com relação aos processos anteriores (espalhamento inelástico na região de Stokes e anti-Stokes) toma a seguinte forma: $\mathbf{P}_{mn} = \mathbf{E} \cdot (\alpha_{ij})_{mn}$. Onde $(\alpha_{ij})_{mn}$ representa

o tensor de polarizabilidade:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yz} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Conseqüentemente, a relação dos componentes do momento de dipolo induzido com as componentes do campo elétrico passa a ser descrito como:

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yz}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (3.9)$$

Para o espalhamento Raman deve-se considerar dessas equações somente as derivadas dos componentes de α em função do modo vibracional que formam a seguinte relação: $\alpha'_{xy} = \alpha'_{yx}$, $\alpha'_{xz} = \alpha'_{zx}$ e $\alpha'_{yz} = \alpha'_{zy}$ (onde $\alpha'_{ij} = (d\alpha'_{ij}/dq)_0$). Tal relação é conhecida como tensor Raman [25].

A intensidade da radiação espalhada está relacionada com o módulo quadrado do produto entre a polarização da luz incidente (\mathbf{p}_i), o tensor Raman e a polarização da luz espalhada (\mathbf{p}_e):

$$I_S \propto | \mathbf{p}_i \cdot \bar{R} \cdot \mathbf{p}_e |^2 \quad (3.10)$$

Onde I_S representa a intensidade e o \bar{R} o tensor Raman. Conhecendo o tensor Raman para uma oscilação específica, se a intensidade da radiação espalhada for diferente de zero para uma combinação de polarizações referente a luz incidente e espalhada, então, o modo vibracional está ao alcance do espalhamento Raman (Raman ativo). Se a intensidade for nula teremos o modo Raman inativo. Como essa atividade Raman é dependente da direção de propagação das oscilações e da geometria de espalhamento, as combinações, juntamente com a geometria são chamadas de regras de seleção.

Com isso e tendo em mãos a radiação espalhada de um material que foi previamente iluminado, podemos obter as frequências dos modos vibracionais da amostra fazendo a diferença entre os espectros do feixe incidente e espalhado. No espectro Raman temos no eixo x (abscissas) a diferença entre os números de onda da radiação incidente e espalhada e no eixo y (ordenadas) as intensidades.

4 FUNDAMENTOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

4.1 A história dos raios-X

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen com seus estudos sobre raios catódicos (como era chamado o fluxo elétrons gerados em um tubo naquela época) conseguiu produzir uma radiação eletromagnética num tubo revestido, inteiramente, por um cartão preto e que fluorecia uma tela de cristal de platinocianidro de bário que estava próxima do tubo. Devido a sua natureza desconhecida ele denominou essa radiação de raios-X.

Com essa descoberta um estudo mais minucioso passou a ser realizado para se identificar as principais propriedades (propagação em linha reta, alta capacidade de penetração e capacidade de impressionar chapas fotográficas). Em 1895 Röntgen produz a famosa radiografia da mão de sua esposa como mostra a Figura 12.



Figura 12: Mão da esposa do físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen.

A difração de raios-X em cristais começou a ser estudada a partir de 1912 por Max von Laue. Ele percebeu que o modelo teórico para os cristais, descrito por P. P. Ewald, consistia de pequenos osciladores separados de forma periódica ao longo das três dimensões com cerca de 10^{-8} cm. Visto que o comprimento de onda dos raios-X é da ordem de 10^{-8} cm, assim, ele propôs que um cristal poderia ser usado como uma grade de difração de raios-X. Com a formulação da teoria de difração de raio-X para cristais, Laue recebeu o Nobel de física em 1912.

4.2 Condições para a difração

Para tratar da difração de raios-X é necessário, primeiramente, entender o princípio físico utilizado. O fenômeno da difração é definido como desvio na propagação da

luz e na conseqüente interferência construtiva ou destrutiva desses feixes espalhados. No estudo de difração de ondas por cristais e como já foi mencionado anteriormente, quando o comprimento de onda é da mesma ordem ou menor que a constante de rede os tais feixes difratados podem surgir em diferentes direções.

O físico australiano W. L. Bragg foi quem apresentou melhor uma explicação para esse fenômeno. Ao considerarmos que as ondas incidentes sejam refletidas por planos paralelos de átomos do cristal, onde cada plano reflete um pouco de radiação, os feixes difratados são observados apenas nas direções, nas quais há interferência construtiva. Essa interferência será construtiva quando a diferença de caminho percorrido pelos feixes é igual a um valor inteiro (n) do comprimento de onda λ . Juntamente com a Figura 13 a lei de Bragg é definida como:

$$2d \cdot \text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (4.1)$$

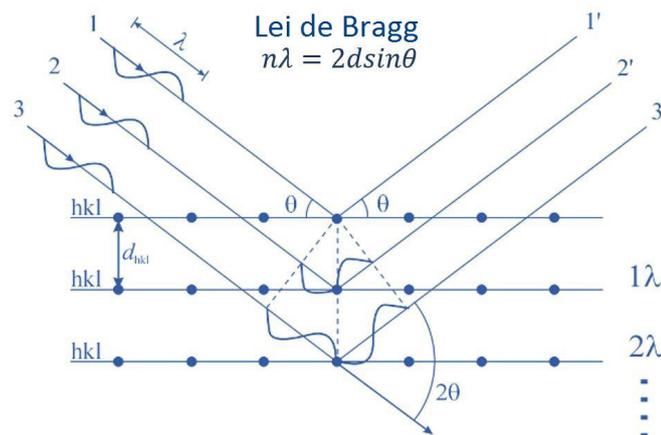


Figura 13: Ilustração da lei de Bragg. Os planos refletores não tem nenhuma relação com a superfície da amostra.

Onde (d) é a distância entre planos, θ o ângulo de incidência e λ o comprimento de onda. Essa lei é satisfeita desde que $\lambda \leq 2d$, por isso um dos fatos de usarmos raios-X, pois o seu comprimento de onda atende a esse requisito.

Para que haja um pico de interferência construtivo intenso os feixes espalhados de todos os planos devem se somar em fase e isso ocorre para θ específicos. Como cada plano reflete de 0,1% à 0,001% dessa forma são necessários de 10^3 a 10^5 planos.

Com relação a intensidade são necessários conhecer o quanto os átomos da base do cristal são capazes de espalhar os feixes e a sua ligação com a distribuição espacial dos elétrons na célula. Assim como o cristal apresenta ser invariante para qualquer translação ele também é invariante com relação a concentração de elétrons e devido a essa periodicidade a série de Fourier para uma função periódica unidimensional, de forma

resumida, será:

$$n(x) = \sum_p n_p \exp(i2\pi px/a) \quad (4.2)$$

Onde (n_p) representa os coeficientes de Fourier (valores complexos), (p) é um inteiro positivo e $2\pi/a$ indica o período da função. O termo $2\pi p/a$ pode ser considerado como um ponto da rede recíproca (rede no espaço de Fourier associado ao cristal) e por meio desses pontos é possível identificar quais termos são permitidos na série de Fourier. Para o caso tridimensional a análise de Fourier assume a seguinte expressão:

$$n(x) = \sum_g n_g \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (4.3)$$

Com \vec{G} representando os vetores da rede recíproca na série de Fourier, pois ele mantém a concentração de elétrons invariante para qualquer translação. O conjunto de vetores que fornecem os pontos da rede recíproca são definidos por:

$$\vec{G} = \vartheta_1 \vec{b}_1 + \vartheta_2 \vec{b}_2 + \vartheta_3 \vec{b}_3 \quad (4.4)$$

Onde ϑ_1 , ϑ_2 e ϑ_3 são valores inteiros. Os vetores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 determinam os eixos da rede recíproca pelas expressões:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (4.5)$$

Se \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 representarem os vetores primitivos da rede cristalina então os vetores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 podem ser considerados como os vetores primitivos da rede recíproca, e também que apresentam a seguinte propriedade em relação aos eixos da rede cristalina:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (4.6)$$

4.3 Gráfico de difração

Quando observamos um gráfico de difração é notório que os picos apresentem diferentes intensidades. Se fosse usado apenas a lei de Bragg na construção do gráfico todos os picos apresentariam a mesma intensidade, no entanto existem alguns fatores que

influenciam para o resultado final.

O primeiro desses fatores é o chamado fator de estrutura (S). Como trabalhamos com feixes de onda incidentes e feixes espalhados por um certo volume (dV) numa posição (\vec{r}), logo a diferença de fase entre os feixes é $\exp[-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}]$, onde \vec{k} e \vec{k}' representam os vetores de onda para os feixes incidentes e difratados respectivamente. Visto que a amplitude da onda espalhada por esse certo volume é proporcional a concentração de elétrons presentes, $n(\vec{r})$, a amplitude total será proporcional para todo cristal, assim podemos definir a amplitude de espalhamento como:

$$F = \int n(\vec{r}) \exp[-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}] dV \quad (4.7)$$

Onde $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$, o qual é denominado de vetor de espalhamento.

Quando o vetor de espalhamento passa a ser igual a um dos vetores da rede recíproca ($\Delta\vec{k} = \vec{G}$), então ele atende a condição de difração, ou seja, a partir dessa relação é possível determinar a lei de Bragg. Com essa condição satisfeita a amplitude para um cristal com N células é dada por:

$$F = N \int_{\text{célula}} n(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] dV = NS \quad (4.8)$$

Onde S seria o fator de estrutura. Devido a conveniência é interessante trabalhar com a concentração de elétrons total como uma superposição das funções de concentração (n_j) associadas a cada átomo específico da célula. Sendo \vec{r}_j a posição desses átomos, assim $n_j(\vec{r} - \vec{r}_j)$ indica o quanto contribuem para a concentração em \vec{r} , logo:

$$n(\vec{r}) = \sum_j^a n_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (4.9)$$

Onde (a) é número de átomos da base. Portanto substituindo $n(\vec{r})$ e fazendo $\vec{r} - \vec{r}_j = \vec{\rho}$ o fator de estrutura se torna:

$$S = \sum_j^a \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \int n(\vec{\rho}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}_j] dV \quad (4.10)$$

A partir dessa equação temos a definição do fator atômico, o qual é representado pela integração (realizada sobre todo o espaço) e que podemos resumi-la como uma função (f_j),

consequentemente, o fator de estrutura pode ser simplificado como:

$$S = \sum_j^a f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \quad (4.11)$$

Outra propriedade física que interfere na intensidade é o fator de multiplicidade (p), pois existem planos que por apresentarem uma mesma distância interplanar desempenham uma difração no mesmo pico. Como exemplo temos os planos (100), (010) e (001) além dos planos opostos a esses de uma célula cúbica.

Os fatores geométricos que estão ligados a intensidade são conhecidos como o fator de Lorentz e o fator de polarização. É possível combina-los à fim de que sua definição seja simplificada através da seguinte expressão:

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(2\theta) \cos(\theta)} \quad (4.12)$$

Por fim, deve-se levar em conta a temperatura (fator de temperatura) que pode ser representada como e^{-2M} também conhecida como fator de Debye. Pois ao aquecer a amostra expandimos a célula unitária o que ocasiona deslocamentos dos picos, redução das intensidades e um aumento do *background*. Assim, combinando todos esses fatores as intensidades relativas para cada pico de difração é determinada por:

$$I = |F|^2 p \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(2\theta) \cos(\theta)} e^{-2M} \quad (4.13)$$

Para que possamos estudar de maneira detalhada a estrutura da composição da nossa amostra é preciso construir difratogramas teóricos e compara-los com os dados obtidos no laboratório. Na construção do difratograma teórico é necessário centrar em cada pico uma função que o represente e na difração de raios-X utiliza-se a curva pseudo-Voigt que está relacionada com a soma de uma gaussiana e uma lorentziana [26] [27].

4.4 Método do pó

Existem diversas formas para se realizar uma medida de difração de raios-X, como o método de Laue, do cristal rotativo e o método do pó. Tais técnicas são necessárias pois a lei de Bragg, como mostra a equação 3.1, impõe condições estritas para o λ e o θ de qualquer cristal, assim não é possível produzir feixes difratados utilizando uma configuração aleatória de um monocristal e uma radiação monocromática. É preciso

durante o experimento variar o λ ou θ continuamente a fim de atender a lei de Bragg.

No caso do método de Laue o ângulo permanece fixo enquanto varia-se o comprimento de onda, para o cristal rotativo λ permanece invariante e o ângulo variando (em parte).

Neste trabalho foi utilizado o método do pó cujo λ é fixo e o θ é variante. Para este caso, como a amostra se encontra em um estado de pó muito fino cada grão cristalino está orientado de forma aleatória em relação ao feixe incidente. Por acaso alguns desses cristais estarão orientados de modo que certos planos específicos, por exemplo (100), possam difratar o feixe incidente. Esse procedimento segue para todos os outros planos que atendem as condições de difração.

Para este método, considerando um reflexão particular sob um plano específico (hkl) o raio difratado é formado como segue a Figura 14(a) a baixo:

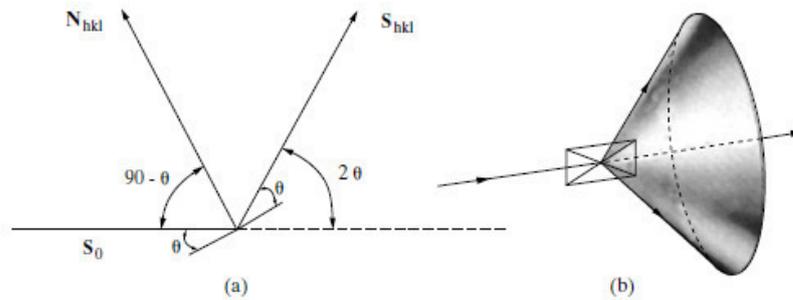


Figura 14: Formação do cone de difração no método do pó.

Onde \vec{S}_0 é o feixe incidente, \vec{S}_{hkl} o feixe refletido e \vec{N}_{hkl} a normal do plano. Ao girar o plano de tal forma que θ permaneça constante é possível produzir a figura 14(b), a qual representa um cone com um eixo coincidente ao do raio transmitido. Por tanto para esse caso a reflexão assume a forma de uma folha cônica da radiação difratada, onde haverá um cone específico para cada plano da rede diferentemente espaçados.

A técnica de difração em pó de Hull/Debye-Scherrer é bem comum nesse método. A Figura 15 exibe três dos cones mencionados anteriormente. Essa técnica consiste em moldar uma fita estreita de filme como um cilindro curto, posicionar a amostra em seu eixo e o feixe perpendicular a esse eixo. Os cones difratados interceptam o filme em linhas e ao estender a fita o resultado obtido é dado de acordo com a Figura 15(b). Por meio dessa figura também, fazendo uso da lei de Bragg, é possível determinar o espaçamento entre os planos, se já tiverem sido definidos o θ e o λ . Através desse mesmo princípio também determina-se a posição de todas as linhas de difração se a forma e o tamanho da célula unitária forem pré-definidas.

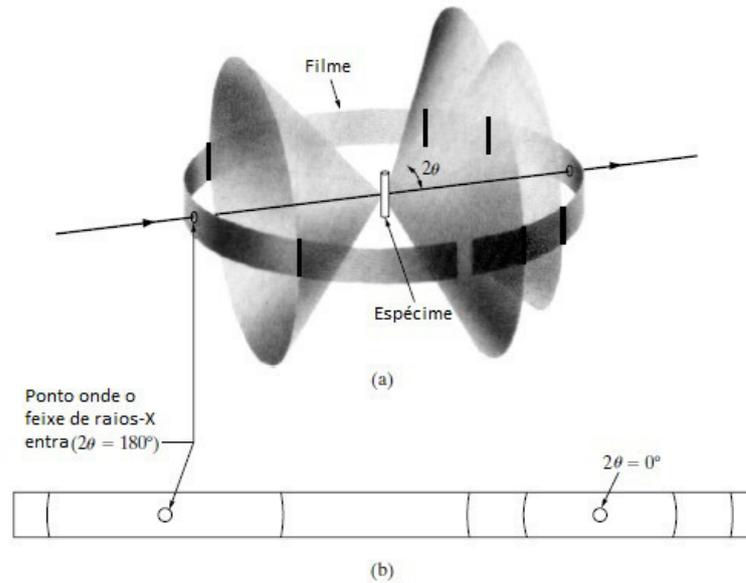


Figura 15: Método de Hull/Debye-Scherrer: (a) relação entre a amostra, filme e o raio incidente; (b) resultado quando o filme é estendido.

Como exemplo a Figura 16 ilustra os padrões produzidos por alguns pós metálicos, onde cada linha é construída através de inúmeros pontos minúsculos, dos quais cada ponto representa um grão cristalino.

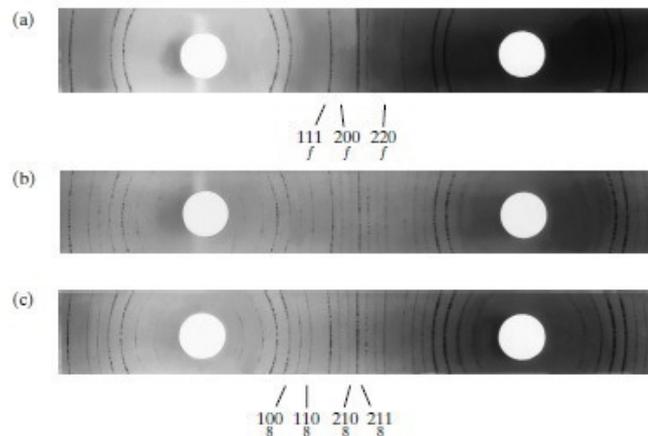


Figura 16: Padrões do método Hull/Debye-Scherrer em pó de cobre (FCC), tungstênio (BCC) e zinco (HCP). Radiação de cobre filtrada, diâmetro da câmara = 5,73 cm.

Levando essa difração para o espaço recíproco a amostra cujos os grãos cristalinos estão orientados aleatoriamente, apresentam nesse caso uma série de cascas (esféricas) de rede recíprocas centradas na origem da rede recíproca. Para se construir a rede recíproca que represente a amostra em pó, primeiramente, seleciona-se um grão e reproduz a rede recíproca em relação a ele, em seguida rotaciona os pontos da rede através de todas as possíveis orientações. Assim cada ponto da rede (hkl) passa a ser uma esfera de raio $1/d_{hkl}$ centradas na origem da rede recíproca. A Figura 17 fornece um bom exemplo das esferas.

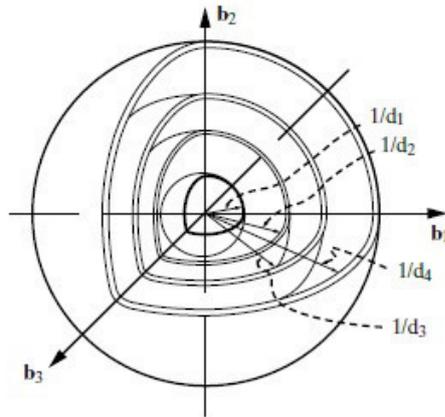


Figura 17: Cascas esféricas da rede recíproca com raios $1/d_1$, $1/d_2$, $1/d_3$ e $1/d_4$.

Combinando a série de cascas esféricas de rede recíprocas com a esfera de Ewald¹ obtém-se o que é chamado de loci do fator de estrutura. Seleccionando um ponto da casca esférica e girando-o em todas posições possíveis produz-se uma interseção entre a casca e a esfera de Ewald com a forma de um círculo e o locus do fator de estrutura se apresenta como um cone. A Figura 18 apresenta uma representação clara da combinação.

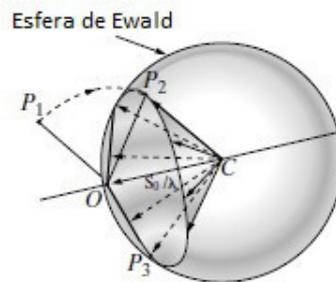


Figura 18: Cone de difração da interseção entre a casca da rede recíproca e a esfera de Ewald. Ao rotacionar o ponto P_1 em relação a origem da rede recíproca ele intercepta a esfera de Ewald nos pontos P_2 e P_3 entre outros no círculo

O método do pó é a técnica mais adequada para se determinar com grande precisão os parâmetros de rede e na identificação de fases da amostra. É possível utiliza-la mesmo quando a amostra esteja isolada ou em misturas como ligas polifásicas, produtos de corrosão, refratários e rochas [28].

¹Construção geométrica que demonstra a relação entre o número de onda do raio incidente e difratado, ângulo de difração e a rede recíproca do cristal. Estão também relacionados com a condição de difração em três dimensões

5 ESTRUTURA CRISTALINA E TEORIA DE GRUPO

5.1 Estrutura ortorrômbica

Como discutido na introdução, por meio da difração de raios-X de monocristal a temperatura ambiente Ganghua Zhang [16] observou que a estrutura cristalina do KBiFe_2O_5 (KBFO) é ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial $P2_1cn$ ($n^\circ 33 - C_{2v}^9$) com parâmetros de rede $a = 7,9841(5)$ Å, $b = 11,8192(8)$ Å, $c = 5,7393(4)$ Å e $Z = 4$. Medidas de resposta óptica não linear confirmaram a natureza não-centrosimétrica da estrutura de acordo com a Ref. [16].

Como observado na Tabela 1, nesta estrutura todos os íons ocupam sítios independentes de simetria geral C_1 . Esta estrutura cristalina é mostrada na Figura 19(a). Como podemos observar, para cada Fe forma-se um tetraedro de oxigênios distorcidos com quatro ligações Fe-O com comprimentos entre 1801 – 1916 Å. Os tetraedros indicados em (010)(ver Figura 19(b)), estão ordenados em cadeias tetraédricas de vértice-compartilhado. Tais cadeias são conectadas formando camadas bidimensionais no plano a-c de anéis tetraédricos com os seus membros ordenados. Entre essas camadas tem-se octaedros $[\text{BiO}_6]^{-9}$ muito distorcidos com quatro ligações Bi-O entre 2,130 – 2,345 Å e outras duas com 2,712 Å (Bi-O2) e 2,808 Å (Bi-O3). Ao longo das cadeias de octaedros BiO_6 forma-se cadeias de dímeros Bi_2O_{10} em zigzag conectados por arestas que estabilizam as camadas da estrutura (Figura 19(c)). Além de tudo, a estrutura pode ser vista como uma alternância entre blocos $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ e $[(\text{K,Bi})\text{O}_2]$ compartilhando suas bordas O (O_2 , O_3 , O_4 e O_5) entre os poliedros FeO_4 e BiO_6 .

Tabela 1: Parâmetros estruturais do KBFO a temperatura ambiente.

Átomos	Sítios	Simetria	Coordenadas		
			x	y	z
Fe1	4a	$C_1(1)$	0.2064(6)	0.5908(3)	0.2765(7)
Fe2	4a	$C_1(1)$	0.2738(7)	0.0878(3)	0.2722(7)
Bi	4a	$C_1(1)$	0.5	0.8348(1)	0.2490(9)
K	4a	$C_1(1)$	-0.016(1)	0.8676(2)	0.250(2)
O1	4a	$C_1(1)$	0.275(1)	0.5287(8)	-0.006(1)
O2	4a	$C_1(1)$	0.209(1)	0.0263(8)	-0.004(1)
O3	4a	$C_1(1)$	0.339(1)	0.7101(6)	0.405(1)
O4	4a	$C_1(1)$	0.143(1)	0.2027(6)	0.418(1)
O5	4a	$C_1(1)$	-0.007(1)	0.6422(1)	0.236(1)

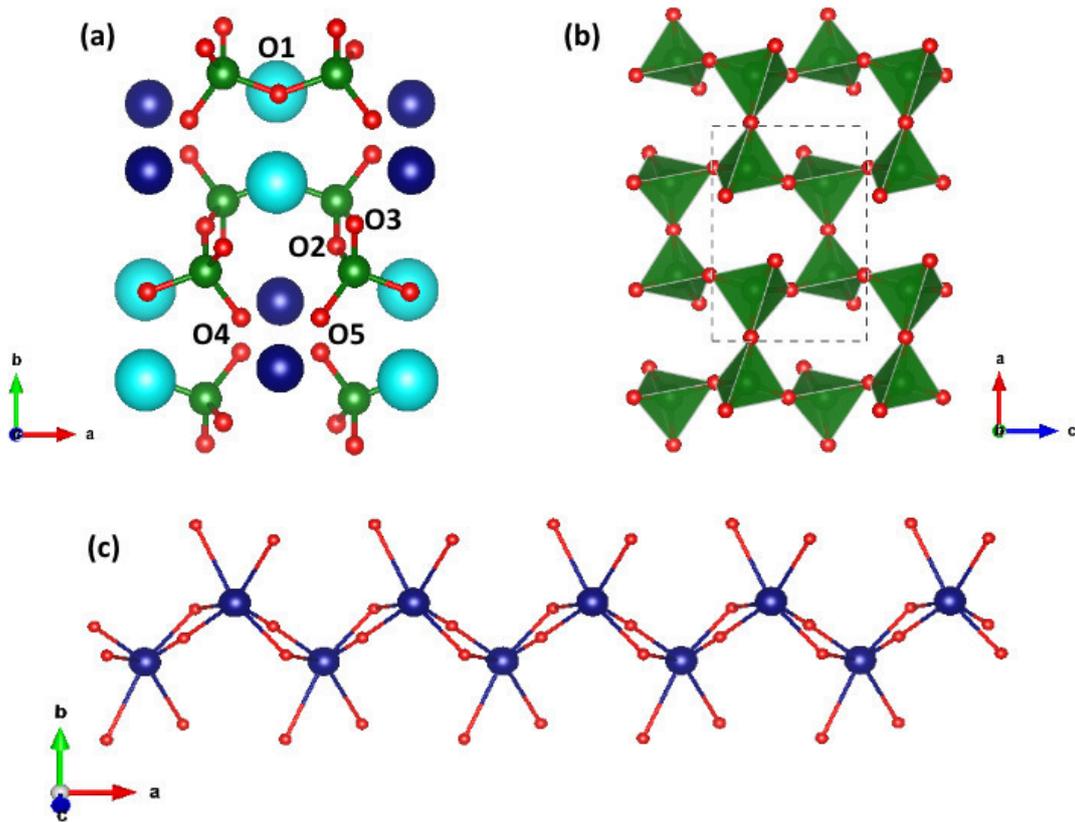


Figura 19: A figura (a) indica a composição da célula unitária, Fe (verde), O (vermelho), K (azul-celeste), Bi (azul marinho). A figura (b) representa o bloco de (Fe₂O₃) visto ao longo do eixo-b (010). A figura (c) nos revela a estrutura do dímero Bi₂O₁₀.

Na fase ortorrômbica são esperados 108 modos normais de vibração, visto que há 108 graus de liberdade. Assim, de acordo com a ocupação dos sítios, dada pela Tabela 1, os modos normais de vibração podem ser decompostos em termos das representações irredutíveis do grupo fator $C_{2v}(\text{mm}2)$ como mostrado na Tabela 2 [29]. Dessa forma, são esperados 105 modos ativos no Raman e 78 modos no Infravermelho.

Tabela 2: Teoria de grupo para a fase ortorrômbica do KBiFe_2O_5 .

Átomos	Sítios	Simetria	Representações irreduzíveis
Fe1	4a	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
Fe2	4a	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
Bi	4a	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
K	4a	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O	4a	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O	4a	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O	4a	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O	4a	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O	4a	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
		Total	$27A_1 \oplus 27A_2 \oplus 27B_1 \oplus 27B_2$
		Acústico	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
		Raman	$26A_1 \oplus 27A_2 \oplus 26B_1 \oplus 26B_2$
		Infravermelho	$26A_1 \oplus 26B_1 \oplus 26B_2$

5.2 Estrutura monoclinica

Para temperaturas acima de 848 K o KBFO se transforma, irreversivelmente, em uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial $P2/c$ ($n^\circ 13 - C_{2h}^4$) [16], cujos parâmetros estruturais do KBFO são $a = 7,87(6)$ Å, $b = 5,97(2)$ Å, $c = 5,72(7)$ Å e $\beta = 94,4^\circ$ [20].

A Tabela 3 mostra os sítios ocupados da estrutura, a qual é exibida na Figura 20.

Tabela 3: Parâmetros estruturais do KBFO a temperatura ambiente para a fase monoclinica.

Átomos	Sítios	Simetria	Coordenadas		
			x	y	z
Fe	4g	C_1	0.2282(1)	0.1635(2)	0.2625(2)
Bi	2f	C_2	0.5	0.6724(3)	0.25
K	2e	C_2	0	0.685(1)	0.25
O	4g	C_1	0.7188(3)	0.0666(4)	0.5289(5)
O	4g	C_1	0.6567(3)	0.4151(4)	0.1064(4)
O	2e	C_2	0	0.2273(5)	0.25

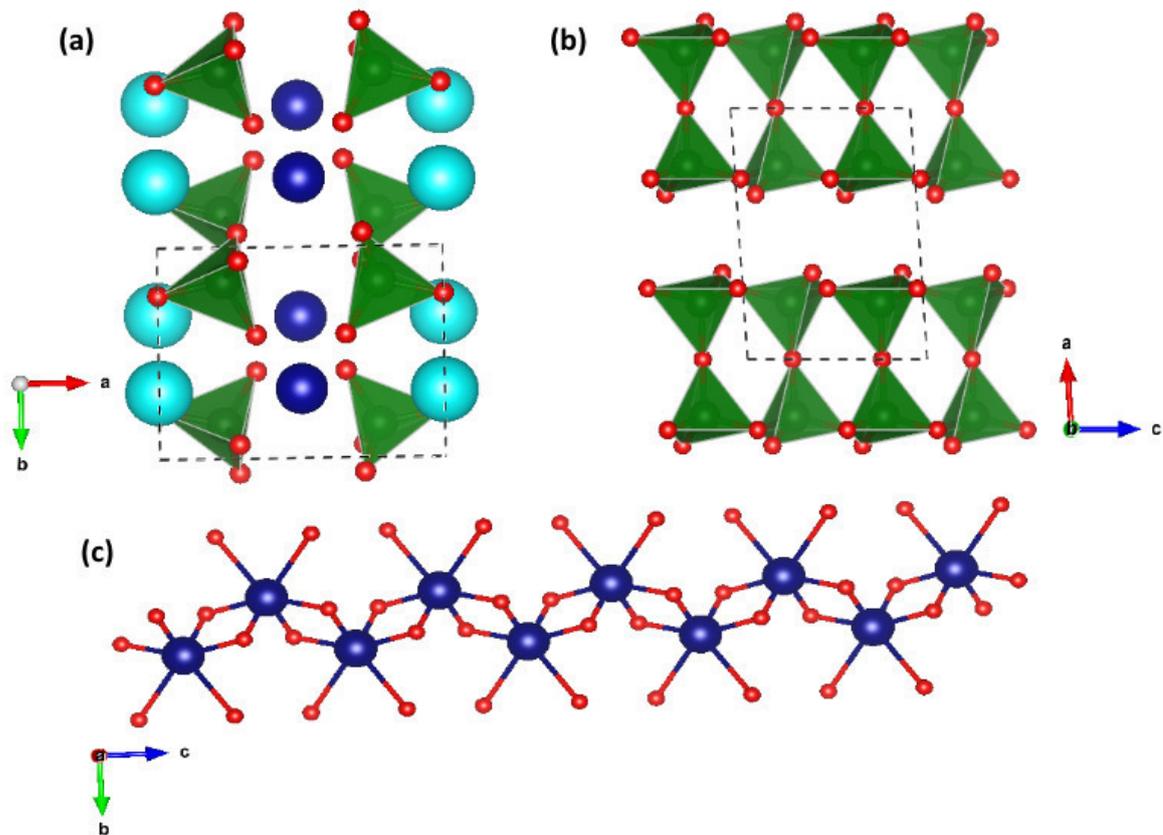


Figura 20: Composição da célula unitária, Fe (verde), O (vermelho), K (azul celeste), Bi (azul marinho).

Observamos que a estrutura da fase monoclínica do KBFO contém tetraedros Fe^{3+} em blocos $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$ que se alternam com os blocos $[(\text{K},\text{Bi})\text{O}_2]$. Também observamos que os anéis tetraédricos de FeO_4 desaparecem e assumem uma estrutura periódica (ver Figura 20(b)). Porém, há ainda as cadeias de octaedros BiO_6 conectados formando correntes de dímeros, semelhante a fase ortorrômbica (ver Figura 20(c)).

Tabela 4: Teoria de grupo para a fase monoclínica.

Átomos	Sítios	Simetria	Representações irreduzíveis
Fe	4g	C ₁	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
Bi	2f	C ₂	$A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$
K	2e	C ₂	$A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$
O	4g	C ₁	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
O	4g	C ₁	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_g \oplus 3B_u$
O	2e	C ₂	$A_g \oplus A_u \oplus 2B_g \oplus 2B_u$
		Total	$12A_g \oplus 12A_u \oplus 15B_g \oplus 15B_u$
		Acústico	$A_u \oplus 2B_u$
		Raman	$12A_g \oplus 15B_g$
		Infravermelho	$11A_u \oplus 13B_u$

Por meio da tabela do Porto [29], para a fase monoclínica, são esperados 54 modos ativos. Por tanto, através da Tabela 3, a qual fornece a ocupação dos sítios, pode-se decompor os modos normais de vibração de acordo com as representações irreduzíveis do grupo fator $C_{2h}(2/m)$ indicados pela Tabela 4. Dessa forma são esperados 27 modos ativos no Raman e 24 modos ativos no infravermelho.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Síntese do KBiFe_2O_5

A nossa amostra foi produzida pelo professor pesquisador Ariel Nonato Almeida de Abreu Silva da Universidade Federal do Maranhão. O KBFO foi sintetizado utilizando o método Pechine [30] empregando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 99%), KOH e $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 98%) como reagentes iniciais. Primeiramente, em quantidades estequiométricas esses sais foram dissolvidos em 1M de solução aquosa de ácido cítrico (5% do excesso de Bi e K foram adicionados para compensar as perdas de volatilização em altas temperaturas) e, em seguida, adicionada à sua solução o mesmo volume de etileno glicol. A solução resultante foi aquecida em 200 °C até que uma resina marrom fosse formada, que foi decomposta 400°C/2h, formando o pó precursor. O pó precursor foi aterrado e então aquecido ao ar em 650°C/12h para se obter a amostra.

6.2 Difração de raios-X do KBiFe_2O_5 em condições ambientes

A Figura 21 exibe os padrões de XRPD em condições de temperatura e pressão ambientes. O KBFO apresenta uma estrutura cristalina monoclinica que pertence ao grupo $P2_1/c$, cujos parâmetros são $a = 7,902(10)\text{Å}$, $b = 5,976(6)\text{Å}$, $c = 5,728(5)\text{Å}$ e $\beta = 94,479^\circ$ com $Z = 2$ moléculas por unidade de célula unitária. Os dados da estrutura cristalina obtidos pelo refinamento de Rietveld são exibidos na tabela seguinte.

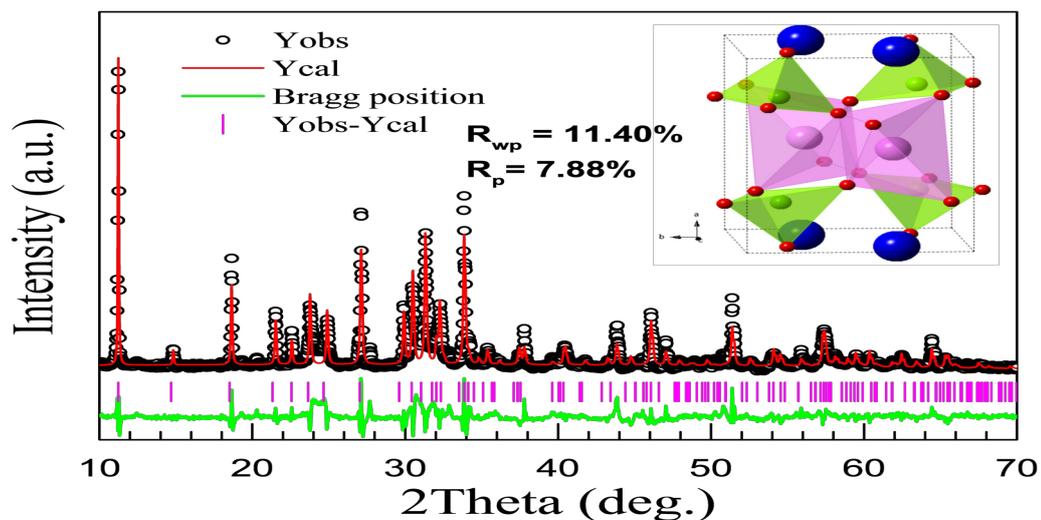


Figura 21: Padrão de XRPD da cerâmica KBFO calcinada em 650 °C por 12h (círculos abertos). A linha vermelha sólida indica a curva usando o método Rietveld e a linha verde representa o resíduo entre os padrões experimental e o calculado

Tabela 5: Parâmetros refinados estruturais do KBFO obtidos dos resultados de XRPD em condições ambientes: grupo espacial $P2/c$, $n^\circ 13$, $a = 7,902(10)\text{\AA}$, $b = 5,976(6)\text{\AA}$, $c = 5,728(5)\text{\AA}$ e $\beta = 94,479^\circ$ e $V = 269,47(6)\text{\AA}^3$.

Átomos	Sítios	Ocup.	x	y	z	$U_{iso}(x100\text{\AA})$
Fe	4g	1.0	0,2317(18)	0.1725(31)	0.2663(29)	2.6(6)
Bi	2f	1.0	0.5000	0.6715(14)	0.2500	3.6(5)
K	2e	1.0	0.6847(6)	0.2500	1.000	3.1(12)
O1	4g	1.0	0.7493(7)	0.0930(10)	0.5424(12)	5.4(32)
O2	4g	1.0	0.6628(8)	0.4492(10)	0.0646(12)	5.2(27)
O3	2e	1.0	0.0000	0.2052(9)	0.2500	9.0(18)
Comprimento das ligações					Ângulo das ligações	
Fe-O1	1.8483(182)	K-O2 x2	3.4260(74)	O1-Fe-O1	108.890(876)	
Fe-O1	1.9274(190)	K-O3 x2	2.9386(28)	O1-Fe-O2	112.511(908)	
Fe-O2	2.0594(185)	K-O3	2.8655(71)	O1-Fe-O2	126.597(941)	
Fe-O3	1.8364(145)	K-O3	3.1105(72)	O1-Fe-O3	97.693(734)	
Bi-O1 x2	2.7643(77)			O1-Fe-O3	98.603(758)	
Bi-O2 x2	2.1820(84)			O2-Fe-O3	107.688(745)	
Bi-O2 x2	2.2495(71)			O3-Bi-O3 x2	74.107(116)	
K-O1 x2	3.6334(70)			O3-Bi-O3	109.610(26)	
K-O1 x2	2.5953(64)			O3-Bi-O3 x2	70.895(10)	
K-O2 x2	3.1251(70)			O3-Bi-O3	162.162(11)	

6.3 Espectro Raman a condições ambiente do KBiFe_2O_5

A Figura 22 exibe o espectro Raman do KBFO a temperatura ambiente. O ajuste com lorentzianas revelou 19 modos ativos no Raman a temperatura ambiente.

Como discutido anteriormente, eram esperados 27 modos ativos no Raman. A diferença no número de modos ativos que podem ser vistos e o que foi previsto pela teoria de grupo se deve, possivelmente, à sobreposição das bandas e ao fato de alguns apresentarem baixa intensidade visto que o material é uma cerâmica policristalina.

Os modos em 265 cm^{-1} , 340 cm^{-1} , 385 cm^{-1} e 571 cm^{-1} ocorrem devido ao *stretching* das ligações Bi-O-Bi, as quais compõem o octaedro BiO_6 , essa mesma estrutura apresenta modos em 150 cm^{-1} causado pelo aglomerado de octaedros distorcidos, em 413 cm^{-1} por efeito de um *bending* nas ligações do bismuto (Bi) com o oxigênio (O) e em 60 cm^{-1} um modo de vibração da rede.

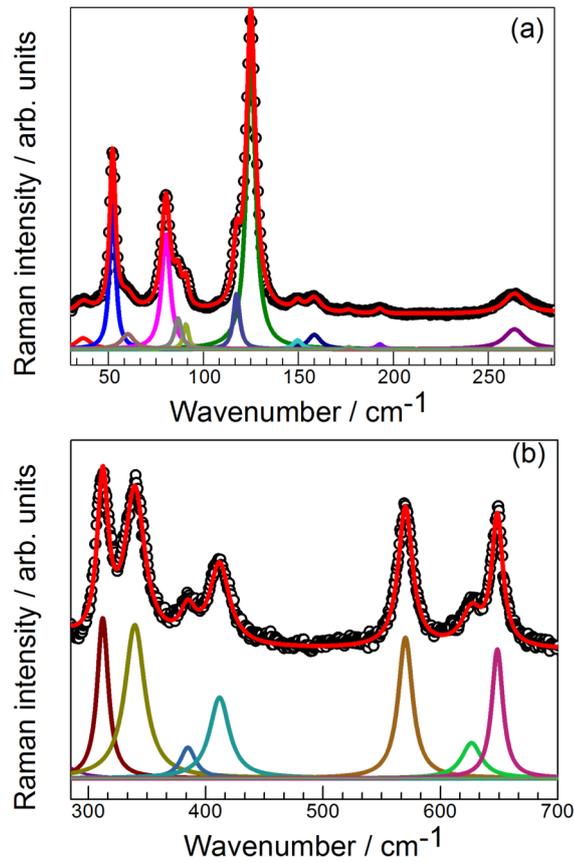


Figura 22: Espectro Raman de fônons ativos para KBiFe₂O₅ a temperatura ambiente.

A Tabela 6 mostra o "assignment" (identificação) para os principais modos observados no KBFO à temperatura e pressão ambiente.

Em 194 cm⁻¹ o modo de vibração se deve a movimento de toda estrutura FeO₄, em 313 cm⁻¹ tem-se *bends* do oxigênio para o ferro, em 649 cm⁻¹ ocorre um *stretching* simétrico no FeO₄; em 159 cm⁻¹ o modo se deve a vibração da rede Fe-O-Fe e 627 cm⁻¹ tem-se as vibrações das ligações que formam o FeO₄. Por fim, foi possível identificar um modo vibracional da rede referente a seguinte ligação Bi-O-Fe, ou seja, uma ligação entre a estrutura do octaedro BiO₆ com a estrutura do tetraedro FeO₄.

Tabela 6: Modos observados para o KBFO a temperatura ambiente.

Center/cm ⁻¹	FWHM/cm ⁻¹	Identificação	Referências
53	3		
60	4	Bi-O-Bi modo de vibração da rede	[19] [31]
81	4		
86	5		
91	4	Bi-O-Fe modo de vibração da rede	[19]
118	3		
126	5	Vibrações de estiramento simétricas Bi-O-Bi	[32]
150	4	Grupos octaédricos [BiO ₆] distorcidos	[33]
159	7	Fe-O-Fe modo de vibração da rede	[19] [31]
194	4	Movimento de translação de todo FeO ₄	[34] [31]
265	14	Alongamento do BiO ₆	[35] [36]
313	12	Torções simétricas de oxigênio para ferro	[34] [37] [31]
340	22	Alongamento da vibração Bi-O-Bi	[38]
385	16	Vibrações de alongamento simétricas do BiO ₆	[32]
413	25	Torção do BiO ₆	[39]
571	16	Esticando as vibrações BiO ₆	[40] [41]
649	13	FeO ₄ alongamento simétrico	[42]
627	21	Vibrações FeO ₄ das ligações [FeO ₄]	[37]
768	9		

6.4 Difração de raios-X do KBiFe₂O₅ em função da pressão

A Figura 23 exibe a evolução do gráfico de difração do KBFO sob variação da pressão hidrostática. Ao observar o aumento da pressão podemos perceber que a maioria dos picos de difração sofrem alteração (em torno de 9° a 13,8°) enquanto outros se tornam ainda mais evidentes (aproximadamente de 9,5° a 11,4° e de 12,6° a 14°). Houveram ainda intensidades que foram pouco alteradas devido a pressão (em cerca de 4,6°, 11,2° e 13,2°).

Com o aumento da pressão, em torno de 4,8 GPa, o difratograma se altera de forma significativa, como podemos observar, principalmente, na região de 7,5° à 14°. Assim, o ponto de pressão 4,8 GPa indica o início de uma transição de fase que se estabiliza em 6 GPa, implicando na mudança de estrutura cristalina do KBFO.

No caso da descompressão, pelo menos até a 6 GPa não ocorre nenhuma alteração no gráfico de dispersão, indicando assim, a princípio, nenhuma alteração da estrutura.

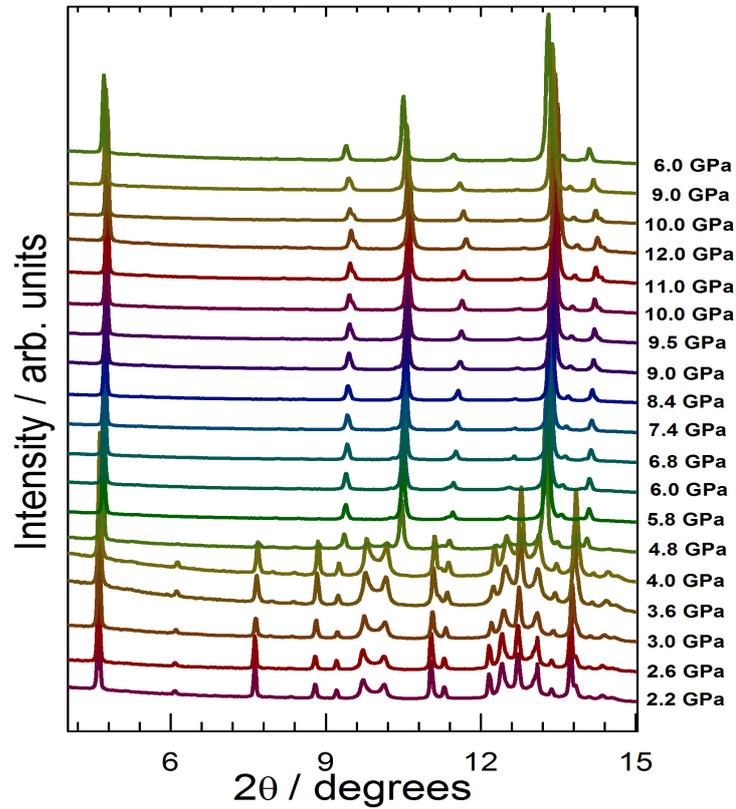


Figura 23: Dependência das difrações de raios-X com a pressão.

6.5 Espectros Raman do KBiFe₂O₅ em função da pressão.

A Figura 24 mostra a evolução do espectro Raman do KBFO sob variação da pressão hidrostática. Podemos observar que durante o aumento da pressão alguns modos começam a sumir (aproximadamente de 0 a 150 cm⁻¹ e entre 550 a 700 cm⁻¹) enquanto outros passam a ficar mais evidentes (aproximadamente de 300 a 550 cm⁻¹).

Quando aumentamos a pressão, em torno de 3,44 GPa, o espectro Raman modifica-se substancialmente, sobretudo na região dos modos de rede (até 160 cm⁻¹ aproximadamente), quando o modo intenso em 126 cm⁻¹ e 60 cm⁻¹ desaparecem.

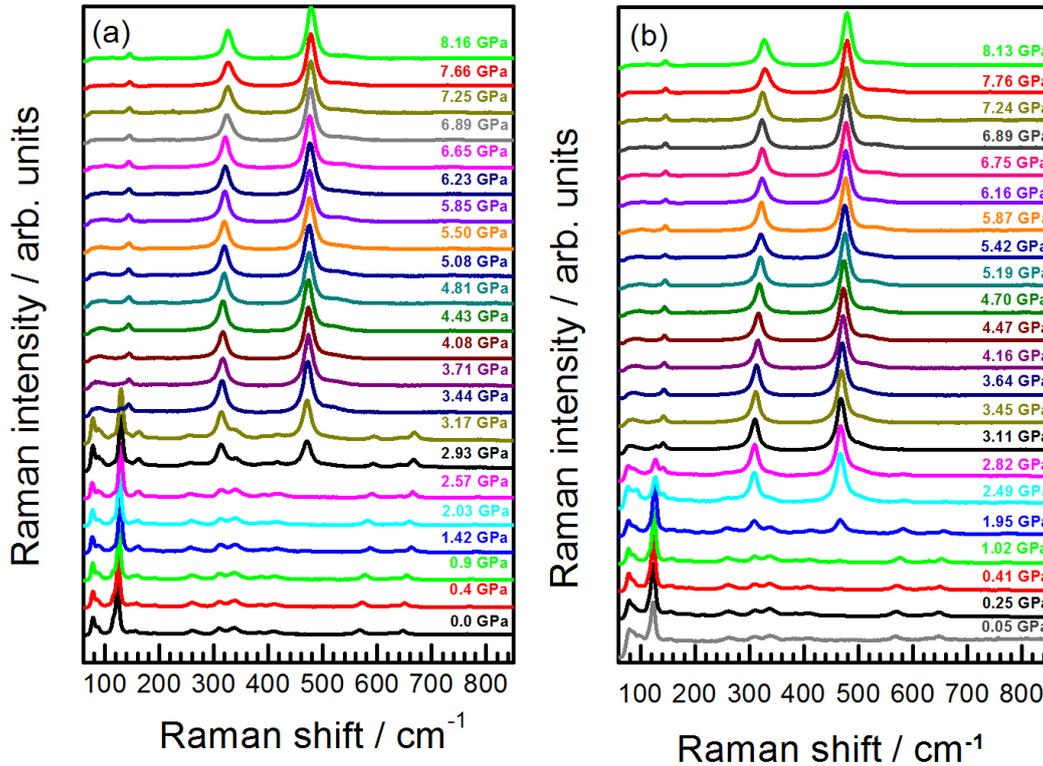


Figura 24: Evolução do espectro Raman para o KBiFe₂O₅ com a pressão. Figura (a): aumento da pressão sobre o KBiFe₂O₅ e Figura (b): redução da pressão sobre a mesma.

A variação da posição dos modos enquanto ocorre o incremento da pressão é mostrada na Figura 25(a), onde onze modos ativos no Raman são identificados em altas pressões. Vemos que os modos entre 550 cm⁻¹ e 650 cm⁻¹ desaparecem na transição. Na Figura 25(b) temos uma avaliação do comportamento dos números de onda mais baixos (78 cm⁻¹, 81 cm⁻¹ e 191 cm⁻¹) em função da pressão, onde se identifica três diferentes regiões de dependência com a pressão, isso é mais notável no modo 78 cm⁻¹. A mesma transição ocorre em uma pressão mais baixa (1,95 GPa) como mostra a Figura 24(b), durante o processo de descompressão, indicando uma histerese, o que caracteriza a transição sendo de primeira ordem.

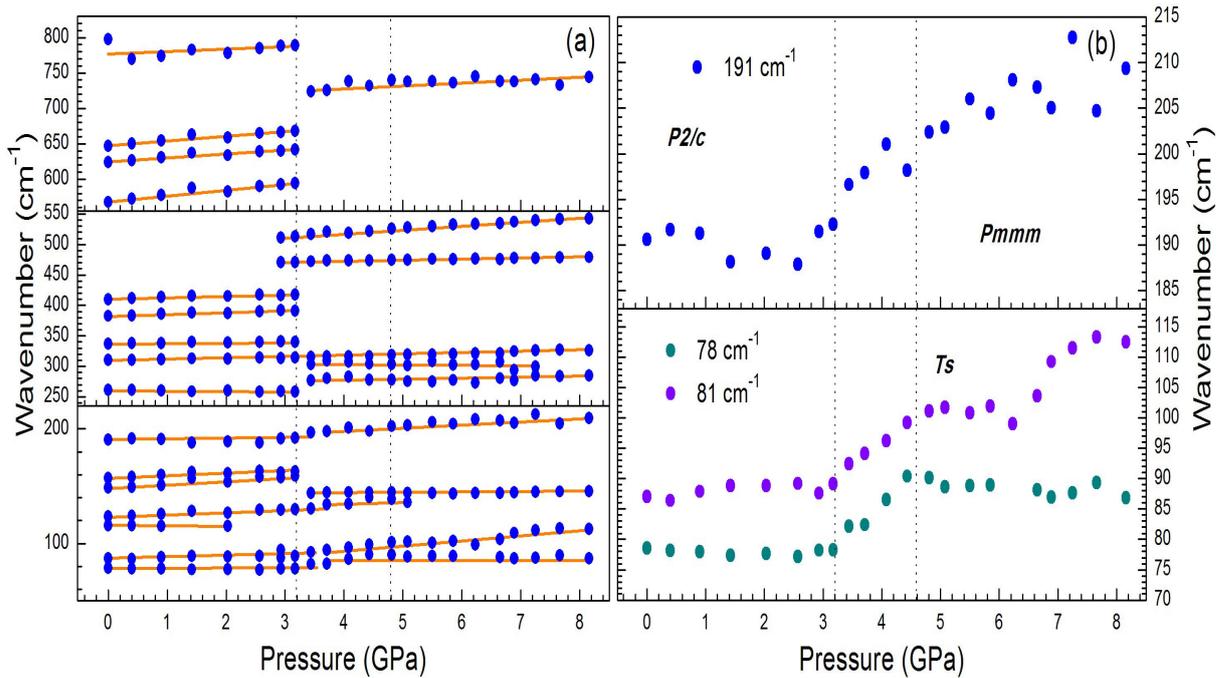


Figura 25: Dependência da posição dos modos Raman com a pressão. (a) Os pontos azuis representam os dados experimentais e em laranja temos as linhas guias para os modos. (b) Relação entre a pressão e alguns baixos modos de frequência. As linhas tracejadas servem para apontar quando começa e termina a transição de fase estrutural.

6.6 Simetria do KBFO a altas pressões

Com o intuito de determinar a estrutura da amostra em altas pressões que mais se adeque a uma das estruturas já registradas da família das browmilheritas, verificamos os resultados aqui apresentados para todos esses casos.

Através do melhor ajuste entre as distâncias interplanares (d) apresentadas pelo que foi calculado (cal), observado (obs) ($\Sigma \Delta d = d_{obs} - d_{cal} < 0,5\%$) e estimado usando o programa EXPO [43], os grupos espaciais $Pmmm$ ou $P4/mmm$ puderam ser usados com relação aos picos de difração baseado nas regras de extinção.

Por meio da Figura 26, a qual nos fornece os padrões de difração em 2 GPa e 10 GPa com os grupos espaciais previstos, respectivamente, para cada nível de pressão, é possível ver de maneira clara que para altas pressões a estrutura monoclinica do KBFO não se transforma na ortorrômbica $P2_1cn$. Também percebe-se que os grupos $Pmmm$ e $P4/mmm$ apresentam uma estrutura similar ao se comparar seus espectros de difração. Através da Figura 27 temos uma visão detalhada de como estão distribuídos os elementos de cada rede, onde a única diferença entre as estruturas nos itens (b) e (c) é uma pequena deformação ortorrômbico, na estrutura do item (b).

O principal ponto que precisa ser destacado da Figura 27 é a nova coordenação do ferro, pirâmide de base quadrada de acordo com os itens (b) e (c), enquanto na monoclinica,

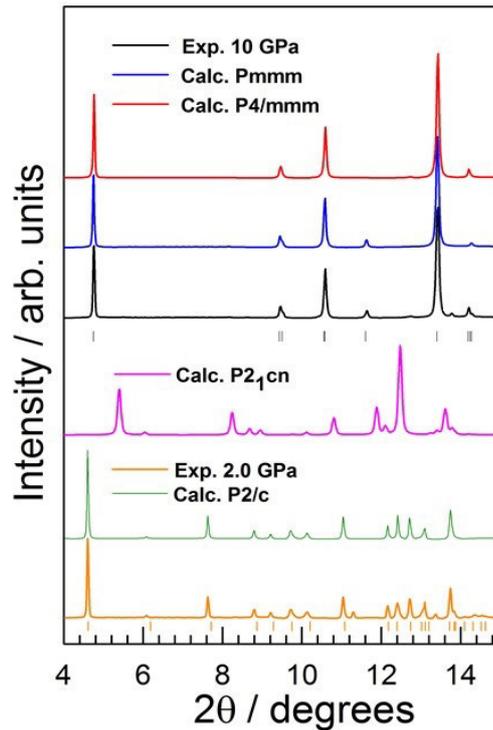


Figura 26: Difractogramas do padrão de difração de raios-X do KBFO em 2 GPa e 10 GPa calculados respectivamente para as simetrias $P2/c$, $P2_1cn$, $P4/mmm$ e $Pmmm$.

item (a), tem-se uma pirâmide de coordenação tetraédrica. Na nova coordenação as pirâmides formam um tipo de corrente bipiramidal ao compartilharem o oxigênio que se encontra no seu ápice. Tais alterações na estrutura poderiam explicar a mudança observada no espectro Raman do material.

Visto que para a estrutura $Pmmm$ são previstos 12 modos ativos pela teoria de grupo e que para a estrutura $P4/mmm$ apenas 6 modos, de acordo com os resultados do Raman, em altas pressões a estrutura passa de monoclinica para ortorrômbica com grupo $Pmmm$.

Para se confirmar essa transição foi necessário investigar os compostos de brownmeliritas que apresentassem o grupo $Pmmm$. Nesse caso os principais compostos são baseados no supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123), os quais apresentam metais coordenados de pirâmides quadradas. Dos compostos presentes na literatura, aquele que mais se adequa ao perfil do espectro Raman sob alta pressão foi observado por Thosem et al. [44] como pode ser visto na Figura 28. Os modos observados em torno de 500 cm^{-1} e 320 cm^{-1} identificam um estiramento na ligação Fe-O envolvendo o oxigênio posicionado no ápice da pirâmide quadrada [44] e uma inclinação Fe-O na base da pirâmide [45], respectivamente. E por fim, o modo observado em cerca de 120 cm^{-1} é devido à uma translação no Fe. Vale salientar que tanto o Bi quanto o K estão localizados em sítios que não contribuem para o espectro do grupo $Pmmm$.

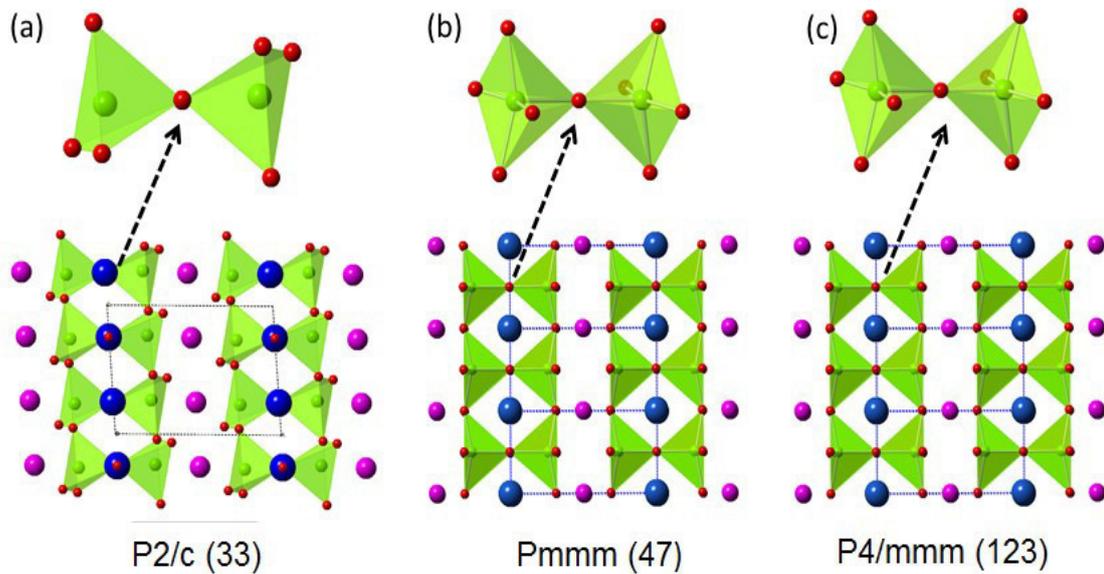


Figura 27: Comparação entre as estruturas (a) monoclínica $P2/c$, (b) ortorrômbica $Pmmm$ e (c) tetragonal $P4/mmm$. Uma caracterização detalhada dos poliedros coordenados de ferro é exibida a cima de cada estrutura.

Como as fases que mais se adequam ao que foi medido diferem, a princípio, do que foi apresentado em trabalhos anteriores, então se faz necessário uma discussão mais cautelosa a respeito. Observando a Figura 29 (obtida utilizando o programa *subgroupgraph* [46]), ela nos fornece um diagrama da relação grupo-subgrupo entre a fase prevista mais simétrica a ortorrômbica com simetria $Pmmm$, e as fases com menor simetria observadas, monoclínica com simetria $P2/c$ e a ortorrômbica com simetria $P2_1cn$. Apenas para completar é exibido também a relação de simetria com $P4/mmm$. Assim, a fase para altas pressões $Pmmm$ é um supergrupo de ambas as fases $P2/c$ e $P2_1cn$ em temperaturas e pressões ambientes, o que pode indicar que a transição de fase determinada no trabalho seja reconstrutiva, ou seja, as duas fases não apresentam uma relação de grupo-subgrupo. Isso sugere que as transições estruturais apresentadas nos trabalhos de Zhang et al. [16] podem ser induzidas em pressões extremamente altas e assim chegar a fase $P2_1cn$ ou então a fase $Cmc2_1$ para pressões ainda mais altas.

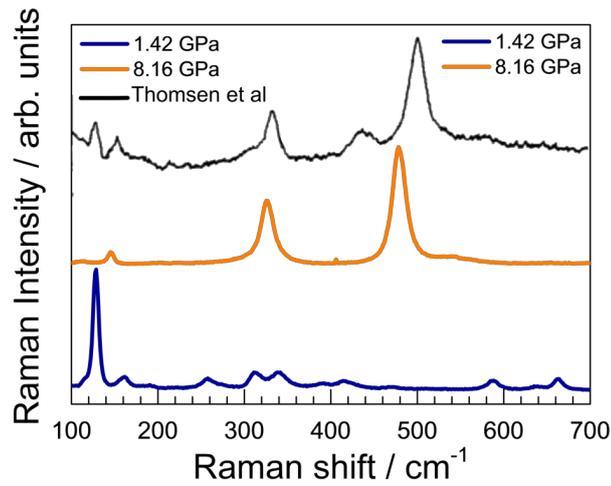


Figura 28: Comparação entre os espectros Raman do KBFO com baixo e alto valores de pressão em relação ao obtido por Thomsen et al. para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ para $x = 0$ [42].

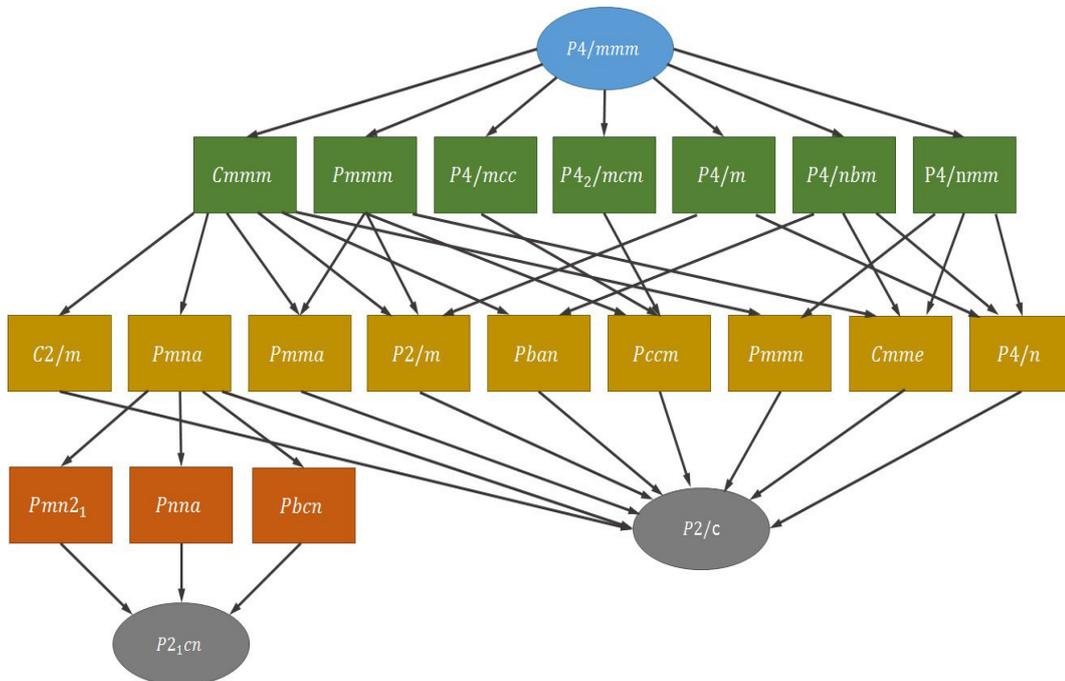


Figura 29: Gráfico do grupo-subgrupo avaliado entre a fase mais simétrica prevista, tetragonal com simetria $P4/mmm$ e as com menor simetria, a monoclínica $P2/c$ e a ortorrômbica $P2_1cn$.

7 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho investigamos uma transição estrutural no multiferroico KBiFe_2O_5 , que apresenta, de acordo com a literatura, um grande potencial para aplicação em células solares.

O estudo feito com relação à estrutura cristalina nos forneceu o grupo $P2_1cn$ ($n^\circ 33 - C_{2v}^9$) para a fase ortorrômbica, na qual era esperado 105 modos ativos no Raman, e o grupo $P2/c$ ($n^\circ 13 - C_{2h}^4$) para a fase monoclinica onde o espectro Raman à temperatura ambiente mostrou 19 dos 27 modos ativos no Raman. Os principais modos foram classificados de acordo com a literatura, em analogia com compostos de mesma família estrutural ou aqueles que apresentam grupos moleculares similares.

Sob variação de pressão, observamos uma transição de fase isoestrutural em 3,45 GPa (incrementando a pressão) com histerese térmica, o que a caracteriza como de primeira ordem.

Com o objetivo de se investigar de maneira mais detalhada a fase que foi definida para o KBFO em condições normais de temperatura e pressão e a fase que foi observada ao atingir uma pressão de 3,45 GPa utilizamos difração de raios-X sob pressão na linha de luz XDS do LNLS, onde confirmamos também a transição de fase em torno 3,45 GPa.

Pelo estudo desenvolvido utilizando ambos os dados obtidos pela espectroscopia Raman e difração de raios-X conseguimos identificar que o KBFO passa a apresentar um grupo com alta simetria $Pmmm$ ao sofrer a transição de fase, o qual exibia um espectro de difração mais apropriado em relação ao que foi medido, enquanto para o Raman investigamos na literatura compostos da família das brownmeliritas que apresentassem esse grupo de simetria. A partir dessa transição notamos que os tetraedros presentes na estrutura original dão lugar a pirâmides de base quadrada compartilhando o oxigênio posicionado em cada ápice formando uma corrente bipiramidal.

Como perspectivas, planejamos realizar alterações no volume da rede do KBFO ao se aplicar as técnicas de substituição ou dopamentos por íons terra-raras à fim de obtermos uma melhor compreensão do mecanismo de geração de foto-corrente nas paredes de domínio em materiais ferroelétricos e também melhorar suas propriedades elétricas sem alterar as propriedades eletrônicas e magnéticas.

REFERÊNCIAS

- [1] HUANG, H. Solar energy: Ferroelectric photovoltaics. *Nature photonics*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 3, p. 134, 2010.
- [2] BUTLER, K. T.; FROST, J. M.; WALSH, A. Ferroelectric materials for solar energy conversion: photoferroics revisited. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 3, p. 838–848, 2015.
- [3] SHOCKLEY, W.; QUEISSER, H. J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of applied physics*, AIP, v. 32, n. 3, p. 510–519, 1961.
- [4] ZHAI, X. et al. Structural, optical and magnetic tunability in KBiFe_2O_5 multiferroics. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 100, p. 82351–82356, 2015.
- [5] YANG, S. et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 2, p. 143, 2010.
- [6] DIÉGUEZ, O. et al. Domain walls in a perovskite oxide with two primary structural order parameters: First-principles study of BiFeO_3 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 87, p. 024102, Jan 2013.
- [7] PAILLARD, C. et al. Photovoltaics with ferroelectrics: current status and beyond. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 28, n. 26, p. 5153–5168, 2016.
- [8] ALEXE, M.; HESSE, D. Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 2, p. 256, 2011.
- [9] ALEXE, M. Local mapping of generation and recombination lifetime in BiFeO_3 single crystals by scanning probe photoinduced transient spectroscopy. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 5, p. 2193–2198, 2012.
- [10] GOU, G. et al. Post density functional theoretical studies of highly polar semiconductive $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-x}$ solid solutions: effects of cation arrangement on band gap. *Physical review B*, APS, v. 83, n. 20, p. 205115, 2011.
- [11] BERGER, R. F.; NEATON, J. B. Computational design of low-band-gap double perovskites. *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 16, p. 165211, 2012.
- [12] ZHENG, T. et al. Bandgap modulation and magnetic switching in PbTiO_3 ferroelectrics by transition elements doping. *Ceramics International*, Elsevier, v. 42, n. 5, p. 6033–6038, 2016.
- [13] NECHACHE, R. et al. Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 61, 2015.
- [14] LIU, Y. et al. Applications of ferroelectrics in photovoltaic devices. *Science China Materials*, Springer, v. 59, n. 10, p. 851–866, 2016.

- [15] WANG, H.; GOU, G.; LI, J. Ruddlesden–popper perovskite sulfides $A_3B_2S_7$: A new family of ferroelectric photovoltaic materials for the visible spectrum. *Nano Energy*, Elsevier, v. 22, p. 507–513, 2016.
- [16] ZHANG, G. et al. New high tc multiferroics $KBiFe_2O_5$ with narrow band gap and promising photovoltaic effect. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 1265, 2013.
- [17] JALAJA, M.; DUTTA, S. Switchable photovoltaic properties of multiferroic $KBiFe_2O_5$. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 88, p. 9–13, 2017.
- [18] ZHAI, X. et al. Optical and magnetic properties of $KBiFe_2O_5$ thin films fabricated by chemical solution deposition. *Materials Letters*, Elsevier, v. 161, p. 423–426, 2015.
- [19] ZHANG, G. et al. Enhanced ferroelectric and visible-light photoelectric properties in multiferroic $KBiFe_2O_5$ via pressure-induced phase transition. *Advanced Electronic Materials*, Wiley Online Library, v. 3, n. 3, p. 1600498, 2017.
- [20] ZHANG, M. et al. Investigation on a new multiferroic compound $KBiFe_2O_5$: Structural, optical, electrical and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 699, p. 561–566, 2017.
- [21] TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- [22] LIMA, F. et al. Xds: a flexible beamline for x-ray diffraction and spectroscopy at the brazilian synchrotron. *Journal of synchrotron radiation*, International Union of Crystallography, v. 23, n. 6, p. 1538–1549, 2016.
- [23] HÖFELMANN, K. C. G. et al. Espectroscopia raman por transformada de fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado (ac: H). Universidade do Estado de Santa Catarina, 2013.
- [24] FARIA, D. D.; SANTOS, L.; GONCALVES, N. A demonstration on inelastic light scattering: The raman experiment revisited. *Quimica Nova*, SciELO Brasil, v. 20, n. 3, p. 319–323, 1997.
- [25] SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. [S.l.]: Unesp, 1996.
- [26] KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1996. v. 8.
- [27] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. Introdução à difração de raios-xem cristais. *Universidade Federal do Ceará*, p. 1–20, 2000.
- [28] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Pearson Education, 2014.
- [29] ROUSSEAU, D.; BAUMAN, S. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.

- [30] PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. [S.l.]: Google Patents, 1967. US Patent 3,330,697.
- [31] BIELECKI, J. et al. Short-range structure of the brownmillerite-type oxide $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and its hydrated proton-conducting form BaInO_3H . *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 40, p. 16915–16924, 2014.
- [32] HE, F. et al. Ir and raman spectra properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ quaternary glass system. *American Journal of Analytical Chemistry*, Scientific Research Publishing, v. 5, n. 16, p. 1142, 2014.
- [33] SINGH, K. et al. Structural and raman spectroscopic study of antimony doped $\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3$ electroceramic. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, Scientific Research Publishing, v. 3, n. 08, p. 43, 2015.
- [34] SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 174, n. 2, p. 424–430, 2003.
- [35] HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E. The molecular structure of bismuth oxide by raman spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 97, n. 2, p. 319–331, 1992.
- [36] KUMAR, R. V. et al. Ftir and raman studies on $25\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(75-x)B}_2\text{O}_3\text{-xBaO}$ glasses. In: AIP PUBLISHING. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2015. v. 1665, n. 1, p. 070038.
- [37] RADA, S.; DEHELEAN, A.; CULEA, E. Ftir, raman, and uv-vis spectroscopic and dft investigations of the structure of iron–lead–tellurate glasses. *Journal of molecular modeling*, Springer, v. 17, n. 8, p. 2103–2111, 2011.
- [38] CHEN, K. et al. New zinc and bismuth doped glass sealants with substantially suppressed boron deposition and poisoning for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 43, p. 18655–18665, 2014.
- [39] FROST, R. L. et al. Raman spectroscopic study of a hydroxy-arsenate mineral containing bismuth–atelestite $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})(\text{AsO}_4)$. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 78, n. 1, p. 494–496, 2011.
- [40] ARDELEAN, I.; CORA, S. Ft-ir, raman and uv–vis spectroscopic studies of copper doped $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ glass matix. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 19, n. 6, p. 584–588, 2008.
- [41] POP, L. et al. Structural characteristics of terbium-lead-bismuthate glasses. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, INOE 2000, v. 9, n. 6, p. 1687–1689, 2007.
- [42] LIN, J.-F. et al. Abnormal elastic and vibrational behaviors of magnetite at high pressures. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, 2014.
- [43] ALTOMARE, A. et al. Expo: a program for full powder pattern decomposition and crystal structure solution. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 2, p. 339–340, 1999.

- [44] THOMSEN, C. et al. Systematic raman and infrared studies of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ as a function of oxygen concentration ($0 \leq x \leq 1$). *Solid state communications*, Elsevier, v. 65, n. 1, p. 55–58, 1988.
- [45] CARDONA, M. et al. Infrared and raman spectra of the $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -type high- T_c superconductors. *Solid state communications*, Elsevier, v. 64, n. 5, p. 727–732, 1987.
- [46] IVANTCHEV, S. et al. Subgroupgraph: a computer program for analysis of group–subgroup relations between space groups. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 33, n. 4, p. 1190–1191, 2000.