



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

**PEDRO HENRIQUE MOREIRA LIMA**

**PROPRIEDADES DIELÉTRICAS INTRÍNSECAS DE ÓXIDOS CERÂMICOS COM  
ESTRUTURAS PEROVSKITA E SCHEELITA**

**FORTALEZA**

**2024**

PEDRO HENRIQUE MOREIRA LIMA

PROPRIEDADES DIELÉTRICAS INTRÍNSECAS DE ÓXIDOS CERÂMICOS COM  
ESTRUTURAS PEROVSKITA E SCHEELITA

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos William Araujo Paschoal.

FORTALEZA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

L71p Lima, Pedro Henrique Moreira.  
Propriedades Dielétricas Intrínsecas de Óxidos Cerâmicos com Estruturas Perovskita e Scheelita / Pedro Henrique Moreira Lima. – 2024.  
96 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Carlos William Araujo Paschoal.

1. espectroscopia. 2. infravermelho. 3. perovskitas. 4. dielétricos. I. Título.

CDD 530

---

PEDRO HENRIQUE MOREIRA LIMA

PROPRIEDADES DIELETRICAS INTRINSECAS DE ÓXIDOS CERÂMICOS COM  
ESTRUTURAS PEROVSKITA E SCHEELITA

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

Aprovada em: 22/07/2024.

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

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

---

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

---

Prof. Dr. Márcio Martins Lage Júnior  
Instituto de Ciências Puras e Aplicadas  
(UNIFEI)

---

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

Dedico este trabalho à Cristo por ser minha fortaleza e aquele que me sustenta todos os dias. Aos meus pais, Ana Cristina e Alberto, e a minha irmã Fernanda por terem acreditado e por estarem sempre ao meu lado.

## AGRADECIMENTOS

O período do doutorado foi uma época com momentos bons mas repleta de desafios, por isso agradeço a Deus, principalmente, pelo sustento e a capacitação derramadas na minha vida, o que me permitiu aprender sobre matérias que vão além da faculdade e proporcionou concluir mais essa fase.

Agradeço a minha família, a senhora Ana Cristina (mãe), a Fernanda (irmã) e o senhor Alberto (pai), pelo amor, o apoio e sacrifícios que fizeram ao longo da minha jornada acadêmica. Sem a força emocional e financeira, esta conquista não teria sido possível. Vocês foram as pessoas mais importantes desse período, em especial minha mãe e irmã, cujas conversas durante as épocas difíceis foram uma fonte onde era possível recuperar as forças para continuar a encarar os problemas e desafios que sempre vinham bater a porta.

As amigadas da UFC, Nathanael, Juan, Mayra, Avelar, Dieric, Thiago, Hugo, Naílson, Levi, Renata, Rafael, Tia Lúcia e ao grupo de pesquisa OPEM agradeço o companheirismo na caminhada.

Aos amigos do Maranhão, Rosivaldo Xavier e Rafael Almeida pelo apoio e as orientações.

Ao meu orientador de doutorado, Prof. Dr. Carlos William Araújo, sou grato pelos conhecimentos compartilhados desde a época do mestrado. Agradeço pela paciência, pelo investimento e pelo crédito concedido nesses anos de Pós-Graduação.

Expresso minha sincera gratidão à agência de fomento a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), pelo suporte financeiro, bem como ao Departamento de Física da UFC pela estrutura, materiais e equipamentos que permitiram a realização do estudo, pesquisa e formação acadêmica.

Então ele me disse: A minha graça é o que basta para você, porque o poder se aperfeiçoa na fraqueza. De boa vontade, pois, mais me gloriarei nas fraquezas, para que sobre mim repouse o poder de Cristo.  
(II Coríntios 12:9)

## RESUMO

Na presente tese realizamos uma investigação de como fatores extrínsecos e, principalmente, intrínsecos podem influenciar nas propriedades vibracionais, estruturais, magnéticas e dielétricas para diferentes classes de perovskitas e óxidos. No primeiro caso avaliamos as ortoferritas de terra-rara dopada com Ni,  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ), onde observamos como a inserção do Ni influenciou as propriedades vibracionais e repostas dielétricas intrínsecas desses materiais. Inicialmente, estudamos a estrutura e a composição através da difração de raios X em pó, a qual revelou um aumento nas distorções estruturais provocados pelos átomos de Ni. Pela magnetometria observamos o papel relevante do Ni na transição magnética, magnetização e no campo coercitivo. A espectroscopia de reflectância no infravermelho foi aplicada para avaliar a resposta dielétrica intrínseca, muito útil em dispositivos eletrônicos de telecomunicações. O estudo dos espectros por meio do modelo de quatro parâmetros revelou uma forte influência dos modos vibracionais a baixo de  $250\text{ cm}^{-1}$ , relacionados aos íons de Gd e a estrutura  $(\text{Fe/Ni})\text{O}_6$ , sobre a permissividade estática dos materiais. Também foram investigadas amostras de ortovanadatos, com diferentes terras-raras,  $\text{ReVO}_4$  ( $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Tm}$  e  $\text{Yb}$ ). Os materiais revelaram mediante o uso das técnicas difração de raios X em pó e espectroscopia de reflectância no infravermelho, que apesar de serem bem parecidos estruturalmente, suas respostas dielétricas intrínsecas são muito diferentes, com destaque para a influência dos modos vibracionais iniciais associados a translação dos átomos de terras-raras. Por fim, mas não menos importante, investigamos as propriedades vibracionais e dielétricas intrínsecas da perovskita dupla  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  (LCMO) em baixas temperaturas, a fim de obter uma melhor compreensão a respeito do acoplamento spin-fônon e as implicações de tal interação sobre a resposta dielétrica intrínseca. Através de um estudo mais profundo realizado nos espectros de infravermelho na região da temperatura crítica de magnetização é perceptível mudanças significativas nos modos e comportamentos destoantes para as respostas dielétricas como o fator de qualidade e a constante dielétrica intrínseca, onde foi possível observar uma relação inversa entre a permissividade e o fator com a variação de temperatura.

**Palavras-chave:** espectroscopia; infravermelho; perovskitas; dielétricos.



## ABSTRACT

In this thesis, we conducted an investigation of how extrinsic and, mainly, intrinsic factors can influence vibrational, structural, magnetic, and dielectric properties for different classes of perovskites and oxides. In the first case, we evaluated rare-earth orthoferrites doped with Ni,  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.0, 0.1, \text{ and } 0.2$ ), where we observed how the insertion of Ni influenced the vibrational properties and intrinsic dielectric responses of these materials. Initially, we studied the structure and composition through powder X-ray diffraction, which revealed an increase in structural distortions caused by the Ni atoms. Magnetometry demonstrates the relevant role of Ni in magnetic transition, magnetization, and coercive field. Infrared reflectance spectroscopy was applied to evaluate the intrinsic dielectric response, which is very useful in telecommunication electronic devices. Analysis of the spectra using the four-parameter model reveals a strong influence of vibrational modes below  $250 \text{ cm}^{-1}$ , related to Gd ions and the  $(\text{Fe/Ni})\text{O}_6$  structure, on the static permittivity of the materials. Samples of orthovanadates with different rare-earth elements were also investigated,  $\text{ReVO}_4$  ( $\text{Re} = \text{Ho, Tm, and Yb}$ ). The materials, analyzed using powder X-ray diffraction and infrared reflectance spectroscopy, revealed that despite being structurally very similar, their intrinsic dielectric responses are quite different, with a notable influence from the initial vibrational modes associated with the translation of rare-earth atoms. Finally, but not least, we investigated the vibrational and intrinsic dielectric properties of the double perovskite  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  (LCMO) at low temperatures in order to gain a better understanding of spin-phonon coupling and the implications of this interaction on the intrinsic dielectric response. Through an in-depth study conducted on infrared spectra in the region of the critical magnetization temperature, we observe significant changes in modes and divergent behaviors for dielectric responses such as quality factor and intrinsic dielectric constant are noticeable, where an inverse relationship between permittivity and factor with temperature variation was observed.

**Keywords:** spectroscopy; infrared; perovskites; dielectrics.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – A estrutura cúbica ideal $Pm\bar{3}m$ de uma perovskita $ABX_3$ . . . . .	17
Figura 2 – Estrutura de uma perovskita dupla: a) Octaedros $BO_6$ , $B'O_6$ e b) Dodecaedros $AO_{12}$ . . . . .	20
Figura 3 – Esquema de configuração dos cátions em perovskitas duplas. Da esquerda para a direita os ordenamentos <i>rock salt</i> , colunar e em camadas são mostradas para o sítio A em $AA'B_2O_6$ e para o sítio B nas perovskitas $A_2BB'O_6$ . . . . .	21
Figura 4 – Diagrama esquemático da composição estrutural do tipo zircônio $ABO_4$ : a) tetraedros $BO_4$ e b) dodecaedros $AO_8$ . . . . .	23
Figura 5 – Representação esquemática do sistema de operação para difração de raios X.	26
Figura 6 – Espectrômetro <i>Fourier transform infrared</i> (FTIR) VERTEX 70v. . . . .	27
Figura 7 – Esquema óptico do espectrômetro FTIR VERTEX 70v. . . . .	28
Figura 8 – Acessório de amostragem FTIR para o VERTEX 70v. . . . .	28
Figura 9 – Magnetômetro de Amostra Vibrante utilizado para determinar as curvas de histerese. . . . .	29
Figura 10 – Padrão de difração de raios X das amostras $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ ( $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$ ). . . . .	31
Figura 11 – Volume da célula unitária (azul) e tensão ortorrômbica (vermelho) das amostras $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ ( $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$ ). . . . .	32
Figura 12 – Curva de histerese magnética das amostras de $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ ( $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$ ), a 300 K (a-b) e 10 K (c-d). As inserções (a)-(d) mostram o fraco ferromagnetismo decorrente da sub-rede do Fe, conforme mencionado anteriormente. . . . .	34
Figura 13 – Espectro de refletividade infravermelha de $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ ( $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$ ) à temperatura ambiente. A linha sólida azul representa o melhor ajuste obtido usando o modelo de quatro parâmetros, enquanto os círculos vermelhos abertos indicam os dados experimentais. . . . .	36
Figura 14 – Linha azul, parte imaginária da função dielétrica $Im(\epsilon^*)$ , e linha vermelha, função de perda, obtidas a partir dos espectros ajustados dos policristalinos $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ ( $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$ ). . . . .	37
Figura 15 – Evolução do deslocamento do modo em vermelho e rigidez dielétrica em verde dos quatro modos iniciais. . . . .	42
Figura 16 – Dependência dos números de onda de alta frequência com concentração de Ni. . . . .	43

Figura 17 – Dependência das larguras dos ramos do fônon TO #01, #02, #03 e #04. . . . .	44
Figura 18 – Difrátogramas das amostras de HoVO <sub>4</sub> e TmVO <sub>4</sub> com suas respectivas estruturas. . . . .	45
Figura 19 – Difrátograma da amostra de YbVO <sub>4</sub> com sua respectiva estrutura. . . . .	46
Figura 20 – Espectros de reflectância no infravermelho das amostras de HoVO <sub>4</sub> , TmVO <sub>4</sub> e YbVO <sub>4</sub> . . . . .	49
Figura 21 – Curvas de $\epsilon''$ e $Im(-1/\epsilon^*)$ para identificar os modos TO e LO das amostras HoVO <sub>4</sub> , TmVO <sub>4</sub> e YbVO <sub>4</sub> utilizando os métodos de Kramers-Kronig e 4-Parâmetros. . . . .	51
Figura 22 – Relação entre modo #1 e a rigidez dielétrica como função das amostras de ReVO <sub>4</sub> (Re = Ho, Tm e Yb). . . . .	54
Figura 23 – Relação entre a constante de amortecimento ( $\gamma_{TO}$ ) do modo #1 e a perda dielétrica em função das amostras de ReVO <sub>4</sub> (Re = Ho, Tm e Yb). . . . .	55
Figura 24 – Espectros de refletividade infravermelha de La <sub>2</sub> CoMnO <sub>6</sub> medidos em várias temperaturas de 295 K (curva superior) até 135 K (curva inferior) com um passo de 10 K entre curvas adjacentes. . . . .	56
Figura 25 – Mapeamento tridimensional de La <sub>2</sub> CoMnO <sub>6</sub> apresentando a dependência da refletividade do infravermelho com a frequência e a temperatura. Em (a) temos o espectro exibindo sua dependência na região de 40 - 200 cm <sup>-1</sup> ; em (b) temos a região de 200 - 325 cm <sup>-1</sup> ; em (c) a região corresponde de 325 - 490 cm <sup>-1</sup> e por último em (d) encontramos os espectros de 490 - 800 cm <sup>-1</sup> . . . . .	58
Figura 26 – Dependência da temperatura dos fônons TO e LO selecionados de La <sub>2</sub> CoMnO <sub>6</sub> exibindo a transição em torno de 220 K. . . . .	60
Figura 27 – Dependência da constante dielétrica e do fator de qualidade do LCMO em relação à temperatura. . . . .	62
Figura 28 – Análise da dependência dos $\omega_{TO}$ e suas constantes de amortecimento $\gamma_{TO}$ dos fônons do LCMO em relação à temperatura. . . . .	64
Figura 29 – Ilustração da lei de Bragg. Os planos refletoras não têm nenhuma relação com a superfície da amostra. . . . .	79
Figura 30 – Formação do cone de difração no método do pó. . . . .	83
Figura 31 – Método de Hull/Debye-Scherrer: (a) relação entre a amostra, filme e o raio incidente; (b) resultado quando o filme é estendido. . . . .	84

Figura 32 – 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. . . . .	84
Figura 33 – Cascas esféricas da rede recíproca com raios $1/d_2$ , $1/d_3$ e $1/d_4$ . . . . .	85
Figura 34 – Cone de difração da interseção entre a casca da rede recíproca e a esfera de Ewald. Ao rotacionar o ponto $P_1$ em relação à origem da rede recíproca, ele intercepta a esfera de Ewald nos pontos $P_2$ e $P_3$ entre outros no círculo. . . . .	85
Figura 35 – Variação no momento de dipolo elétrico de uma molécula diatômica heteronuclear. . . . .	86
Figura 36 – Sistema para reflexão externa especular. Reflexão da luz em uma interface óptica plana com $N_2 > N_1$ ( $\alpha$ representa o ângulo de incidência e $\beta$ o ângulo de refração). . . . .	88
Figura 37 – Curva de histerese magnética para uma amostra ferromagnética. . . . .	95
Figura 38 – Arranjos de bobinas de detecção usadas no MAV (a, b e c). Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante (d). . . . .	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Parâmetros de rede, volume da célula unitária, tensão e fator de tolerância para as composições $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$ ). . . . .	32
Tabela 2	– O campo coercitivo, magnetização, magnetização remanescente das amostras de $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$ ) em 300 e 10 K. . . . .	34
Tabela 3	– Teoria de grupo para o $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ( $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$ ). . . . .	35
Tabela 4	– Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho de refletância do $\text{GdFeO}_3$ . . . . .	39
Tabela 5	– Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho de refletância do $\text{GdFe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ . . . . .	40
Tabela 6	– Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho de refletância do $\text{GdFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ . . . . .	41
Tabela 7	– Parâmetros estruturais do $\text{HoVO}_4$ . . . . .	47
Tabela 8	– Parâmetros estruturais do $\text{TmVO}_4$ . . . . .	47
Tabela 9	– Parâmetros estruturais do $\text{YbVO}_4$ . . . . .	47
Tabela 10	– Teoria de grupo das amostras de $\text{HoVO}_4$ , $\text{TmVO}_4$ , $\text{YbVO}_4$ . . . . .	48
Tabela 11	– Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho do $\text{HoVO}_4$ . . . . .	52
Tabela 12	– Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho do $\text{TmVO}_4$ . . . . .	52
Tabela 13	– Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho do $\text{YbVO}_4$ . . . . .	53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-P	4 Parâmetros
AF	antiferromagnética
AFM	antiferromagnético
DRIFT	<i>diffuse reflectance (infrared) technique</i>
DRX	difração de raios X
DRXP	difração de raios X em pó
FE	ferroelétrico
FIR	<i>Far Infrared</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared</i>
IV	infravermelho
KK	Kramers-Kronig
LO	óptico longitudinal
MAV	magnetômetro de amostra vibrante
MIR	<i>Mid Infrared</i>
NIR	<i>Near Infrared</i>
RTA	reflexão total atenuada
TO	óptico transversal
UERN	Universidade Estadual do Rio Grande do Norte
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	15
1.1	Materiais dielétricos . . . . .	15
1.2	Perovskitas . . . . .	16
1.2.1	<i>Ortoferritas de terras-raras</i> . . . . .	17
1.3	Perovskitas duplas . . . . .	19
1.3.1	<i>Perovskitas duplas e propriedades dielétricas</i> . . . . .	21
1.4	Óxidos $ABO_4$ . . . . .	22
1.4.1	<i>Ortovanadatos de terras-raras</i> . . . . .	23
1.5	Escopo . . . . .	24
2	METODOLOGIA . . . . .	26
2.1	Difração de raios X . . . . .	26
2.2	Espectroscopia de refletância em infravermelho . . . . .	27
2.3	Magnetometria de amostra vibrante . . . . .	29
3	RESULTADOS . . . . .	30
3.1	Propriedades dielétricas intrínsecas da perovskita $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ . . . . .	30
3.1.1	<i>Síntese dos materiais</i> . . . . .	30
3.1.2	<i>Difração de raios X de pó</i> . . . . .	30
3.1.3	<i>Medidas Magnéticas</i> . . . . .	32
3.1.4	<i>Fônons ópticos e propriedades dielétricas intrínsecas: <math>GdFe_{1-x}Ni_xO_3</math> (<math>x = 0, 0, 0,1</math> e <math>0,2</math>)</i> . . . . .	35
3.1.5	<i>Conclusão</i> . . . . .	44
3.2	Propriedades intrínsecas das cerâmicas de $REVO_4$ ( $RE = Ho, Tm$ e $Yb$ ) . . . . .	45
3.2.1	<i>Difração de raios X de pó</i> . . . . .	45
3.2.2	<i>Teoria de grupo: <math>ReVO_4</math></i> . . . . .	47
3.2.3	<i>Fônons ópticos e propriedades dielétricas intrínsecas dos <math>ReVO_4</math> (<math>Re = Ho, Tm</math> e <math>Yb</math>).</i> . . . . .	48
3.2.4	<i>Conclusão</i> . . . . .	55
3.3	Dependência com a temperatura das propriedades dielétricas intrínsecas da perovskita dupla $La_2CoMnO_6$ (LCMO) . . . . .	56
3.3.1	<i>Conclusão</i> . . . . .	64

<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS . . . . .</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>68</b>
	<b>APÊNDICE A – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .</b>	<b>78</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Materiais dielétricos

Os materiais dielétricos há muito tempo têm chamado atenção devido a sua relevância no desenvolvimento das tecnologias no campo da eletrônica e de telecomunicações (Siragam *et al.*, 2022; Di *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2021), onde a frequência é um elemento importante. Para a escolha de um material dielétrico a ser usado em sistemas de micro-ondas, algumas propriedades específicas precisam ser investigadas, dentre elas destacamos a permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ) e a tangente de perdas ( $\tan \delta$ ) ou perda dielétrica.

A constante dielétrica representa uma característica intrínseca dos meios, associada a resposta dos materiais quando submetidos a campos elétricos. A interação entre os campos e matéria tende a produzir o que conhecemos como polarização, que pode ser classificada como induzida ou permanente, dos momentos de dipolo atômicos ou moleculares da amostra sob a ação de tais campos.

Existem três mecanismos principais de polarização elétrica: eletrônica, sendo o deslocamento das nuvens eletrônicas em relação aos núcleos atômicos positivos; iônica, onde os íons são deslocados uns em relação a outros pelo campo elétrico; e orientacional, onde ocorre a reorientação dos momentos de dipolo permanentes (Kao, 2004). Como resposta a essa polarização, os dipolos geram um campo superposto ao campo elétrico aplicado, revelando a permissividade, ou o comportamento dielétrico, do material ( $\epsilon$ ). Quando se está estudando materiais, é comum o uso do termo constante dielétrica relativa, a qual é definida por  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ , sendo  $\epsilon_0$  a permissividade do vácuo.

Para circuitos convencionais,  $\epsilon_r$  está relacionado a capacidade de armazenamento de energia. No entanto, ao lidar com a miniaturização do circuito, a constante dielétrica relativa desempenha outro papel importante. O comprimento de onda ( $\lambda$ ), na escala de micro-ondas, em um meio dielétrico é inversamente proporcional a  $\sqrt{\epsilon_r}$ , conforme mostra a equação (Sebastian *et al.*, 2015):

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}}. \quad (1.1)$$

Onde  $\lambda_d$  e  $\lambda_0$  representam o comprimento de onda no meio dielétrico e no vácuo, respectivamente. O tamanho da amostra dielétrica deve ser um múltiplo inteiro de meio comprimento de onda para haver ressonância no modo fundamental (Kajfez; Guillon, 1998). Logo, se o valor de  $\epsilon_r$  for

consideravelmente alto, é possível diminuir o comprimento de onda e, assim, permitir que as dimensões físicas, de dispositivos que operam nessa faixa de comprimento como ressonadores, guias de onda, capacitores entre outros, sejam reduzidas.

Para a tecnologia de telecomunicações 4G e 5G, as cerâmicas que apresentam uma permissividade relativa média ( $20 < \epsilon_r < 50$ ) são principalmente utilizadas em ressonadores e filtros nas redes de telefonia móvel (Sebastian *et al.*, 2015; Reaney; Iddles, 2006). Com a expansão do 5G, a tecnologia de ondas milimétricas está ganhando destaque, nesse caso, valores de  $\epsilon_r$  menores são necessários, bem como baixas perdas dielétricas (ou alto fator de qualidade ( $Q$ ) quando avaliado em certa frequência ( $f$ ),  $Q \times f > 100.000$  GHz) (Wang *et al.*, 2021).  $Q$  representa o recíproco da perda dielétrica, a qual indica a dissipação de energia no dielétrico e a magnitude dessa perda aponta para certas características dos mecanismos de polarização.

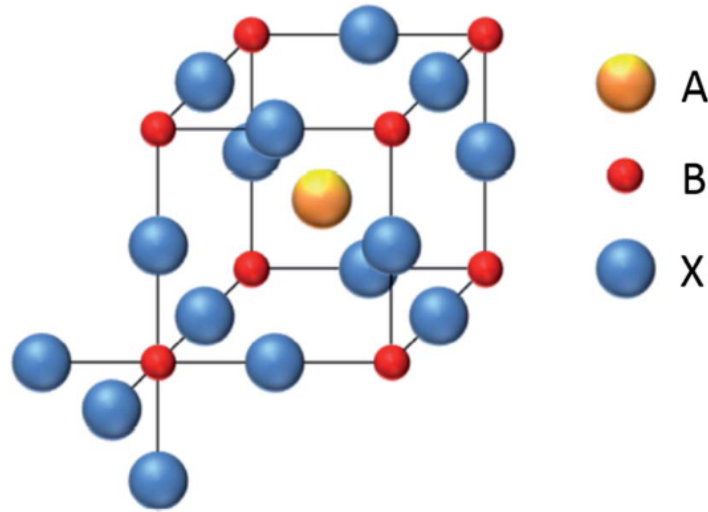
A  $\tan \delta$  depende de propriedades extrínsecas do material associadas a imperfeições na rede cristalina (as principais são impurezas, defeitos, limites de grão e porosidade); também há influência de propriedades intrínsecas, as quais estão relacionadas a estrutura cristalina e podem ser descritas pela interação dos fônons com o campo elétrico aplicado. Portanto, a perda dielétrica pode funcionar como um indicador promissor para comportamentos específicos da composição dielétrica (Wang *et al.*, 2021; Poplavko *et al.*, 2015; Gurevich; Tagantsev, 1991).

## 1.2 Perovskitas

Diversos ressonadores dielétricos são feitos a partir de óxidos baseados na estrutura perovskita (Leng *et al.*, 2020). Na Figura 1, é possível observar a representação estrutural típica de uma perovskita ideal, a qual se cristaliza formando uma rede cúbica primitiva simples pertencente ao grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . É muito comum definir a fórmula química das perovskitas como  $ABX_3$ , onde A e B representam os cátions, com valência  $2+$  e  $4+$  respectivamente (em alguns casos suas valências são iguais a  $3+$ ), e X representa o ânion (valência  $2-$ ) que está ligado a ambos. Vale salientar também que A e B podem ser compostos por cátions mistos de diferentes valências.

As estruturas desses materiais são comumente constituídas por octaedros e tais configurações são formadas, no geral, pelos íons  $X^{2-}$  posicionados nos vértices e com o íon  $B^{4+}$ , no centro, conforme mostrado na Figura 1. Para o íon  $A^{2+}$ , o qual é maior em relação aos outros, está coordenado com no máximo 12 vizinhos mais próximos de  $X^{2-}$ . Essa coordenação é estável se os tamanhos de  $A^{2+}$ ,  $B^{4+}$  e  $X^{2-}$  variam sob a limitação do fator de tolerância ( $t$ ) de

Figura 1 – A estrutura cúbica ideal  $Pm\bar{3}m$  de uma perovskita  $ABX_3$ .



Fonte: Kubicek *et al.* (2017).

Goldschmidt (Liu; Yang, 2017) descrito na equação:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}. \quad (1.2)$$

Onde  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_X$  representam os raios iônicos de A, B e X. É por meio desse fator de tolerância que se estima o grau de distorção. Para uma perovskita ideal, onde os cátions e ânions estão acomodados sem gerar tensões ou distorções na estrutura, teremos  $t = 1$ , no entanto, se  $t$  desviar para valores menores ou maiores que 1, isso indica uma maior tendência para distorções estruturais na rede. Tais distorções podem reduzir o grau da simetria de cúbica para ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclinica ou triclinica, sendo as duas primeiras mais comuns para perovskitas (Kubicek *et al.*, 2017). Como exemplo, o composto  $GdFeO_3$  possui  $t = 0,86$  (Ruffo *et al.*, 2020), e a sua estrutura determinada é ortorrômbica.

### 1.2.1 Ortoferritas de terras-raras

Os óxidos de perovskitas que apresentam na sua composição terra-rara (Re) e ferro (Fe), os quais possuem a fórmula  $ReFeO_3$ , são conhecidos como ortoferritas de terras-raras. As cerâmicas desses materiais, nas últimas décadas, têm chamado a atenção dos pesquisadores devido às suas propriedades úteis em diferentes aplicações (Ghayour *et al.*, 2016; Chanda *et al.*, 2013) como células de combustível de óxido sólido (Minh, 1993), sensores (Ho *et al.*, 2011), catalisadores ambientais (Niu *et al.*, 2005) para materiais magnéticos (Kimel *et al.*, 2004). Além disso, mediante suas propriedades dielétricas, esses materiais podem ser utilizados em dispositivos eletrônicos como capacitores, memórias e ressonadores (Kutnjak *et al.*, 2006; Shi *et*

*al.*, 2011).

Entre as ortoferritas de terras-raras, podemos encontrar exemplos típicos de materiais que apresentam mais de um ordenamento ferroico (ferromagnético, ferroelétrico ou ferroelástico) na mesma fase, ou seja, permitem uma coexistência entre as suas propriedades elétricas, magnéticas ou mecânicas. A respeito das características magnéticas, para os  $\text{ReFeO}_3$  são observadas três interações magnéticas entre os cátions:  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Re}^{3+} - \text{Re}^{3+}$ , resultando em algumas transições magnéticas, do tipo paramagnético para um ordenamento antiferromagnético dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$ , transição de reorientação de spin dos íons de ferro e ordenamento magnético dos íons de terras-raras (White, 1969; Treves, 1962).

Para os diversos compostos da família dos  $\text{ReFeO}_3$ , podemos destacar o  $\text{GdFeO}_3$  (ortoferrita de gadolínio) devido as suas propriedades físicas e aplicabilidades emblemáticas. Considerado um protótipo de óxidos de perovskitas com distorções ortorrômbicas, o  $\text{GdFeO}_3$  pertence ao grupo espacial  $Pbnm$  (número ITA #62 ou  $D_{2h}^{16}$ ) contendo pseudocubos, onde os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  estão posicionados nos vértices e no centro desses pseudocubos, respectivamente. Através do trabalho de Tokunaga *et al.* (Tokunaga *et al.*, 2009) identificou-se que o  $\text{GdFeO}_3$  é um material multiferroico que possui um ordenamento antiferromagnético (AFM) para os spins do Fe, onde a cima de 660 K perdem sua ordem magnética (temperatura de Neel), e um ferromagnetismo líquido fraco devido a interação de Dzyaloshinskii–Moriya. Além disso, também se observou uma polarização ferroelétrica fraca ( $\sim 0,12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) devido à interação de troca entre os spins do Gd e Fe, porém identificadas somente em baixas temperaturas.

Recentemente, por meio do trabalho de Shu-Jui Chang *et al.* (Chang *et al.*, 2019), ao substituir Fe por Ni, observaram ser possível controlar um estado multiferroico, ferroelétrico (FE) e antiferromagnético, próximo à temperatura ambiente no  $\text{GdFeO}_3$ . O dopante Ni desempenha um papel no mínimo interessante na multiferroicidade do  $\text{GdFeO}_3$ , pois, ao avaliar os espectros de absorção de raios X em função da polaridade (-1 e +1 V) eles observaram que o efeito de transferência de carga induzido pela voltagem leva a uma mudança no raio dos íons  $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{3+}$ , o que tende a distorcer ou rotacionar os octaedros  $\text{BO}_6$ , e por consequência influência na polarização ferroelétrica. Alguns estudos nas ortoferritas de terras-raras têm mostrado que substituições feitas no sítio B, da estrutura de perovskita  $\text{ABX}_3$ , por metais de transição, produzem propriedades físicas e aplicações interessantes, como transição de fase por reorientação do spin, efeitos magnetocalóricos, ordenamentos ferromagnéticos de longo alcance (Bashir *et al.*, 2012; Su *et al.*, 2019; Vandana; Rudramadevi, 2020), indicando assim o seu uso para o projeto de

dispositivos de armazenamento de dados, sensores e aplicações em dispositivos de micro-ondas de alta frequência.

No caso específico do  $\text{GdFeO}_3$ , a dopagem com Ni revelou ter uma influência substancial nas propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas, como mostram os resultados de Bashir *et al.* (Bashir *et al.*, 2012) e Kaur *et al.* (Kaur *et al.*, 2014). A introdução do átomo de Ni no sítio B, além de reduzir o volume, também revela uma forte correlação entre a frequência (75kHz - 5MHz), as propriedades dielétricas e a concentração do dopante nas amostras. A causa da melhoria de propriedades, como a constante dielétrica e a tangente de perda, se deve aos íons  $\text{Ni}^{3+}$  aumentarem a concentração dos portadores (Kaur *et al.*, 2014).

### 1.3 Perovskitas duplas

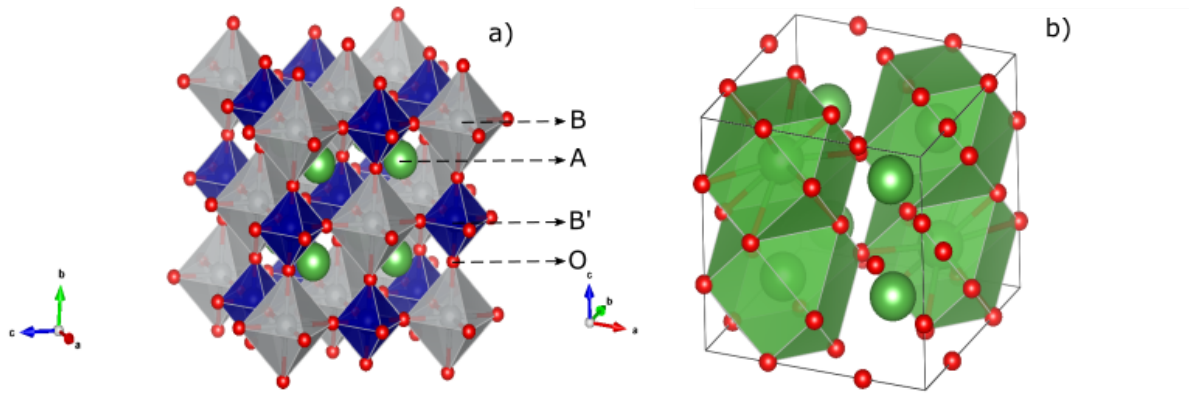
Um outro aspecto interessante das perovskitas é que elas podem apresentar uma maior complexidade com a introdução de mais um cation ( $\text{B}'$ ) no sítio B, originando, assim, a família das perovskitas complexas duplas, as quais são conhecidas, mais comumente, pela fórmula química  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , onde A, B e  $\text{B}'$  representam elementos diferentes. Em relação aos íons na sua composição, dependendo da valência do cátion A, isso permite uma ampla variedade de estados de oxidação para os cátions B e  $\text{B}'$ . Como é necessário haver um equilíbrio entre os cátions e ânions para a formação da fase de perovskita, no caso do íon  $\text{A}^{2+}$  o estado de oxidação no sítio B pode variar de 1 até 7 ( $\text{B}^{4+}/\text{B}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}/\text{B}^{5+}$ ,  $\text{B}^{2+}/\text{B}^{7+}$  e  $\text{B}^{1+}/\text{B}^{7+}$ ). Para o cátion  $\text{A}^{3+}$  haverá três estados de oxidação do sítio B ( $\text{B}^{3+}/\text{B}^{3+}$ ,  $\text{B}^{2+}/\text{B}^{4+}$  e  $\text{B}^{+}/\text{B}^{5+}$ ). No último caso, para  $\text{A}^{+}$  os estados de oxidação serão  $\text{B}^{5+}/\text{B}^{5+}$ ,  $\text{B}^{4+}/\text{B}^{6+}$  e  $\text{B}^{3+}/\text{B}^{7+}$  (Afroze *et al.*, 2019).

A respeito da estrutura cristalina das perovskitas duplas, assim como uma perovskita ideal, elas também apresentaram um número de coordenação igual a 6 para os cátions do sítio-B, formando os octaedros ( $\text{BO}_6$  e  $\text{B}'\text{O}_6$ ), e para os cátions do sítio-A, um número de coordenação igual a 12, representando os dodecaedros ( $\text{AO}_{12}$ ). Pela Figura 2 a seguir, é possível compreender a configuração dessas estruturas para a composição cristalina dos materiais.

Semelhante às perovskitas tratadas anteriormente, a estabilidade estrutural das perovskitas duplas para diferentes composições de A e B/B' também pode ser avaliada por meio do fator de tolerância de Goldschmidt. A Equação 1.2, neste caso, é modificada, assumindo a seguinte forma:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}([r_B + r_{B'}]/2 + r_X)}. \quad (1.3)$$

Figura 2 – Estrutura de uma perovskita dupla: a) Octaedros  $BO_6$ ,  $B'O_6$  e b) Dodecaedros  $AO_{12}$ .

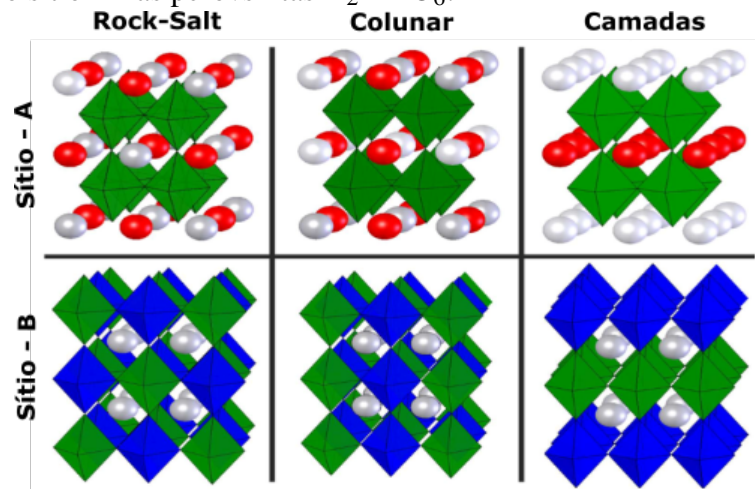


Fonte: Elaborada pelo autor

Onde, além dos raios iônicos  $r_A$ ,  $r_B$  e  $r_X$ , também deve-se atribuir ao cálculo a relação de  $r_{B'}$  para os íons  $B'$ . Vale apontar que, diferente das perovskitas  $ABX_3$ , as quais possuem uma classificação bem definida para os valores  $t$  maiores, menores e iguais a 1, as perovskitas duplas, em certos casos, podem apresentar grandes diferenças estruturais mesmo para fatores de tolerância similares (Li *et al.*, 2020). Por exemplo, para o  $Ba_2YrO_6$  com uma estrutura cúbica,  $t$  é 0,9789; no entanto, para  $Sr_2ZnWO_6$ ,  $t$  é 0,9792, com uma estrutura tetragonal (Dey *et al.*, 2016) (Khalyavin *et al.*, 2004). Pode acontecer também de as perovskitas duplas apresentarem uma estrutura cúbica quando  $t > 1$ . Nesse caso,  $Ba_2MgWO_6$  e  $Ba_2ZnWO_6$ , com  $t$  igual 1,0380 e 1,0351, respectivamente, formam uma estrutura cúbica ideal (Bugaris *et al.*, 2011). Essas diferenças a respeito do fator de tolerância podem ser causadas mediante a configuração dos diferentes elementos nos sítios A e B/B' (Li *et al.*, 2020).

Outra característica estrutural interessante são os padrões de ordenamento que podem se formar para os sítios A ou B/B'. Existem três tipos de ordenamentos: *rock salt*, colunar e em camadas (King; Woodward, 2010; Afroze *et al.*, 2019; Maiti *et al.*, 2019). No primeiro caso, ele recebe esse nome porque o padrão dos cátions B e B' (ou A e A' para a composição  $AA'B_2O_6$ ) é equivalente às posições dos cátions e ânions em uma estrutura do tipo *rock salt*. Nesse tipo de arranjo, os octaedros  $BO_6$  e  $B'O_6$  estão isolados. Para o padrão colunar, os octaedros de B e B' estão posicionados formando colunas contendo apenas  $BO_6$  ou  $B'O_6$ . E no último caso a estrutura é composta por camadas formadas somente por  $BO_6$  ou  $B'O_6$ . Esses três tipos de arranjos também podem ser observados para os cátions do sítio A, quando a amostra for do tipo  $AA'B_2O_6$  (King; Woodward, 2010). A Figura 3 (Nikonov *et al.*, 2018) nos apresenta todos esses padrões de ordenamento para os casos do sítio A e B.

Figura 3 – Esquema de configuração dos cátions em perovskitas duplas. Da esquerda para a direita os ordenamentos *rock salt*, colunar e em camadas são mostradas para o sítio A em  $AA'B_2O_6$  e para o sítio B nas perovskitas  $A_2BB'O_6$ .



Fonte: Nikonov *et al.* (2018).

### 1.3.1 Perovskitas duplas e propriedades dielétricas

As perovskitas duplas do tipo  $A_2BB'O_6$  têm atraído muita atenção dos pesquisadores devido às ricas propriedades estruturais e físicas, como transições de fase induzidas por temperatura e pressão, ferroeletricidade, piezoeletricidade, supercondutividade, conversão fotovoltaica e propriedades magnéticas (Gateshki *et al.*, 2007; Manoun *et al.*, 2008; Manoun *et al.*, 2012; Lei *et al.*, 2021). Entre os diferentes tipos de perovskitas duplas, as manganitas de terras-raras com estruturas de perovskita dupla ( $Re_2MeMnO_6$ , com  $Me = Ni, Co$ ) têm sido intensivamente investigadas devido a certos aspectos físicos diferenciados. No caso, esses aspectos estão relacionados com magnetismo (Dass; Goodenough, 2003), eletricidade (Lin *et al.*, 2009), magnetoeletricidade (Choudhury *et al.*, 2012), magnetorresistência (Mahato *et al.*, 2010) e multiferroicidade (Kumar *et al.*, 2010). Vale destacar também o efeito magneto-dielétrico observado por Rogado *et al.* (Rogado *et al.*, 2005) próximo à temperatura ambiente para a amostra de  $La_2NiMnO_6$ , o que serviu para aumentar ainda mais o interesse por esses materiais.

O estudo das propriedades dielétricas das manganitas tem se mostrado importante, como é possível ver nos trabalhos de Paiva *et al.* (Paiva *et al.*, 2016) e Yang *et al.* (Yang *et al.*, 2020) devido à aplicabilidade em dispositivos eletrônicos. Essa importância se deve, principalmente, ao fato de tais materiais apresentarem uma constante dielétrica apropriada, baixa perda dielétrica, coeficiente de temperatura de frequência ressonante ajustável e baixo custo.

Para compostos do tipo  $Re_2MeMnO_6$  ( $Me = Ni, Co$ ) o ordenamento dos cátions no sítio B desempenham um papel importante no comportamento magnético e dielétrico desses

materiais. Esse controle que o ordenamento estrutural possui sobre as propriedades magnéticas surge do fato da fase ferromagnética nesses compostos ser governada por processos de supertroca entre os cátions  $\text{Me}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ , e que são mais favorecidos quando a ligação Me-O-Mn está com uma orientação de  $180^\circ$  (Truong *et al.*, 2007; Truong *et al.*, 2009). Quanto às propriedades dielétricas, a fase ordenada do  $\text{Re}_2\text{MeMnO}_6$  apresenta camadas alternadas de  $\text{Me}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$  o que eleva a polarização local e, conseqüentemente, aumenta a constante dielétrica. A partir do momento em que o campo magnético (externo ou provocado por um ordenamento magnético espontâneo) induz alguma mudança na permissividade dielétrica do material, temos o efeito magneto-dielétrico. E para as manganitas com estrutura de perovskitas duplas, esse efeito pode ser atribuído ao acoplamento entre o spin e a rede (Rogado *et al.*, 2005; Singh *et al.*, 2007) ou devido a comportamento isolante em transições magnéticas (Dass; Goodenough, 2003).

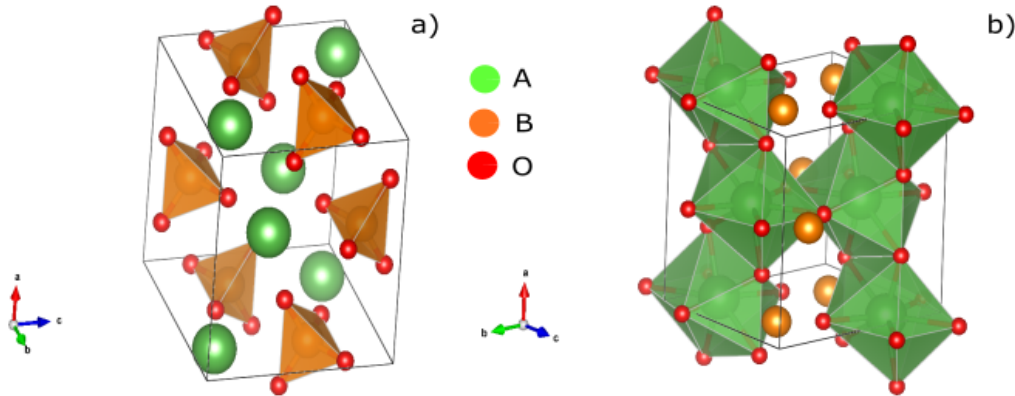
#### 1.4 Óxidos $\text{ABO}_4$

As cerâmicas dielétricas baseadas na estrutura perovskita, como discutido na seção anterior, são materiais amplamente explorados e estudados até hoje. Porém, além delas, alguns óxidos com uma estrutura do tipo  $\text{ABX}_4$ , como a scheelita ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{BiVO}_4$ ) (Choi *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 2012), a fergusonita ( $\text{LaNbO}_4$ ,  $\text{NdNb}_4$ ) (Kim *et al.*, 2006), a volframita ( $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{MgWO}_4$ ) (Yoon *et al.*, 2006), zircônio ( $\text{CeVO}_4$ ) (Wang *et al.*, 2015) entre outros, têm se destacado em relação às suas propriedades dielétricas: baixa permissividade (8-30) e um alto  $Q \times f$  (30000 GHz — 70000 GHz) (Li *et al.*, 2017).

A Figura 4 (Cheng *et al.*, 2015) apresenta a configuração estrutural típica de um óxido  $\text{ABO}_4$  do tipo zircônio, que, ao se cristalizar, forma uma rede tetragonal do grupo espacial  $I4_1/amd$ . Essa fase consiste em uma cadeia alternada de tetraedros  $\text{BO}_4$  e dodecaedros  $\text{AO}_8$  com bordas compartilhadas que se estendem ao longo do eixo a. Para esse tipo de material, A e B representam os cátions com valência 3+ e 5+, respectivamente, enquanto O representa o ânion de valência 2-. Um subconjunto da família de compostos do tipo  $\text{ABO}_4$  que se verificam essas características são conhecidos por ortovanadatos ou ortovanadatos de terras-raras ( $\text{ReVO}_4$ ).



Figura 4 – Diagrama esquemático da composição estrutural do tipo zircônio  $ABO_4$ : a) tetraedros  $BO_4$  e b) dodecaedros  $AO_8$ .



Fonte: Cheng *et al.* (2015).

#### 1.4.1 Ortovanadatos de terras-raras

Os compostos do tipo  $ReVO_4$  têm sido sistematicamente estudados devido ao grande número de aplicações de suas propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas. Os ortovanadatos são materiais com potencial para aplicação em campos como catodoluminescência, termofósforos, polarizadores ópticos, cintiladores, baterias de íon de lítio, birrefringência, telecomunicação sem fio e materiais de armazenamento de resíduos nucleares (Panchal *et al.*, 2011; Shafi *et al.*, 2009; Dai *et al.*, 2023; Miyazawa, 2003).

Em relação às propriedades dielétricas, várias cerâmicas do tipo  $ReVO_4$  se apresentam como promissoras devido à sua baixa temperatura de sinterização e desempenho favorável. Como exemplo podemos citar o  $LaVO_4$  com uma estrutura monoclinica tipo monazita e o  $CeVO_4$  caracterizado pela estrutura tetragonal tipo zircônio, os quais apresentam fator de qualidade de 49,2 GHz, 48,2 GHz e constante dielétrica de 14,2 e 12,3, respectivamente (Wang *et al.*, 2015). Além desses materiais, os trabalhos recentes de Cheng *et al.* (Chen *et al.*, 2020) e Li *et al.* (Li *et al.*, 2017) sobre amostras de  $ReVO_4$  ( $Re = Nd, Sm, Er$  e  $Y$ ), do tipo zircônio tetragonal, têm revelado propriedades dielétricas promissoras com altos  $Q \times f$  e  $\epsilon_r$  reduzidos. Outro fator importante observado é a baixa temperatura de sinterização em relação a outros  $ABO_4$ , pois, para a aplicação como dispositivo microeletrônico cerâmico, é necessário também esse nível de temperatura, o qual permite a co-queimada desses materiais com eletrodos metálicos adequados.

Os estudos realizados por Zhou *et al.* têm demonstrado, (Zhou *et al.*, 2014; Guo *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2015), que substituições realizadas no cátion  $Re^{3+}$  geram diluições da polarizabilidade média, o que diminuiria a permissividade relativa sem que ocorra uma transição de fase estrutural. Outro mecanismo que pode influenciar no resultado de  $\epsilon_r$  é conhecido como

*rattling effect*, o qual consiste no fato onde, à medida que o íon diminui, o cátion central da estrutura se torna mais livre, resultando em uma maior polarizabilidade e, conseqüentemente, um  $\epsilon_r$  maior. Por tanto, a substituição do  $\text{Re}^{3+}$  por outro de raio iônico menor pode provocar o *rattling effect* no sítio A do  $\text{ReVO}_4$  (Dai *et al.*, 2023).

A técnica de espectroscopia no infravermelho é muito útil para se investigar o comportamento dielétrico de materiais isolantes ou de alto *gap*, discernindo entre as respostas dielétricas extrínsecas e intrínsecas. A resposta dielétrica identificada pode ser associada aos fônons e as polarizações eletrônicas, visto que a radiação infravermelha está numa faixa de frequência muito alta ( $10^{11}$ – $10^{14}$  Hz), o que a caracteriza como puramente intrínseca. Além disso, investigações sobre as características dos fônons polares e o quanto contribuem para a propriedade dielétrica intrínseca são de grande interesse, uma vez que são resultados fundamentais e relevantes para a aplicação destes materiais como capacitores, osciladores, filtros e ressonadores (Azevedo *et al.*, 2021; Ctibor *et al.*, 2015).

## 1.5 Escopo

Neste trabalho, investigamos as propriedades de certos materiais pertencentes a três diferentes grupos  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0,1$  e  $0,2$ ),  $\text{ReVO}_4$  ( $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Tm}$  e  $\text{Yb}$ ) e  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ . No capítulo da metodologia é realizada uma descrição das técnicas utilizadas para estudar cada um desses compostos. Em relação à composição e à formação estrutural das ortoferritas dopadas com Ni, e dos ortovanadatos utilizamos a difração de raios X de pó. Para se avaliar certos comportamentos magnéticos como a magnetização, os campos coercitivos e a magnetização remanescente, foram realizadas medidas de magnetometria nas amostras de  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ . O estudo das propriedades dielétricas intrínsecas desses compostos foi feito por meio da reflexão especular no infravermelho em temperatura ambiente, juntamente com o modelo de quatro parâmetros de Gervais e Piriou. Porém, em relação ao caso da manganita com estrutura de perovskita dupla, foram empregadas medidas de reflectância no infravermelho em baixas temperaturas, a fim de observar como a transição magnética influencia o comportamento dielétrico intrínseco desse material.

Nas seções que compõem o capítulo dos resultados é desenvolvida a discussão dos dados obtidos pelas técnicas abordadas no capítulo anterior, onde são apresentados os difratogramas e os espectros, com seus respectivos ajustes, as tabelas contendo os parâmetros de dispersão usados para calcular permissividade dielétrica intrínseca, bem como o comportamento

de tais parâmetros em diferentes regimes.

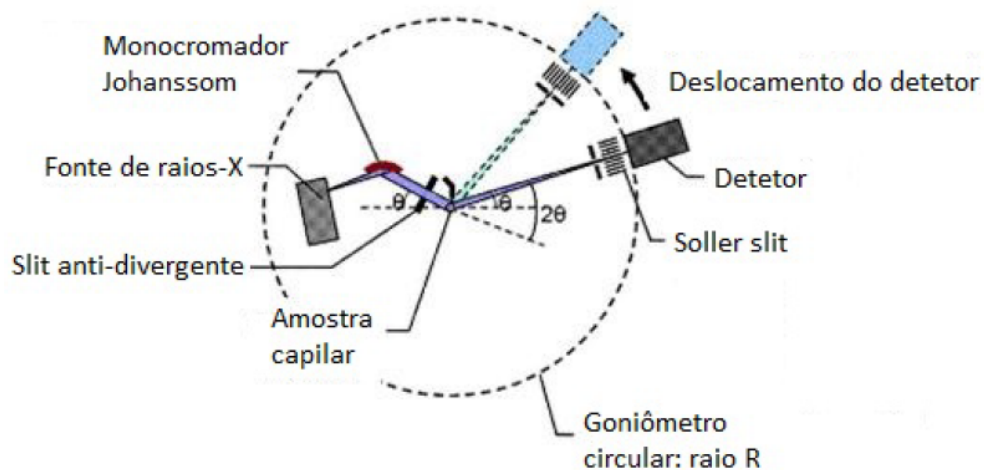
No último capítulo são trazidas as conclusões possíveis do que foi observado no estudo das amostras selecionadas, apresentando também uma perspectiva para futuros trabalhos e publicações.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Difração de raios X

Para a caracterização das estruturas das ortoferritas de terras-raras dopadas com níquel foram realizadas medidas de difração de raios X em pó (DRXP) utilizando o equipamento *Bruker D8 Advance* com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  de 40 kV e 40 mA com o ângulo variando de  $10^\circ$  a  $100^\circ$ , onde se executava um passo de  $0,02^\circ$  a cada 0,3 s. Na Figura 5 temos uma representação do sistema utilizado. A partir dos resultados obtidos é feita uma comparação com os bancos de dados de estrutura de cristal inorgânico (ICSD), *Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ)*, *National Institute of Standards and Technology (NIST)* e com os dados de DRXP na literatura. O refinamento dos resultados foi calculado utilizando o software GSAS onde se aplicou o perfil Rietveld para análise (Toby, 2001).

Figura 5 – Representação esquemática do sistema de operação para difração de raios X.



Fonte: Elaborada pelo autor.

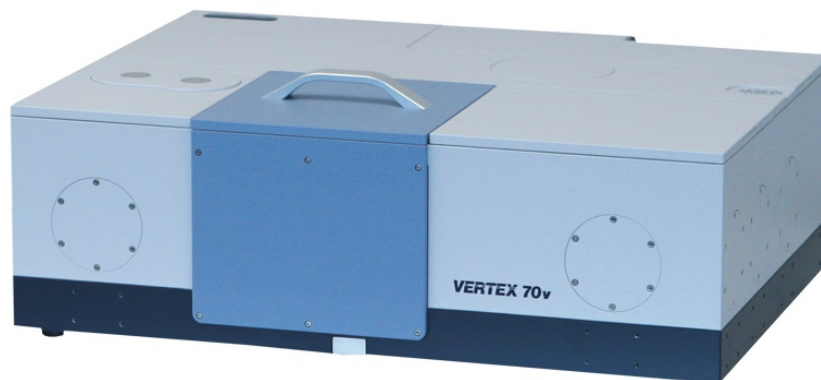
Os dados de difração de raios X (DRX) das amostras  $\text{ReVO}_4$  ( $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Tm} \text{ e } \text{Yb}$ ) foram coletados pelo grupo do professor Dr. Rafael M. Almeida (Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Maranhão) em um difratômetro de raios X Rigaku (modelo Miniflex II) alinhado na geometria de Bragg Brentano ( $\theta:2\theta$ ), com fendas de Soller de  $2,5^\circ$ , fenda de divergência de  $2,5^\circ$  (fixa), fenda anti-espalhamento de  $1,25^\circ$  (fixo), e um monocromador pirolítico de feixe difratado de grafite usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com 30 kV e 15 mA. As medições foram realizadas usando um passo angular de  $0,02^\circ 2\theta$  e tempo de aquisição de 2 s/passos variando uma faixa angular de  $10 - 90^\circ 2\theta$ . De maneira semelhante as ortoferritas, os resultados foram comparados aos bancos de dados de estrutura de cristal

inorgânico citados e com os dados na literatura. Também foi utilizado o perfil de Rietveld para o refinamento dos resultados por meio do software GSAS.

## 2.2 Espectroscopia de refletância em infravermelho

Os espectros de refletância no infravermelho foram determinados através do espectrômetro de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês FTIR) Vertex 70V da marca BRUKER (Figura 6) (Bruker, 2005). Este equipamento se destaca por apresentar um interferômetro do tipo *rock-solid*, que fica permanentemente alinhado, e a vantagem de evacuar a câmara de medidas, impedindo distorções no espectro que podem ser provocadas pelo vapor d'água no ar, o qual absorve na frequência do infravermelho.

Figura 6 – Espectrômetro FTIR VERTEX 70v.



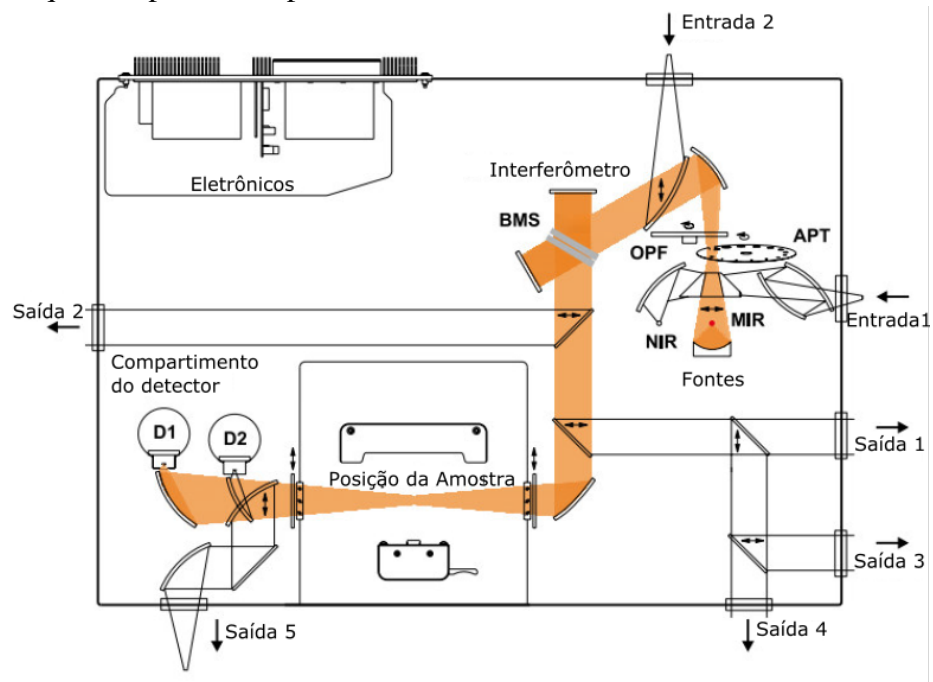
Fonte: Bruker (2005).

Para GFNO as medidas realizadas na região do infravermelho distante (*Far Infrared* (FIR)) foram obtidas por meio de uma lâmpada de mercúrio e para os resultados no infravermelho médio (*Mid Infrared* (MIR)) foi necessário o uso da fonte Globalar. Os detectores utilizados eram piroelétricos DLaTGS, os quais foram configurados com a janela de polietileno para a região do FIR e com a janela de KBr para a região do MIR. Realizamos 256 varreduras (*scans*) tanto na região do MIR quanto na região do FIR, as medidas duraram poucos minutos. A resolução adotada para os espectros das duas regiões foi de  $2\text{ cm}^{-1}$  e tal resolução é possível mediante o interferômetro do equipamneto. O esquema óptico deste espectrômetro é mostrado na Figura 7.

No caso dos  $\text{ReVO}_4$  foi utilizado como fonte a Globalar e um divisor de feixes de amplo intervalo tanto para a região média ( $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ), quanto para a região distante ( $10$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ).

Para as medidas de refletância foi necessário o uso do acessório de amostragem

Figura 7 – Esquema óptico do espectrômetro FTIR VERTEX 70v.



Fonte: Bruker (2005).

FTIR (Figura 8) da BRUKER, o qual é composto por espelhos ajustáveis, formando um caminho óptico, que orienta o feixe para incidir sobre a amostra e direciona o que for refletido para o detector. As medidas de background foram realizadas utilizando um espelho de ouro em um prisma para assim evitar que o excesso de luz refletida interferisse no espectro final, ou seja, o processo serve para informar ao equipamento o máximo permitido de luz que poderia ser refletida.

Figura 8 – Acessório de amostragem FTIR para o VERTEX 70v.



Fonte: Bruker (2005).

Os ajustes dos espectros foram realizados através dos programas OSACS e KKG, onde ambos recorrem ao modelo, citado, de Gervais-Pirou e que será melhor tratado no capítulo posterior. A determinação dos parâmetros iniciais para ajustar a refletividade foi obtida por

meio da análise de Kramers–Kronig dos espectros medidos usando o software KKG. Através do software OSACS esses parâmetros foram ajustados de forma que fosse possível, pelo programa, reproduzir o espectro de refletância e em seguida, por meio das funções dielétricas, obter os espectros referentes a constante dielétrica complexa.

### 2.3 Magnetometria de amostra vibrante

Os gráficos da magnetização ( $M$ ) em relação ao campo magnético aplicado ( $H$ ), que compreendia uma região de -12 até 12 kOe, foram obtidos em temperatura ambiente e em baixas temperaturas (10 K) usando um magnetômetro de amostra vibrante (magnetômetro de amostra vibrante (MAV), adaptado) equipado com um sistema de vácuo (Figura 9). O MAV foi calibrado usando um padrão de referência (paládio) fornecido com o instrumento. Esses dados foram analisados para obter a magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) para as amostras em pó do  $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ). Os resultados de magnetização foram determinados através da colaboração com o grupo do professor Dr. João Maria Soares da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN).

Figura 9 – Magnetômetro de Amostra Vibrante utilizado para determinar as curvas de histerese.



Fonte: UERN.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Propriedades dielétricas intrínsecas da perovskita $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

##### 3.1.1 Síntese dos materiais

Amostras policristalinas de  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ) ou GFNO foram sintetizadas pelo Grupo de Materiais Avançados professor Dr. Diego A. B. Barbosa (Universidade Federal do Maranhão) em atmosfera ambiente, através da reação de estado sólido. Os óxidos utilizados como reagentes foram  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  de alta pureza (Sigma-Aldrich, 99,99%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, 99,9%) e NiO (Sigma-Aldrich, 99,9%). Antes de misturar os reagentes, o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  foi aquecido a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h para eliminar a umidade e os carbonatos a fim de atingir a estequiometria correta do reagente. Assim, os reagentes de partida em proporções estequiométricas foram misturados e moídos em almofariz de ágata e pilão com acetona até obter uma composição homogênea. A mistura homogênea foi moída e em seguida colocada em cadinhos de alumina, onde foi aquecida por 24 horas com intervalos de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  entre  $800$  e  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

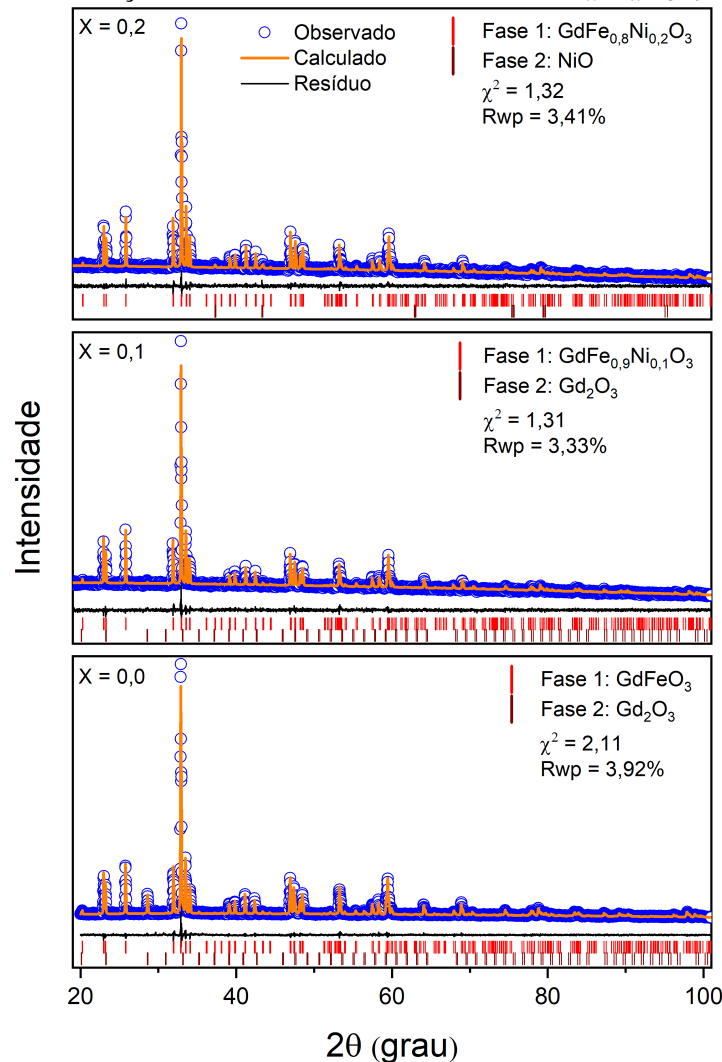
##### 3.1.2 Difração de raios X de pó

A Figura 10 mostra o padrão de difração de raios X em pó (DRXP) obtido para as amostras policristalinas sintetizadas de  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ). Os picos de difração são estreitos e agudos, evidenciando o alto caráter cristalino (estrutura cristalina bem ordenada, com baixa presença de defeitos ou tensões internas) das amostras preparadas. Os dados de DRXP foram analisados utilizando o software GSAS (Larson; Dreele, 1994) e as reflexões observadas para todas as amostras policristalinas foram indexadas conforme a estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pbnm (No. 62;  $Z = 4$ ), similar aos compostos de ortoferritas de terras-raras ( $\text{ReFeO}_3$ ) (Geller; Wood, 1956). Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária obtidos a partir dos refinamentos de Rietveld estão dispostos na Tabela 1. A amostra não dopada e o composto com  $x = 0,2$  apresentaram picos de difração adicionais correspondentes à fase secundária do óxido de gadolínio  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $\sim 4,72\%$ ) e óxido de níquel NiO ( $\sim 2,86\%$ ), respectivamente.

Como o composto  $\text{GdFeO}_3$  sofre uma substituição química dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,64\text{ \AA}$ ) por íons menores de  $\text{Ni}^{3+}$  ( $0,56\text{ \AA}$ ), observa-se certo aumento da pressão química através



Figura 10 – Padrão de difração de raios X das amostras  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

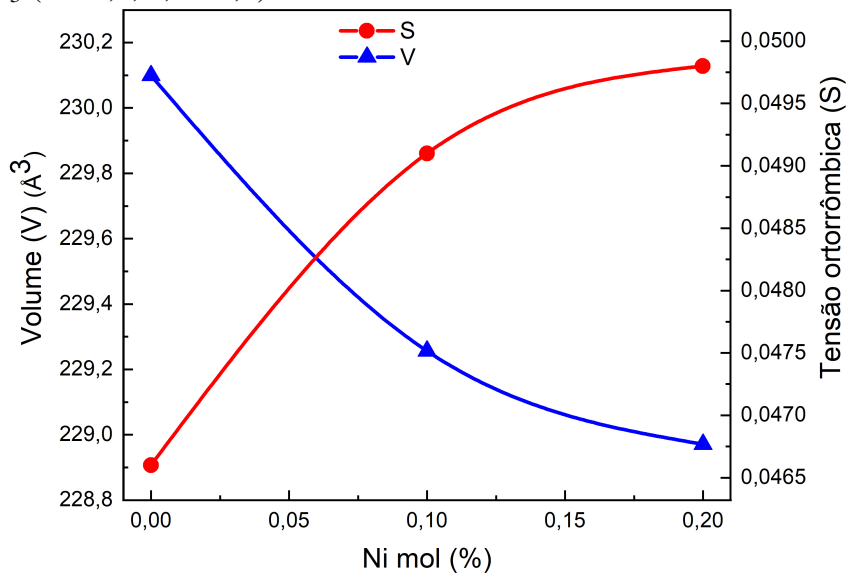
da deformação da rede, que pode ser avaliada pela expressão para a deformação ortorrômbica (Tensão)  $S = 2.(b - a)/(b + a)$ , onde  $a$  e  $b$  são as constantes da rede (Jamil *et al.*, 2018). A Figura 11 apresenta um aumento consistente da tensão combinado com uma redução no volume da célula à medida que a quantidade de Ni aumenta. A deformação crescente corrobora com as distorções estruturais dos octaedros de  $\text{Fe/NiO}_6$ , e essas forças internas, assim como, as distorções da rede são responsáveis por modificarem de maneira significativa as propriedades desses materiais (Goldschmidt, 1926). Além disso, observa-se um leve aumento no fator de tolerância de Goldschmidt ( $t$ ) (Goldschmidt, 1926) com a substituição do Ni (ver Tabela 1), o qual é um parâmetro usado para avaliar o grau de distorção da estrutura perovskita em relação à estrutura cúbica ideal, bem como a estabilidade das estruturas cristalinas.

Tabela 1 – Parâmetros de rede, volume da célula unitária, tensão e fator de tolerância para as composições  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ).

x	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Volume(Å <sup>3</sup> )	Tensão (S)	Tolerância (t)
0,0	5,3512(5)	5,6064(5)	7,6697(7)	230,099(4)	0,0466	0,849
0,1	5,3421(10)	5,6110(10)	7,6484(14)	229,256(9)	0,0491	0,850
0,2	5,3391(9)	5,6116(9)	7,6423(23)	228,971(9)	0,0498	0,851

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 11 – Volume da célula unitária (azul) e tensão ortorrômbica (vermelho) das amostras  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1.3 Medidas Magnéticas

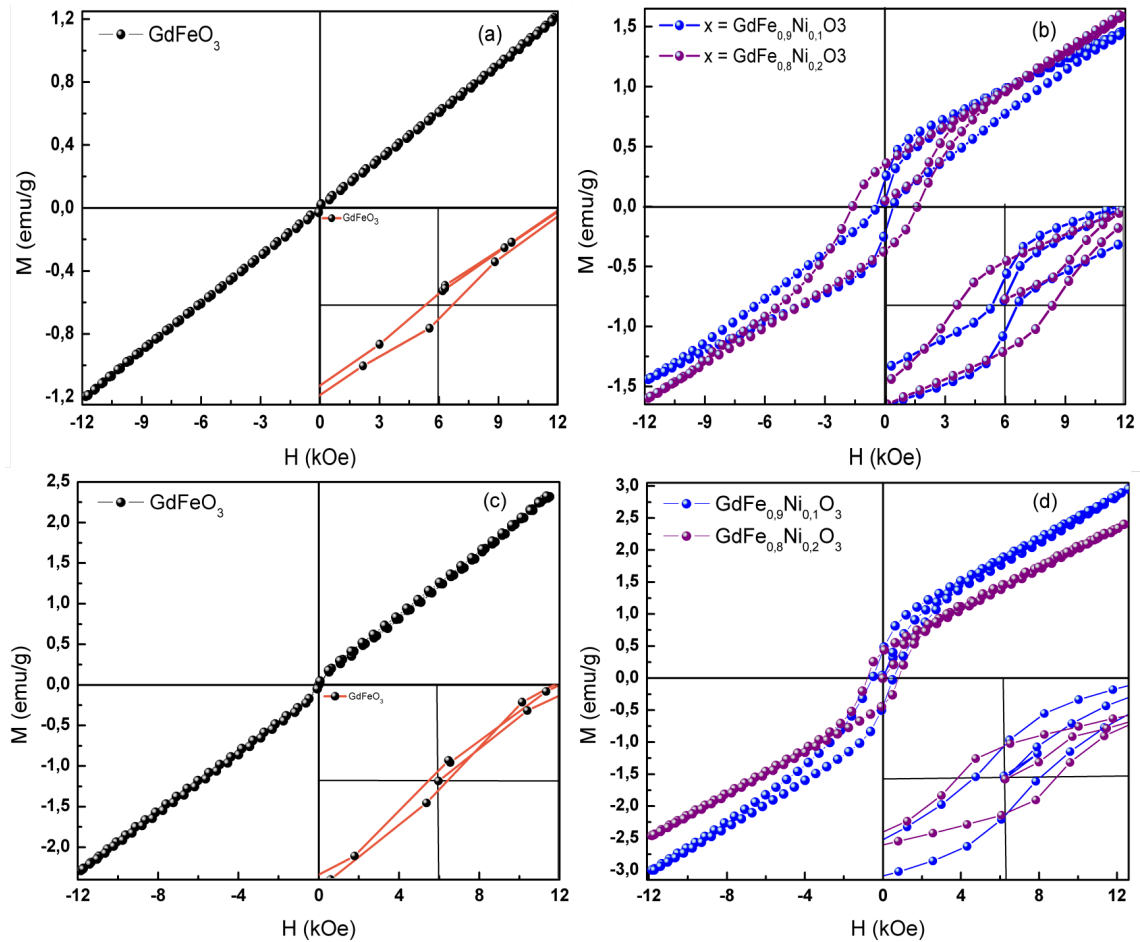
As ortoferritas são bem conhecidas por apresentarem uma ordenação antiferromagnética (AF) à temperatura ambiente. No entanto, um magnetismo líquido fraco pode ser observado devido à baixa simetria da célula unitária magnética, permitindo uma estrutura de spin inclinado na sub-rede de Fe estabelecida por interações de supertroca (Dzyaloshinsky, 1958; Mathur *et al.*, 2002). Essa ordenação magnética delicada é sensível ao ângulo de ligação Fe-O-Fe, à hibridização do metal de transição com íons de oxigênio, e temperaturas de Néel mais altas são observadas à medida que o tamanho do cátion  $\text{Re}^{3+}$  aumenta (de 620 a 740 K)(Eibschütz *et al.*,

1967; Wang *et al.*, 2019).

As Figuras 12 (a-b) e (c-d) nos apresentam os loops de histerese magnética (M(H)) das amostras de  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0,2$ ) à temperatura ambiente e a 10 K, respectivamente. Não foi observada saturação da magnetização para nenhum dos compostos, mesmo com a aplicação do campo magnético total. As curvas M(H) são bastante simétricas e apresentam uma tendência de aumento linear, semelhante a um sistema paramagnético. No entanto, devido ao comportamento antiferromagnético de spin inclinado (*spin-canted*), pode-se observar uma clara coercividade e magnetização remanescente nas amostras com  $x = 0,1$  e  $0,2$ .

A partir das Figuras 12 (a-d), é demonstrado como a substituição do Ni afeta as propriedades magnéticas dos materiais. Os valores obtidos para o campo coercitivo, magnetização remanescente e magnetização a 300 K e 10 K para cada composto estão listados na Tabela 2. Essas mudanças podem ser impulsionadas por vários fatores, como características estruturais (ângulos e ligações) que produzem diferenças na hibridização dos orbitais do íon de metal de transição e do íon  $\text{O}^{2-}$ , pressão química devido à introdução de íons de menor raio iônico e nova interação magnética  $\text{Ni}^{+3}-\text{O}-\text{Ni}^{+3}$  ou  $\text{Fe}^{+3}-\text{O}-\text{Ni}^{+3}$  (Vandana; Rudramadevi, 2020; Kaur *et al.*, 2014; Shah; Kotnala, 2012; Kaur *et al.*, 2016). Relações semelhantes entre o campo coercitivo e a dopagem foram relatadas por outros pesquisadores para ortoferritas dopadas como  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,1, 0,2$  e  $0,3$ ) e  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  (Bouziane *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2014). Pela Tabela 2 demonstra-se também que a dopagem com Ni aumenta a magnetização e o campo coercivo da estrutura, e esse comportamento também pode ser observado a 10 K, porém com resultados inferiores. Mathur *et al.* observaram essa diferença entre os campos coercitivos em ambiente e baixa temperatura para o  $\text{YFeO}_3$  (Mathur *et al.*, 2004) e atribuíram-na à dependência térmica do campo anisotrópico e do campo de troca. Vale notar que a magnetização remanescente cresce gradativamente com o aumento da substituição do Ni à temperatura ambiente, indicando que mais momentos magnéticos se mantêm alinhados à medida que o campo magnético é removido. No entanto, é observada uma pequena diferença a 10 K para  $x = 0,2$ , onde a magnetização remanescente e a magnetização são reduzidas, o que pode ser atribuído a uma interação significativa entre  $\text{Gd}^{3+}$  e o metal de transição  $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{3+}$  em temperaturas mais baixas (Kaur *et al.*, 2016; Gilleo, 1956). Uma concentração maior de  $\text{Ni}^{3+}$  pode modificar a maneira como o íon de Gd contribui para a ordem magnética.

Figura 12 – Curva de histerese magnética das amostras de  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ), a 300 K (a-b) e 10 K (c-d). As inserções (a)-(d) mostram o fraco ferromagnetismo decorrente da sub-rede do Fe, conforme mencionado anteriormente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 2 – O campo coercitivo, magnetização, magnetização remanescente das amostras de  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ) em 300 e 10 K.

Composição	Campo coercitivo (kOe)		Magnetização (emu/g)		Magnetização remanescente (emu/g)	
	300 K	10 K	300 K	10 K	300 K	10 K
$\text{GdFeO}_3$	0,12	0,07	1,21	2,29	0,02	0,05
$\text{GdFe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$	0,48	0,49	1,46	2,90	0,25	0,49
$\text{GdFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$	1,6	1,05	1,58	2,30	0,37	0,44

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1.4 Fônons ópticos e propriedades dielétricas intrínsecas: $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ ( $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$ )

Os espectros de refletividade infravermelha em temperatura ambiente do  $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ) na faixa de frequência de  $135$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  é mostrado na Figura 13. A região dos espectros acima de  $700\text{ cm}^{-1}$  não apresenta mais picos e está relacionada a polarização eletrônica, portanto os limitamos nesse ponto. Em geral, os espectros se assemelham ao de uma estrutura de perovskita cúbica  $ABO_3$  simples ( $O_h^h-Pm\bar{3}m$ ) onde apenas três modos ativos no infravermelho de simetria  $F_{1u}$  triplamente degenerados são observados. No entanto, devido às distorções, inclinações e redução da simetria do cristal, causadas pelo tipo de cátion no sítio A e no sítio B, esses modos se desdobram em muitos outros, aumentando o número de modos normais ativos de primeira ordem observados. Portanto, segundo a análise do grupo fatorial, considerando as simetrias e ocupações de sítios de Wyckoff na estrutura cristalina no grupo espacial  $Pbnm$  (#62 ou  $D_{2h}^{16}-Z = 4$ ) (Rousseau *et al.*, 1981), são previstos 60 modos vibracionais. Entre eles, 24 ( $7A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 5B_{3g}$ ) são Raman-ativos, 25 ( $7B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 9B_{3u}$ ) são infravermelhos-ativos, 8 ( $A_u$ ) são silenciosos e 3 ( $B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$ ) são modos acústicos (Tabela 3).

Tabela 3 – Teoria de grupo para o  $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ).

Átomos	Sítios	Simetria	Representações irreduzíveis
Gd	4c	Cs	$2A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$
Fe/Ni	4b	Ci	$3A_u \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u}$
O1	4c	Cs	$2A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$
O2	8d	C <sub>1</sub>	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_{1g} \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2g} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3g} \oplus 3B_{3u}$
Total			$7A_g \oplus 8A_u \oplus 7B_{1g} \oplus 8B_{1u} \oplus 5B_{2g} \oplus 10B_{2u} \oplus 5B_{3g} \oplus 10B_{3u}$
Acústico			$B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$
Raman			$7A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 5B_{3g}$
Infravermelho			$7B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 9B_{3u}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de refletividade no infravermelho foram analisados segundo o modelo de quatro parâmetros proposto por Gervais e Piriou (Gervais; Piriou, 1974), onde a função dielétrica complexa  $\varepsilon(\omega)$  pode ser expressa em termos dos parâmetros de dispersão da seguinte forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO}}{\omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO}}. \quad (3.1)$$

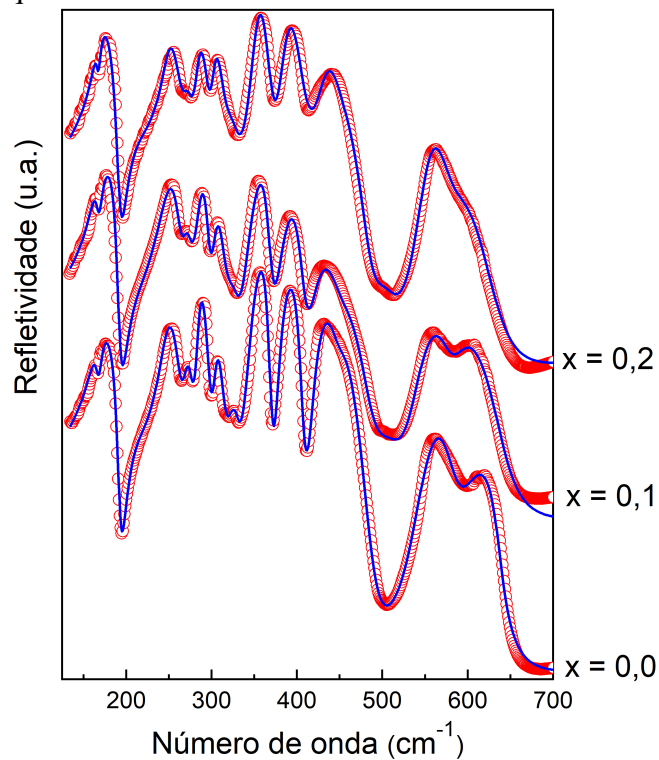
O  $\varepsilon_\infty$  representa a constante dielétrica de alta frequência que corresponde à contribuição da

polarização eletrônica, (n) indica o número de fônons,  $\omega_{j,TO}$  e  $\omega_{j,LO}$  representam as frequências dos ramos óptico transversal (TO) e óptico longitudinal (LO) do j-ésimo modo vibracional enquanto  $\gamma_{j,TO}$  e  $\gamma_{j,LO}$  são suas constantes de amortecimento correspondentes, respectivamente. O espectro de refletividade infravermelha é ajustado no OSACS combinando a Equação 3.1 com a fórmula de Fresnel em incidência quase normal, conforme a seguinte expressão:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon^*(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon^*(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (3.2)$$

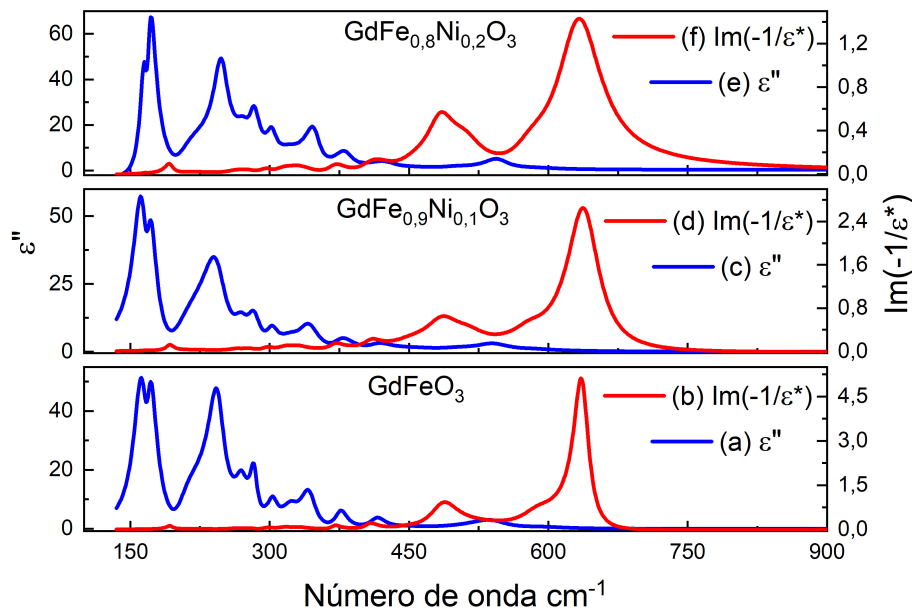
A Figura 13 mostra o espectro de refletividade no infravermelho das amostras de  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ) à temperatura ambiente, enquanto na Figura 14, são identificados os picos nas partes imaginárias ( $\text{Im}(\epsilon^*)$ ) e nas funções de perda ( $\text{Im}(-1/\epsilon^*)$ ) da função dielétrica complexa, que correspondem às frequências dos modos ópticos TO e LO respectivamente. Esses picos indicam as ressonâncias dos diferentes modos vibracionais presentes no material e a partir dessas informações, é possível analisar e caracterizar as propriedades vibracionais do sistema abordado.

Figura 13 – Espectro de refletividade infravermelha de  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ) à temperatura ambiente. A linha sólida azul representa o melhor ajuste obtido usando o modelo de quatro parâmetros, enquanto os círculos vermelhos abertos indicam os dados experimentais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 14 – Linha azul, parte imaginária da função dielétrica  $\text{Im}(\epsilon^*)$ , e linha vermelha, função de perda, obtidas a partir dos espectros ajustados dos policristalinos  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A diferença entre o número de modos infravermelhos polares observados (15 modos) e os 25 modos previstos pela teoria de grupo (Jamil *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2016) para estruturas perovskitas ortorrômbicas pode ser atribuída a diversos fatores. Um desses fatores é a leve distorção ortorrômbica presente na estrutura do material. Além disso, a ausência de orientações preferenciais em amostras cerâmicas pode contribuir para a observação de um número menor de modos, devido a distribuição isotrópica das vibrações, efeitos de simetria média ou despolarização dos modos vibracionais. Também é possível que alguns modos de menor intensidade estejam abaixo do limite de detecção dos experimentos.

As frequências ( $\omega_{j,TO}$  e  $\omega_{j,LO}$ ) e as constantes de amortecimento ( $\gamma_{j,TO}$  e  $\gamma_{j,LO}$ ) para cada modo observado estão resumidas nas Tabelas 4, 5 e 6. Esses modos polares infravermelhos são agrupados em três bandas de fônon, derivadas do protótipo do grupo espacial cúbico ( $Pm\bar{3}m$ ) mencionado anteriormente.

Na região de baixa frequência ( $\omega_{j,TO} < 290 \text{ cm}^{-1}$ ), os modos observados correspondem principalmente a movimentos relativos dos íons de Gd em relação às sub-redes octaédricas (Fe/Ni)O<sub>6</sub>. Além disso, é esperado que ocorram oscilações dos íons Fe/Ni em relação à gaiola de oxigênio, considerando o octaedro O<sub>6</sub> como parte rígida da estrutura (Silva *et al.*, 2015; Fedorov *et al.*, 1999).

Conforme as frequências aumentam, os fônons envolvendo os movimentos dos

octaedros de oxigênio se tornam predominantes. Nessa região intermediária, são observados os modos de flexão O-(Fe/Ni)-O, enquanto os modos de estiramento são principalmente observados acima de  $500 \text{ cm}^{-1}$  (Jamil *et al.*, 2018; Fedorov *et al.*, 1999; Hlinka *et al.*, 2006). No entanto, devido às distorções presentes na rede ortorrômbica, esses modos estão misturados e não podem ser classificados como modos puramente de flexão ou estiramento (Jamil *et al.*, 2018; Bukhari; Ahmad, 2016; Lazarević *et al.*, 2017).

Para realizar a análise quantitativa da contribuição do modo no espectro infravermelho, é calculada a força dielétrica do oscilador ( $\Sigma(\Delta\epsilon_j)$ ) em cada modo polar. Isso é feito com base nos parâmetros de ajuste utilizando a seguinte relação:

$$\Delta\epsilon_j = \frac{\epsilon_\infty}{\omega_{j,TO}^2} \times \frac{\prod_k(\omega_{k,LO}^2 - \omega_{j,TO}^2)}{\prod_{k \neq j}(\omega_{k,TO}^2 - \omega_{j,TO}^2)}. \quad (3.3)$$

O que torna  $\Delta\epsilon_j$  um parâmetro significativo, pois a parte fonônica da permissividade intrínseca ( $\epsilon_r$ ) é escrita como uma soma de forças dielétricas individuais, expressa como:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \sum(\Delta\epsilon_j). \quad (3.4)$$

Além disso, os valores de força dielétrica fornecem informações sobre a dinâmica de carga efetiva<sup>1</sup> associada a cada modo polar. É interessante observar que os modos de menor frequência, com  $\omega_{TO}$  abaixo de  $250 \text{ cm}^{-1}$ , contribuem de forma mais significativa para a permissividade estática. Esses modos, identificados de #1 a #4, excluindo a contribuição da polarização eletrônica, correspondem a aproximadamente 80%, 67% e 73% das constantes dielétricas intrínsecas de GFO ( $\text{GdFeO}_3$ ), GFNO1 ( $\text{GdFe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ ) e GFNO2 ( $\text{GdFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ ), respectivamente.

Curiosamente, para o composto não dopado, é interessante observar que o modo #1 apresenta a força dielétrica mais forte, com um valor de  $\Delta\epsilon_1 = 4,92$ , seguido pelo modo #2 com  $\Delta\epsilon_2 = 3,34$  (conforme apresentado na Figura 15 (b)). Essas altas forças dielétricas indicam deslocamentos atômicos significativos dos cátions de Gd e Fe/Ni nos modos de baixa frequência. A oscilação desses cátions em relação aos ânions resulta em altos momentos de dipolos, o que está geralmente associado a forças dielétricas elevadas nesses modos. No entanto, à medida que a concentração de Ni aumenta, a força dielétrica do modo #1 diminui drasticamente, atingindo  $\Delta\epsilon_1 = 1,16$ , enquanto a dinâmica de carga efetiva do modo #2 aumenta significativamente, alcançando uma força dielétrica de até  $\Delta\epsilon_2 = 5,29$  para GFNO2. Isso indica haver uma alteração na dinâmica dos cátions e ânions com a introdução do dopante Ni, devido a deformações causadas na estrutura

<sup>1</sup> A quantidade de íons deslocados que efetivamente contribuem para a mudança da polarização no sólido.



Tabela 4 – Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho de refletância do GdFeO<sub>3</sub>.

Modo	$\omega_{j,TO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_{j,TO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_{j,LO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma_{j,LO}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \times \text{tang}\delta/\omega$
1	164	19	167	8	4,92	19761,01
2	170	12	193	9	3,34	7945,01
3	204	35	217	69	1,12	5249,12
4	244	21	264	18	2,51	4953,19
5	270	14	278	13	0,48	554,94
6	283	9	298	14	0,46	314,32
7	303	12	314	20	0,23	171,90
8	324	19	331	19	0,27	283,14
9	343	20	370	11	0,76	744,73
10	376	16	408	15	0,25	162,93
11	415	20	446	25	0,16	102,45
12	447	26	485	35	0,01	8,91
13	521	52	523	49	0,04	38,83
14	538	45	583	41	0,23	203,11
15	593	54	636	19	0,04	32,03
$\epsilon_\infty = 3,03$		$\Sigma(\Delta\epsilon_j) = 14,82$		$\text{tang}\delta = \Sigma(\text{tang}\delta_j/\omega) = 40500 \times 10^{-8}$		
$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \Sigma(\Delta\epsilon_j) = 17,85$						$Q_u \times f = 74,1 \text{ THz}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

cristalina e pela própria natureza do íon. Em média, considerando apenas as contribuições dos fonôns, esses dois modos contribuem com cerca de 50% da constante dielétrica intrínseca e geram o maior momento de dipolo no espectro fônon polar das amostras de GdFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0,0, 0,1 e 0,2).

Conforme mostrado na Figura 15 (a), entre os modos observados na região de baixa

Tabela 5 – Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho de refletância do  $\text{GdFe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$ .

Modo	$\omega_{j,TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{j,TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{j,LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{j,LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \times \text{tang}\delta/\omega$
1	164	17	167	8	4,01	15223,83
2	170	14	192	9	3,55	10100,08
3	204	45	217	69	1,11	6942,21
4	244	30	264	18	2,38	7023,42
5	269	17	276	16	0,36	488,59
6	283	18	297	13	0,62	801,14
7	302	15	314	20	0,28	283,13
8	321	29	331	22	0,26	430,62
9	341	26	370	16	0,66	876,51
10	376	26	408	21	0,21	228,69
11	415	30	446	45	0,11	112,59
12	450	54	485	40	0,04	55,92
13	503	52	517	45	0,04	42,51
14	538	42	579	38	0,31	261,30
15	585	40	638	41	0,22	147,37
$\epsilon_\infty = 3,13$		$\Sigma(\Delta\epsilon_j) = 16,52$		$\text{tang}\delta = \Sigma(\text{tang}\delta_j/\omega) = 44600 \times 10^{-8}$		
$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \Sigma(\Delta\epsilon_j) = 19,65$					$Q_u \times f = 67,35 \text{ THz}$	

Fonte: Elaborada pelo autor.

frequência, os modos #1 e #4 sofrem uma leve mudança em direção a um número de onda mais alto ( $\sim 2 - 4 \text{ cm}^{-1}$ ). No entanto, o modo #1 apresenta uma diminuição significativa em sua força dielétrica com o aumento da substituição dos íons  $\text{Ni}^{3+}$ . Enquanto isso, os modos da faixa de frequência intermediária,  $\omega_{TO}$  abaixo de  $440 \text{ cm}^{-1}$  (modos #5 – 11), desconsiderando a polarização eletrônica, contribuem para as constantes dielétricas intrínsecas com 16%, 15% e

Tabela 6 – Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho de refletância do  $\text{GdFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$ .

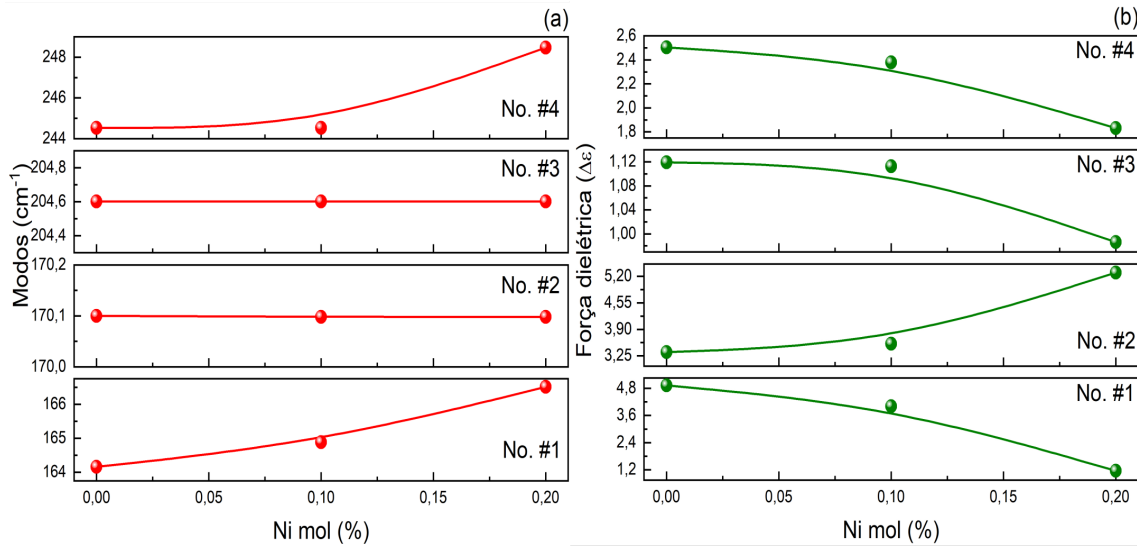
Modo	$\omega_{j,TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{j,TO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{j,LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma_{j,LO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \times \text{tang}\delta/\omega$
1	166	8	167	5	1,16	2124,29
2	170	12	192	10	5,29	14483,40
3	204	40	217	90	0,99	5853,65
4	248	19	264	25	1,83	3500,37
5	273	16	276	13	0,33	443,85
6	283	14	297	17	0,77	854,12
7	302	12	314	28	0,26	216,20
8	321	23	328	30	0,14	200,20
9	348	19	370	23	0,79	765,77
10	382	23	408	38	0,41	402,66
11	426	39	446	47	0,35	475,03
12	450	64	484	34	0,09	172,42
13	499	42	511	45	0,06	63,98
14	545	32	576	47	0,26	169,60
15	585	58	632	55	0,06	57,15
$\epsilon_\infty = 3,48$		$\Sigma(\Delta\epsilon_j) = 12,78$		$\text{tang}\delta = \Sigma(\text{tang}\delta_j/\omega) = 29800 \times 10^{-8}$		
$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \Sigma(\Delta\epsilon_j) = 16,26$					$Q_u \times f = 100,83 \text{ THz}$	

Fonte: Elaborada pelo autor.

24% no GFO, GFNO1 e GFNO2, respectivamente. Esses modos são geralmente atribuídos a modos de flexão da estrutura O–(Fe/Ni)–O, mas na realidade correspondem aos movimentos complexos de cátions relativos à estrutura aniônica. Por tanto, tais modos não podem ser atribuídos puramente como modos de flexão.

A última faixa de frequência, com  $\omega_{TO} > 440 \text{ cm}^{-1}$  e quatro modos (#12 – 15), é observada a menor dinâmica de carga em comparação com os modos polares obtidos, e suas

Figura 15 – Evolução do deslocamento do modo em vermelho e rigidez dielétrica em verde dos quatro modos iniciais.



Fonte: Elaborada pelo autor.

contribuições para a constante dielétrica intrínseca não ultrapassam 4% para nenhuma das amostras investigadas. Esses modos de alta frequência estão principalmente relacionados ao movimento rápido do oxigênio, enquanto os cátions parecem estar em repouso. Portanto, eles têm um impacto mínimo na constante dielétrica intrínseca (Jamil *et al.*, 2018).

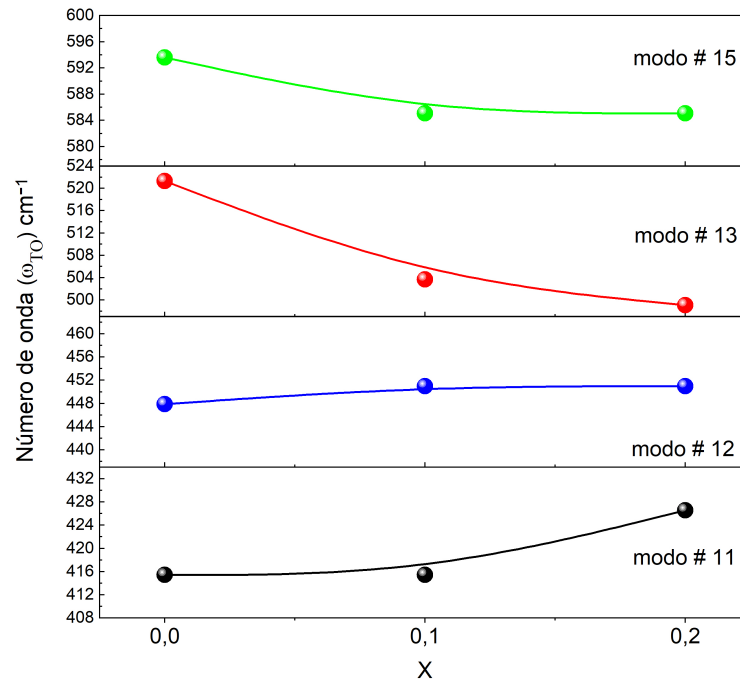
Em geral, as mudanças nas frequências vibracionais dos modos  $\omega_{TO} < 350 \text{ cm}^{-1}$  foram menores, com a substituição parcial do Fe pelo Ni. No entanto, para frequências mais altas (ver Figura 16), podem ser percebidas variações mais significativas nas frequências. Por exemplo, o modo #11 ( $\sim 415 \text{ cm}^{-1}$ ) sofre um desvio para o azul de  $\sim 11 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto os modos #13 e #15 relaxam em  $\sim 22 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Essas mudanças significativas na frequência dos modos associados às vibrações do oxigênio indicam a presença de distorções expressivas na estrutura dos ânions.

Calculamos também a contribuição do fônon individual para as perdas dielétricas ( $\text{tang}\delta_j$ ), que podem ser descritas em termos dos parâmetros ópticos por:

$$\text{tang}\delta_j/\omega = \frac{\Delta\epsilon_j\gamma_{j,TO}/\omega_{j,TO}^2}{\epsilon_\infty + \sum(\Delta\epsilon_j)}. \quad (3.5)$$

A partir do recíproco das perdas fonônicas totais foi estimado o fator de qualidade intrínseco ( $Q_u$ ) na região de micro-ondas (em 10 GHz ou  $0,3333 \text{ cm}^{-1}$ ) (Xiao *et al.*, 2020b). As perdas dielétricas ( $\text{tang}\delta_j$ ) e o fator de qualidade ( $Q_u \times f$ ) para cada composto são apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6. É importante destacar que ( $Q_u \times f$ ) não apresenta tendência sistemática com a quantidade de Ni, sendo que a amostra de  $\text{GdFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_3$  possui o maior valor de  $Q_u \times f = 100,83 \text{ THz}$ .

Figura 16 – Dependência dos números de onda de alta frequência com concentração de Ni.

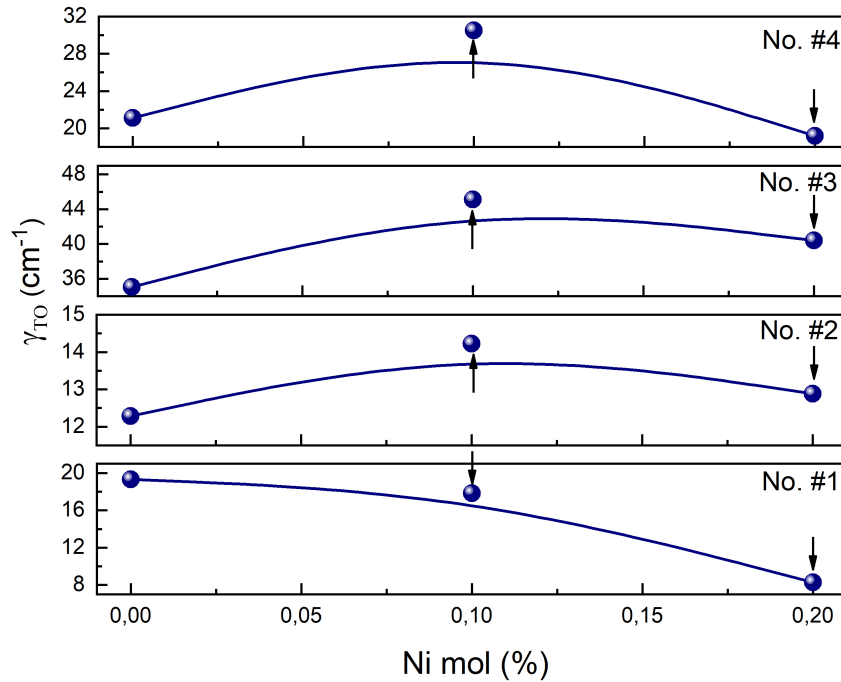


Fonte: Elaborada pelo autor.

A ordenação dos cátions no sítio B pode resultar em maior tempo de vida dos modos vibracionais da rede, o que reduz as constantes de amortecimento (Figura 17) e influencia o fator de qualidade dos materiais (Lin *et al.*, 2007). Os modos que apresentam influência significativa nas propriedades dielétricas e possuem as perdas dielétricas mais consideráveis estão relacionados à região de menor número de onda ( $\omega_{TO\#01}-\omega_{TO\#04}$ ), e esses modos podem estar associados as vibrações entre átomos de Gd e octaedros compostos de  $\text{FeO}_6$  ou  $\text{NiO}_6$  (Bukhari; Ahmad, 2016; Lazarević *et al.*, 2017). Por tanto, para  $x = 0,2$ , observa-se uma importante redução das perdas relacionadas aos modos vibracionais de menor frequência, além do maior  $Q_u \times f$  entre todas as amostras estudadas (Chen *et al.*, 2003).

A constante dielétrica infravermelha estática foi obtida extrapolando o valor da parte real da constante dielétrica para a região micro-ondas, a 10 GHz. Assim, pode ser considerada como  $\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^n (\Delta\epsilon_j)$ , que é consistente com a constante dielétrica intrínseca do material. Os valores observados variaram entre  $\epsilon_0 \sim 16,3$  e  $19,6$ , sendo o maior observado para a amostra com  $x = 0,1$ . Esses valores indicam que a resposta dielétrica intrínseca é relativamente baixa e que nas regiões de radiofrequência as respostas dielétricas obtidas têm forte influência extrínseca e podem ser muito susceptíveis às condições de processamento desses materiais.

Figura 17 – Dependência das larguras dos ramos do fônon TO #01, #02, #03 e #04.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1.5 Conclusão

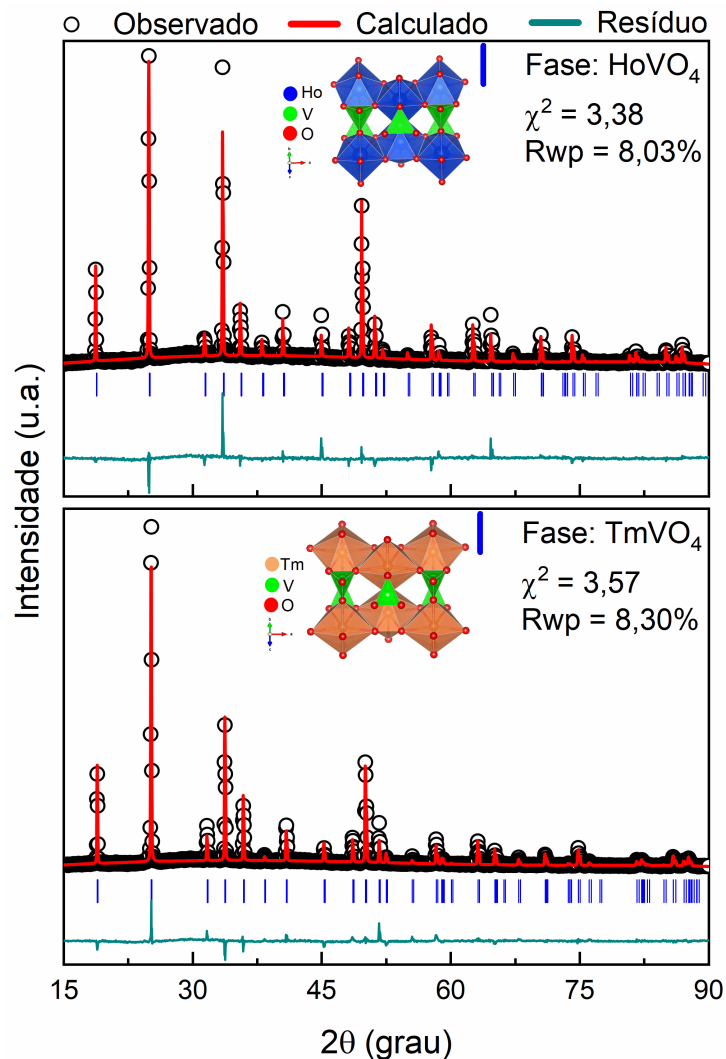
Nesta investigação, foram estudadas as propriedades magnéticas e dielétricas intrínsecas de perovskitas cerâmicas  $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ) obtidas por meio da técnica de reação no estado sólido. Foi confirmado que o Ni desempenha um papel relevante na transição de paramagnético para ferromagnético fraco, assim como na magnetização e no campo coercitivo. Em relação às propriedades dielétricas intrínsecas, foi demonstrado que a permissividade estática das amostras é majoritariamente influenciada pelos fônons com frequências abaixo de  $250\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídos a modos externos e fortemente influenciados pelo movimento dos íons de Gd e dos octaedros  $(Fe/Ni)O_6$  na sub-rede. Além disso, a partir da análise dos modos polares infravermelhos, foi esclarecido que as constantes dielétricas de altas frequências de rádio relatadas na literatura para as ortoferritas  $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x \leq 0,2$ ) são de origem puramente extrínseca, uma vez que a resposta dielétrica intrínseca é relativamente baixa, com valores em torno de  $\epsilon \sim 16$  a 20. Por outro lado, a dopagem com Ni influenciou as perdas dielétricas intrínsecas, resultando em altos fatores de qualidade.

## 3.2 Propriedades intrínsecas das cerâmicas de REVO<sub>4</sub> (RE = Ho, Tm e Yb)

### 3.2.1 Difração de raios X de pó

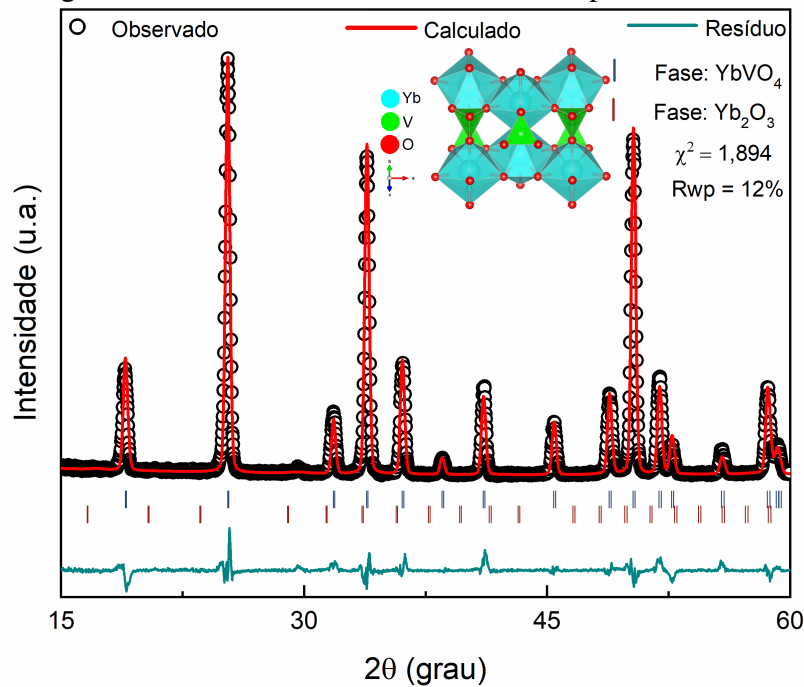
Os dados da DRXP são exibidos na Figura 18 e Figura 19. Para analisá-los foi utilizado o software GSAS (Larson; Dreele, 1994), a partir do qual as reflexões observadas das amostras foram caracterizadas de acordo com uma estrutura cristalina tetragonal do tipo zircônio, pertencente ao grupo espacial  $I4_1/amd$  (#141), e com  $Z = 4$  moléculas por célula unitária. Os parâmetros de rede para a amostra de HoVO<sub>4</sub> são:  $a = b = 7,125(10)\text{Å}$ ,  $c = 6,290(13)\text{Å}$  e  $V = 319,291(11)\text{Å}^3$ ; para o composto TmVO<sub>4</sub> obtemos:  $a = b = 7,069(16)\text{Å}$ ,  $c = 6,261(17)\text{Å}$  e  $V = 312,954(18)\text{Å}^3$ ; e para o YbVO<sub>4</sub>:  $a = b = 7,040(21)\text{Å}$ ,  $c = 6,244(24)\text{Å}$  e  $V = 309,475(25)\text{Å}^3$ .

Figura 18 – Difractogramas das amostras de HoVO<sub>4</sub> e TmVO<sub>4</sub> com suas respectivas estruturas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 – Difratograma da amostra de YbVO<sub>4</sub> com sua respectiva estrutura.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O refinamento de Rietveld dos materiais forneceu bons parâmetros de ajustes ( $\chi^2$  e Rwp) como pode ser observado nos difratogramas. Também é perceptível uma redução nos volumes, uma vez que os íons de terras-raras diminuem seus raios iônicos (Ho<sup>3+</sup>:  $r = 1,015\text{Å}$ , Tm<sup>3+</sup>:  $r = 0,994\text{Å}$ , e Yb<sup>3+</sup>:  $r = 0,985\text{Å}$ ). Vale ressaltar que nas Figuras 18 e 19 podemos visualizar como as estruturas das amostras estão organizadas, compostas por dodecaedros (ReO<sub>8</sub>) com leves distorções. Das oito ligações entre Re-O, quatro delas possuem  $\sim 2,267(3)\text{Å}$ , enquanto as outras 4 possuem  $\sim 2,558(4)\text{Å}$ , no caso HoVO<sub>4</sub>. Para TmVO<sub>4</sub>, as distâncias são  $\sim 2,535(6)\text{Å}$ , e  $2,279(6)\text{Å}$ , e para YbVO<sub>4</sub>, as distâncias são  $\sim 2,416(5)\text{Å}$ , e  $2,436(5)\text{Å}$ . Outra composição que está presente são os tetraedros de VO<sub>4</sub>, com distâncias entre V-O:  $1,689(2)\text{Å}$  para HoVO<sub>4</sub>,  $1,518(3)\text{Å}$  para TmVO<sub>4</sub> e  $1,532(5)\text{Å}$  para YbVO<sub>4</sub>. Em ambas as formações descritas, é possível perceber um compartilhamento dos cantos e das bordas das estruturas.

Os parâmetros estruturais das amostras de HoVO<sub>4</sub>, TmVO<sub>4</sub> e YbVO<sub>4</sub> são apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9, respectivamente. Em todos os três casos, não houve nenhuma mudança na cristalização, justificando os materiais possuírem íons que ocupam os mesmos sítios Wyckoff (4a, 4b e 16h) e simetrias ( $D_{2d}$ ,  $D_{2d}$  e  $C_S$ ) para cada átomo.



Tabela 7 – Parâmetros estruturais do HoVO<sub>4</sub>.

Átomos	Sítios	Simetria	U[Å <sup>2</sup> ]	Coordenadas		
				x	y	z
Ho	4a	D <sub>2d</sub> (-4m2)	0,04256	0,0	0,75	0,125
V	4b	D <sub>2d</sub> (-4m2)	0,04104	0,0	0,25	0,375
O	16h	C <sub>5</sub> (m)	0,07081	0,0	0,443	0,218

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 8 – Parâmetros estruturais do TmVO<sub>4</sub>.

Átomos	Sítios	Simetria	U[Å <sup>2</sup> ]	Coordenadas		
				x	y	z
Tm	4a	D <sub>2d</sub> (-4m2)	0,02456	0,0	0,75	0,125
V	4b	D <sub>2d</sub> (-4m2)	0,00687	0,0	0,25	0,375
O	16h	C <sub>5</sub> (m)	0,02866	0,0	0,397	0,199

Fonte: Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 – Parâmetros estruturais do YbVO<sub>4</sub>.

Átomos	Sítios	Simetria	U[Å <sup>2</sup> ]	Coordenadas		
				x	y	z
Yb	4a	D <sub>2d</sub> (-4m2)	-0,0498	0,0	0,75	0,125
V	4b	D <sub>2d</sub> (-4m2)	-0,0698	0,0	0,25	0,375
O	16h	C <sub>5</sub> (m)	-0,0478	0,0	0,417	0,217

Fonte: Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.2 Teoria de grupo: ReVO<sub>4</sub>

A análise do DRXP indica uma estrutura tetragonal com quatro moléculas (24 átomos) por célula unitária, cujos sítios de ocupação e simetrias estão apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9. No entanto, para a estrutura de zircônio das amostras, a célula unitária pode ser reduzida em uma célula primitiva com 12 átomos, o que corresponde a 36 modos vibracionais. Com base nesses resultados, para a previsão dos modos ativos, utilizamos a teoria de grupo com o método de Rosseau *et al.* (Rousseau *et al.*, 1981), onde verificamos que os modos normais de vibração podem ser decompostos em termos das representações irredutíveis do grupo fator

$D_{4h}^{19}$  ( $4/mmm$ ) conforme determinado na Tabela 10 (Dai *et al.*, 2023; Bandiello *et al.*, 2020), onde  $E$  representa modos duplamente degenerados, enquanto  $A$  e  $B$  são modos não degenerados (Varghese *et al.*, 2020). A partir dessa classificação, calculamos que os modos ativos esperados para o espalhamento Raman são 12 ( $2A_{1g} \oplus 4B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 5E_g$ ), enquanto para a absorção no Infravermelho 7 ( $3A_{2u} \oplus 4E_u$ ), 2 acústico ( $A_{2u} \oplus E_u$ ) e 5 modos silenciosos.

Tabela 10 – Teoria de grupo das amostras de  $\text{HoVO}_4$ ,  $\text{TmVO}_4$ ,  $\text{YbVO}_4$ .

Átomos	Sítios	Simetria	Representações Irredutíveis
Ho/Tm/Yb	4a	$D_{2d}$	$A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus E_g \oplus E_u$
V	4b	$D_{2d}$	$A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus E_g \oplus E_u$
O	16h	$C_S$	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$
Total			$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 4A_{2u} \oplus 4B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus 5E_g \oplus 5E_u$
Acústico			$A_{2u} \oplus E_u$
Raman			$2A_{1g} \oplus 4B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus 5E_g$
Infravermelho			$3A_{2u} \oplus 4E_u$

Fonte: Elaborada pelo autor.

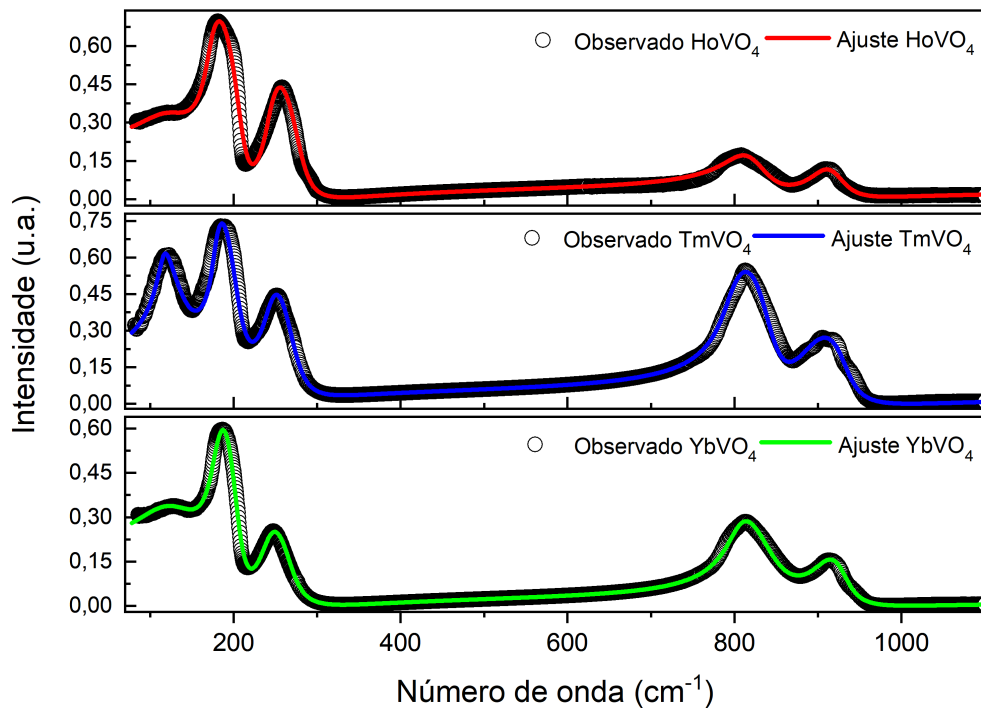
### 3.2.3 Fônons ópticos e propriedades dielétricas intrínsecas dos $\text{ReVO}_4$ ( $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Tm}$ e $\text{Yb}$ ).

A Figura 20 exibe os espectros de refletividade no infravermelho do  $\text{HoVO}_4$  (vermelho),  $\text{TmVO}_4$  (azul) e  $\text{YbVO}_4$  (Verde). Assim como na Subseção 3.1.4, os resultados experimentais observados são representados por círculos abertos, enquanto as linhas sólidas indicam os ajustes realizados com base no modelo de quatro parâmetros de Gervais e Pirou previamente tratado (Gervais; Piriou, 1974; Dias; Moreira, 2003).

Utilizando esse modelo, descrevemos a função dielétrica para as amostras de  $\text{ReVO}_4$  ( $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Tm}$  e  $\text{Yb}$ ), onde, por meio da Equação 3.1, estabelecemos a relação entre os modos vibracionais TO e LO ( $\omega_{j,TO}$ ,  $\omega_{j,LO}$ ), os fatores de amortecimento ( $\gamma_{j,TO}$ ,  $\gamma_{j,LO}$ ) e a polarização eletrônica ( $\epsilon_\infty$ ) com a função dielétrica complexa ( $\epsilon^*(\omega)$ ). Como os espectros foram obtidos com um ângulo de incidência quase normal ao feixe, utilizamos a equação de Fresnel (Equação 3.2) para relacionar a função dielétrica com a refletância no infravermelho.

Antes de prosseguir com a discussão desses resultados, é importante ressaltar algumas características vibracionais que podem ser extraídas a partir da Figura 20.

Figura 20 – Espectros de reflectância no infravermelho das amostras de  $\text{HoVO}_4$ ,  $\text{TmVO}_4$  e  $\text{YbVO}_4$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros estão apresentados em uma faixa que se estende de  $78 \text{ cm}^{-1}$  até  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , onde é possível observar a formação dos modos normais de vibração em duas regiões específicas. O primeiro intervalo abrange de  $78 \text{ cm}^{-1}$  a  $250 \text{ cm}^{-1}$ , com três modos, enquanto o segundo intervalo compreende de  $750 \text{ cm}^{-1}$  até  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , com apenas dois modos. A semelhança entre as curvas reforça a compreensão de que as amostras possuem a mesma estrutura, conforme mencionado na subseção anterior. Um destaque significativo entre os espectros está na intensidade tanto do primeiro modo quanto dos dois últimos modos para  $\text{TmVO}_4$  em comparação aos outros. No caso do modo #1 de cada material, observaremos que ele terá uma influência expressiva nas propriedades discutidas adiante.

A teoria de grupo prevê a existência de 7 modos ativos no infravermelho, porém, apenas 5 modos foram observados na Figura 20. Na literatura, os estudos sobre as propriedades vibracionais, no infravermelho, dessa família de materiais indicam a presença de três regiões distintas (baixa-frequência, frequência-intermediária e alta-frequência) (Varghese *et al.*, 2020; Chen *et al.*, 2004) nas quais os modos vibracionais deveriam estar presentes. No entanto, nos espectros observados, conseguimos visualizar apenas a região de baixa frequência e a região de alta frequência. É possível que os modos intermediários sejam mais fracos e que o equipamento utilizado não tenha apresentado resolução suficiente para detectá-los, o que justificaria a diferença

entre os modos previstos e os observados.

Conforme visto na Figura 20, para os três casos analisados, ocorre a formação de três modos na região de baixa frequência, que se estende até  $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro da amostra de  $\text{HoVO}_4$ , são observados dois modos intensos ( $170,84 \text{ cm}^{-1}$  e  $242,11 \text{ cm}^{-1}$ ) e um modo fraco ( $121,19 \text{ cm}^{-1}$ ). Em relação ao espectro do  $\text{YbVO}_4$ , há um modo intenso ( $177,4 \text{ cm}^{-1}$ ) e dois modos fracos ( $117,38 \text{ cm}^{-1}$  e  $237,73 \text{ cm}^{-1}$ ). Para o  $\text{TmVO}_4$ , todos os modos nessa região são intensos ( $116,35 \text{ cm}^{-1}$ ,  $177,64 \text{ cm}^{-1}$  e  $241,47 \text{ cm}^{-1}$ ).

Além disso, também ocorre a formação de modos na região de alta frequência (aproximadamente  $800 - 970 \text{ cm}^{-1}$ ). Para o espectro do  $\text{HoVO}_4$ , são observados dois modos fracos ( $808,83 \text{ cm}^{-1}$  e  $906,40 \text{ cm}^{-1}$ ). No caso do espectro do  $\text{YbVO}_4$ , há um modo intenso e um modo fraco ( $803,53 \text{ cm}^{-1}$  e  $906,07 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente). Para o caso do  $\text{TmVO}_4$ , são verificados dois modos intensos ( $793,85 \text{ cm}^{-1}$  e  $885,33 \text{ cm}^{-1}$ ) (Sun *et al.*, 2010).

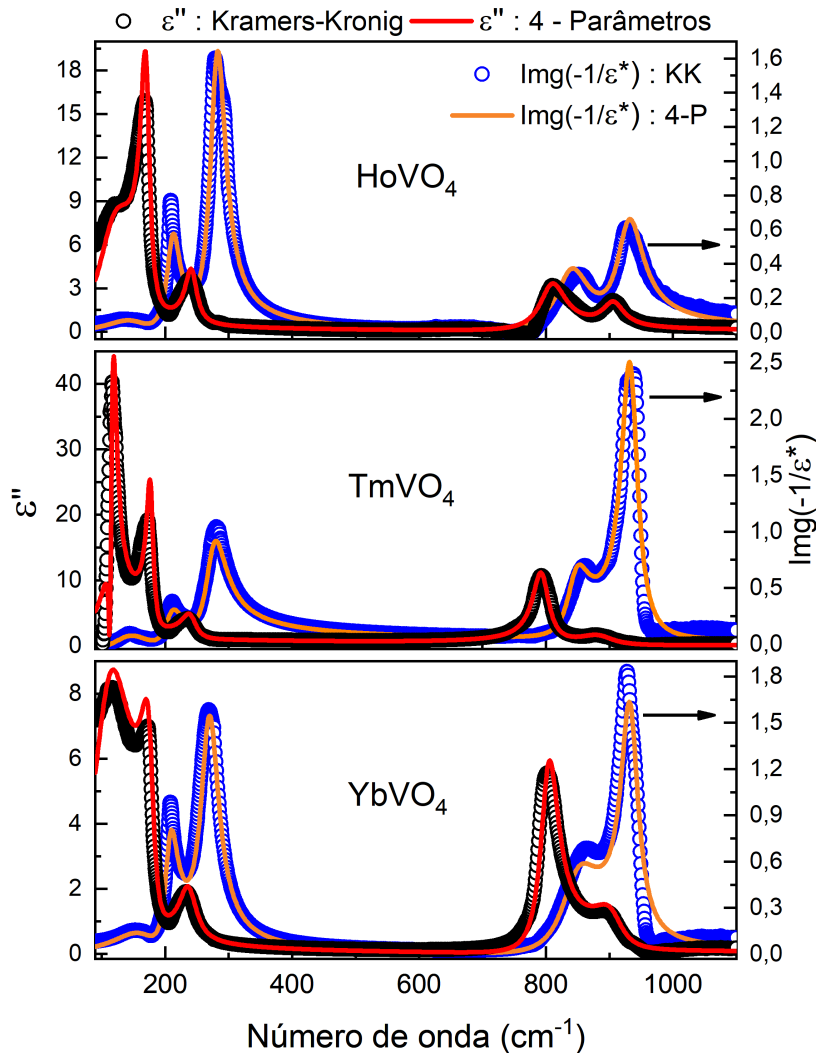
Os modos previamente mencionados na região de baixa frequência podem ser atribuídos à translação dos átomos de terras-raras (Ho, Tm e Yb). Já os modos presentes na região de alta frequência têm sua origem na vibração de estiramento das ligações O-V-O (Sun *et al.*, 2010).

A determinação dos modos foi realizada mediante a relação entre os modelos de 4 Parâmetros (4-P) e de Kramers-Kronig (KK). Os modos ópticos transversais e os modos ópticos longitudinais foram identificados por meio de KK, através das curvas da parte imaginária da função dielétrica complexa ( $\epsilon''$ ) e inverso da parte imaginária ( $Im(-1/\epsilon^*)$ ), respectivamente. Esses resultados foram utilizados como referência para o ajuste 4-P mostrado na Figura 20. A avaliação dos modos obtidos é verificada na Figura 21, onde há uma boa consistência entre as curvas de KK e 4-P, confirmando a viabilidade do método de ajuste e a confiabilidade dos resultados nos espectros.

Os modos TO e LO, juntamente com os seus fatores de amortecimento ( $\gamma_{j,TO}$ ,  $\gamma_{j,LO}$ ) e outros parâmetros intrínsecos obtidos a partir do modelo 4-P, estão apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13. Para identificar a contribuição de cada modo em relação à força dielétrica ( $\Delta\epsilon_j$ ) utilizamos a Equação 3.3. Além disso, aproveitamos a Equação 3.5 para determinar as perdas dielétricas ( $\tan\delta_j$ ) através das propriedades dos fônons dos materiais.

A partir dos resultados obtidos para  $\Delta\epsilon_j$ , utilizando os parâmetros ópticos ( $\omega_{TO}$  e  $\omega_{LO}$ ), juntamente com a contribuição da polarização eletrônica ( $\epsilon_\infty$ ), podemos identificar a constante dielétrica intrínseca ( $\epsilon_r = \epsilon_\infty + \sum(\Delta\epsilon_j)$ ) das amostras. Também, com base na força

Figura 21 – Curvas de  $\epsilon''$  e  $Im(-1/\epsilon^*)$  para identificar os modos TO e LO das amostras HoVO<sub>4</sub>, TmVO<sub>4</sub> e YbVO<sub>4</sub> utilizando os métodos de Kramers-Kronig e 4-Parâmetros.



Fonte: Elaborada pelo autor.

dielétrica, foi possível calcular a perda dielétrica ( $\tan\delta$ ) conforme a Equação 3.5. Essa perda dielétrica representa o limite inferior das perdas dielétricas dos materiais (Dias; Moreira, 2003), e por meio dela, podemos estimar o fator de qualidade intrínseco ( $Q_u = \tan^{-1}\delta$ ) na região de micro-ondas (em 10 GHz ou 0,333 cm<sup>-1</sup>).

Através das Tabelas 11, 12 e 13, podemos observar a influência dos modos ópticos nas propriedades dielétricas. O primeiro modo de cada material é responsável, em média, por cerca de 57% da constante dielétrica intrínseca. No caso específico do YbVO<sub>4</sub>, o modo #1 apresenta a maior força dielétrica entre as amostras, com  $\Delta\epsilon_1 = 5,46$ . Ao comparar nossos resultados com a permissividade teórica obtida pela equação de Clausius-Mossotti (Shannon, 1993), percebemos uma diferença significativa entre os valores. Isso sugere a existência de outro mecanismo de polarização na região de micro-ondas, além da polarização iônica e eletrônica

(Xiang *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2020; Xiao *et al.*, 2020a).

Tabela 11 – Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho do HoVO<sub>4</sub>.

Modo	$\omega_{TO}$	$\gamma_{TO}$	$\omega_{LO}$	$\gamma_{LO}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^7 \times \text{tang}\delta/\omega$
1	121	71	155	87	4,70	27594,46
2	170	17	211	26	0,79	580,07
3	242	22	281	30	0,32	151,06
4	808	50	839	64	0,20	18,43
5	906	41	929	49	0,07	4,49
$\epsilon_\infty = 2,15$		$\Sigma(\Delta\epsilon_j) = 6,08$		$\Sigma(\text{tang}\delta/\omega) = 28348,52 \times 10^{-7}$		
$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \Sigma(\Delta\epsilon_j) = 8,23$		$Q_u \times f = 10,6 \text{ THz}$				

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12 – Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho do TmVO<sub>4</sub>.

Modo	$\omega_{TO}$	$\gamma_{TO}$	$\omega_{LO}$	$\gamma_{LO}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^7 \times \text{tang}\delta/\omega$
1	116	10	142	76	3,12	3219,85
2	177	12	208	36	1,03	587,14
3	241	28	274	39	0,38	259,38
4	793	31	845	42	0,42	29,42
5	885	66	933	31	0,10	12,05
$\epsilon_\infty = 2,14$		$\Sigma(\Delta\epsilon_j) = 5,06$		$\Sigma(\text{tang}\delta/\omega) = 4107,84 \times 10^{-7}$		
$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \Sigma(\Delta\epsilon_j) = 7,20$		$Q_u \times f = 73,10 \text{ THz}$				

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13 – Parâmetros de dispersão obtidos a partir do espectro infravermelho do YbVO<sub>4</sub>.

Modo	$\omega_{TO}$	$\gamma_{TO}$	$\omega_{LO}$	$\gamma_{LO}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^7 \times \text{tang}\delta/\omega$
1	117	76	172	94	5,46	38741,69
2	177	24	207	25	0,11	110,40
3	237	33	269	35	0,20	154,85
4	803	34	846	75	0,23	15,92
5	906	56	932	33	0,06	5,19
$\epsilon_\infty = 1,75$		$\Sigma(\Delta\epsilon_j) = 6,06$		$\Sigma(\text{tang}\delta/\omega) = 39028,05 \times 10^{-7}$		
$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \Sigma(\Delta\epsilon_j) = 7,81$		$Q_u \times f = 7,69 \text{ THz}$				

Fonte: Elaborada pelo autor.

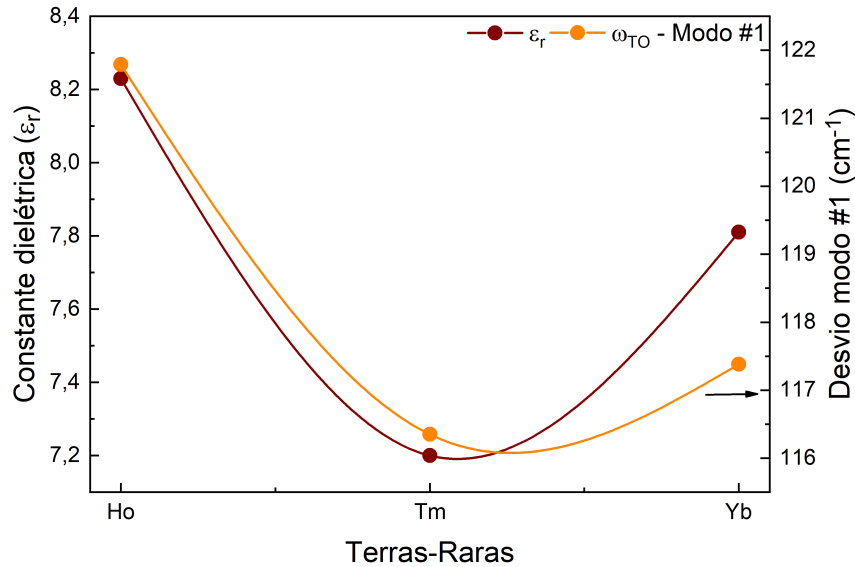
A alta força dielétrica observada, expressa pelos valores de  $\Delta\epsilon_1$ , indica um comportamento semelhante ao estudado nas ortoferritas de terras-raras dopadas com Ni. Isso sugere um significativo deslocamento dos cátions de Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup> na região dos fônons em baixa-frequência. Os momentos de dipolo gerados pela vibração desses cátions podem ser os principais responsáveis pelos elevados resultados da rigidez dielétrica, conforme apontado nas tabelas anteriores.

Na Figura 22, podemos observar o comportamento do  $\epsilon_r$  de cada material em relação a variação do resultado do modo #1. É possível perceber uma correlação positiva entre essas duas propriedades, com a permissividade relativa oscilando semelhantemente ao deslocamento do primeiro modo. Isso nos revela o grau de influência das frequências vibracionais dos cátions de terras-raras sobre as propriedades dielétricas intrínsecas.

De fato, os elevados valores da  $\text{tang}\delta$  obtidos para os modos iniciais apontam, também, que a translação dos átomos de Ho, Tm e Yb desempenha uma função relevante nas características dielétricas desses materiais. A translação está intrinsecamente ligada à vibração dos cátions de terras-raras, o que resulta na dissipação de energia sob a forma de perdas dielétricas. Portanto, os altos valores da  $\text{tang}\delta$  nos primeiros modos confirmam a influência significativa da translação dos átomos na resposta dielétrica desses materiais.

Os resultados dos fatores de qualidade ( $Q_u \times f$ ) apresentam uma grande diferença

Figura 22 – Relação entre modo #1 e a rigidez dielétrica como função das amostras de  $\text{ReVO}_4$  (Re = Ho, Tm e Yb).



Fonte: Elaborada pelo autor.

entre os materiais. No caso de  $\text{HoVO}_4$  e  $\text{YbVO}_4$ , os valores de  $Q_u \times f$  são relativamente baixos (10,6 THz e 7,69 THz, respectivamente), o que indica uma maior dissipação de energia e, conseqüentemente, uma maior perda dielétrica nesses materiais. Por outro lado,  $\text{TmVO}_4$  apresenta um resultado significativamente mais alto de  $Q_u \times f$  (73,10 THz), indicando uma menor perda dielétrica e uma maior eficiência em armazenar energia dielétrica quando comparado aos outros compostos.

Essa diferença nos valores de  $Q_u \times f$  está diretamente relacionada aos mecanismos de relaxação dielétrica presentes em cada material. Fatores como a estrutura cristalina, as vibrações dos átomos e a interação entre os dipolos elétricos podem influenciar nas perdas dielétricas e, conseqüentemente, nos valores de  $Q_u \times f$ . Portanto, a diferença nos resultados da  $\tan\delta$  reflete a diferença na eficiência dielétrica desses materiais.

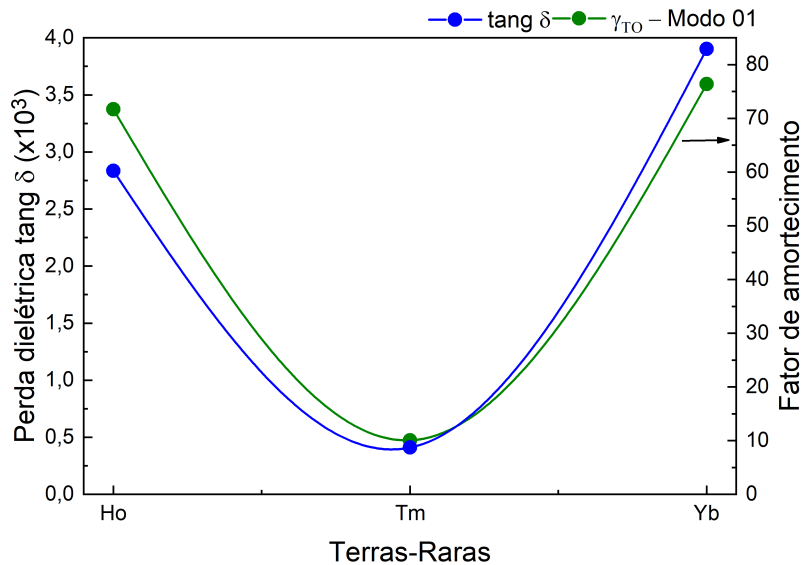
A correlação entre o fator de amortecimento do modo #1 ( $\gamma_{TO}$ ) e a perda dielétrica é uma observação interessante, evidenciado pela Figura 23. No caso específico dos materiais  $\text{HoVO}_4$ ,  $\text{TmVO}_4$  e  $\text{YbVO}_4$ , o menor valor de  $\gamma_{TO}$  e, portanto, a menor perda dielétrica, foi observado para o  $\text{TmVO}_4$ . Isso sugere uma correlação positiva entre essas propriedades, ou seja, à medida que o fator de amortecimento diminui, a perda dielétrica também diminui. Essa correlação pode ser atribuída à contribuição significativa do íon  $\text{Tm}^{3+}$  no tempo de vida dos modos vibracionais da rede. A presença desse íon reduz a constante de amortecimento e, conseqüentemente, afeta positivamente o fator de qualidade do material. Essa influência do íon  $\text{Tm}^{3+}$  pode ser atribuída a características específicas de sua estrutura eletrônica e interações com



o ambiente cristalino.

Portanto, a presença do íon  $Tm^{3+}$  nos materiais  $TmVO_4$  resulta em um fator de amortecimento mais baixo, levando a uma menor perda dielétrica e possivelmente a uma maior eficiência dielétrica em comparação com os outros materiais.

Figura 23 – Relação entre a constante de amortecimento ( $\gamma_{TO}$ ) do modo #1 e a perda dielétrica em função das amostras de  $ReVO_4$  ( $Re = Ho, Tm$  e  $Yb$ ).



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.2.4 Conclusão

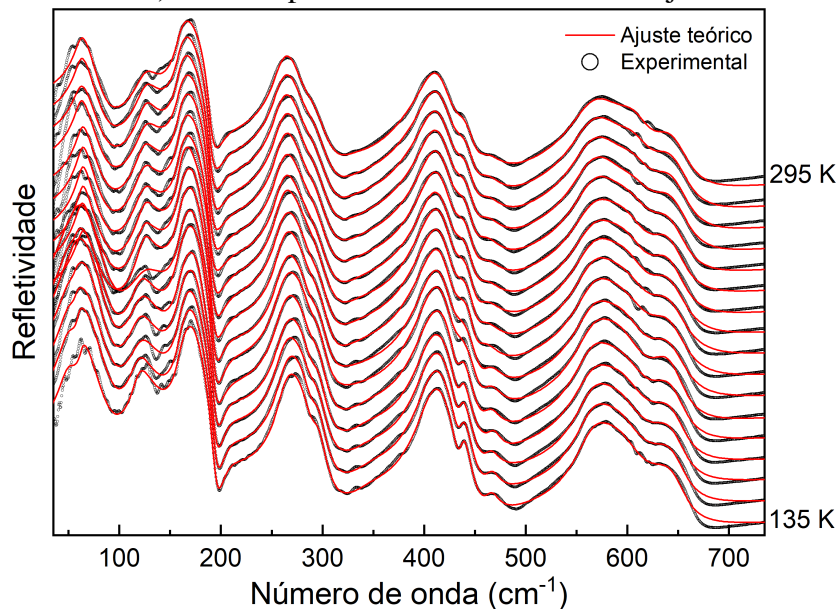
No estudo das amostras de vanadato de terras-raras ( $HoVO_4$ ,  $TmVO_4$  e  $YbVO_4$ ) em relação às propriedades dielétricas intrínsecas, observamos que a constante dielétrica estática é principalmente influenciada pelo modo de menor frequência dos espectros ( $< 122 \text{ cm}^{-1}$ ), que está relacionado à translação dos átomos de Ho, Tm e Yb. O destaque está no caso  $YbVO_4$ , onde a contribuição alcança aproximadamente 70% para a resposta da permissividade estática. A perda dielétrica e o fator de qualidade são fortemente influenciados pelo fônon polar inicial. Nesse caso, a amostra de  $TmVO_4$  apresentou um valor excepcionalmente alto de 73,1 THz, quase nove vezes maior do que os resultados dos outros dois materiais.

Os resultados aqui evidenciam a importância dos modos vibracionais relacionados às translações dos átomos de terras-raras e às vibrações dos íons específicos (Ho, Tm e Yb) na determinação das propriedades dielétricas dos materiais. Além disso, ressaltam a diversidade de comportamentos dielétricos observados nos diferentes vanadatos de terras-raras, destacando o papel crucial de íons específicos na resposta dielétrica dos materiais estudados.

### 3.3 Dependência com a temperatura das propriedades dielétricas intrínsecas da perovskita dupla $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ (LCMO)

A Figura 24 apresenta o espectro de refletância no infravermelho da amostra LCMO, variando sua temperatura de 295 K até 135 K. As curvas de ajuste do espectro foram feitas conforme o modelo de quatro parâmetros proposto por Gervais e Piriou (Gervais; Piriou, 1974; Babu *et al.*, 2007), o qual permite descrever a função dielétrica intrínseca. A partir deste modelo, por meio da Equação 3.1 identificamos a relação entre a função dielétrica complexa e os modos ativos no infravermelho da amostra em questão (Silva *et al.*, 2020; Rytz *et al.*, 1983; Yang *et al.*, 2020). Novamente, calculamos os ramos óptico transversal (TO) e longitudinal (LO) do  $j$ -ésimo modo vibracional, bem como seus fatores de amortecimento ( $\gamma_{j,TO}$  e  $\gamma_{j,LO}$ ) e a contribuição da polarização eletrônica ( $\epsilon_\infty$ ). Dado que o ângulo de incidência do feixe de infravermelho (IV) fora quase normal para os espectros adquiridos, utilizamos também a equação de Fresnel (Equação 3.2) para a observar a relação entre a refletividade e a função dielétrica.

Figura 24 – Espectros de refletividade infravermelha de  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  medidos em várias temperaturas de 295 K (curva superior) até 135 K (curva inferior) com um passo de 10 K entre curvas adjacentes.



Fonte: Elaborada em parceria com o professor Dr. Rafael M. Almeida.

As linhas em vermelho da Figura 24 representam as curvas de ajuste elaboradas para os dados de refletividade do LCMO, os quais estão em preto. Os espectros abrangem uma região que vai de  $40 \text{ cm}^{-1}$  até  $750 \text{ cm}^{-1}$  e apresentam quatro grandes bandas que podem ser divididas em 13 modos distintos. Essa descrição se repete em todas as faixas de temperatura. Tal

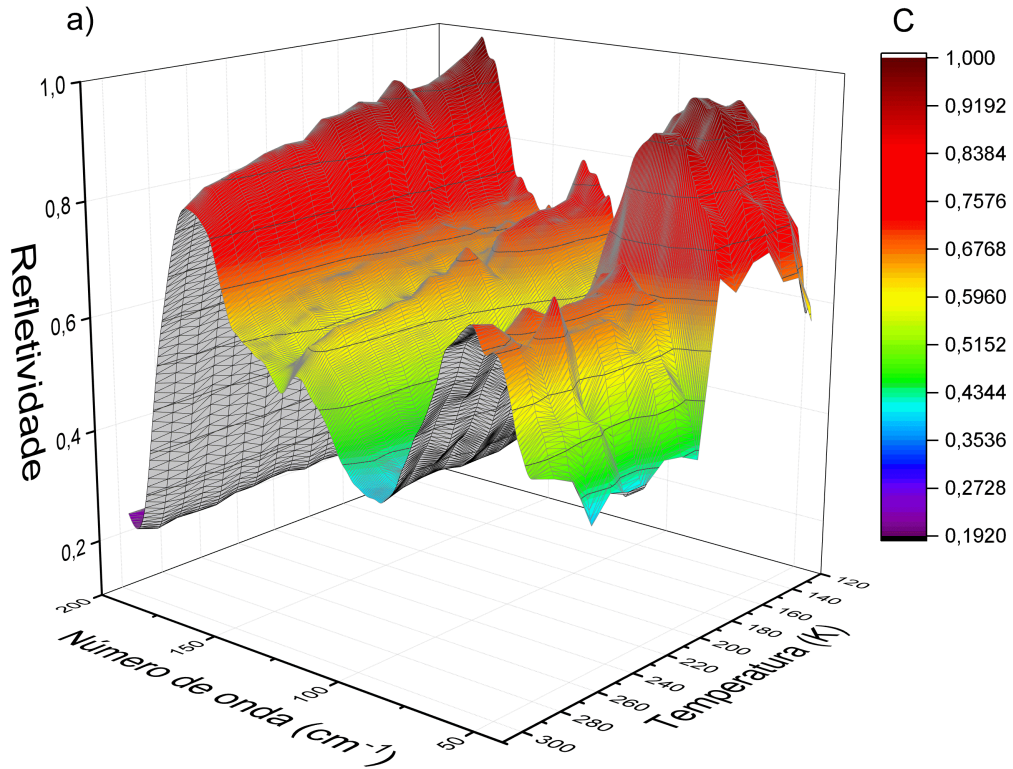
comportamento indica a ausência de transição estrutural em função das temperaturas utilizadas.

Em condição ambiente o LCMO cristaliza-se em uma estrutura monoclínica pertencente ao grupo espacial  $P2_1/n$  (ITA número #14 ou  $C_{2h}^5$ ) cujos modos podem ser distribuídos segundo o grupo fator  $2/m$  ( $C_{2h}$ ). Para a previsão dos modos vibracionais ativos no IV dessa estrutura foi aplicada a teoria de grupo usando o método de Rousseau et al. (Rousseau *et al.*, 1981), considerando as posições de Wyckoff (Silva *et al.*, 2020). Dessa maneira, são esperados 33 modos ativos no infravermelho ( $17A_u \oplus 16B_u$ ) para o LCMO, conforme a teoria de grupo. Essa diferença entre os modos observados e os previstos é comum para amostras cerâmicas com estrutura monoclínica (Barbosa; Paschoal, 2017).

Para a classificação dos modos, o trabalho de Hlinka *et al.* (Hlinka *et al.*, 2006) e Silva *et al.* (Silva *et al.*, 2020) foram utilizados como base. Por tanto, na região de baixo número de onda, a maioria dos modos correspondem ao estiramento entre os átomos (Co, Mn)-O, revelando uma forte relação entre as cargas, o que já era esperado visto a sensibilidade nos sítios B e B' (Silva *et al.*, 2015; Barbosa; Paschoal, 2017). Na faixa de  $150\text{ cm}^{-1}$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ , os modos estão relacionados com as vibrações da estrutura La-(Mn, Co)O<sub>6</sub>, envolvendo o movimento do íon La contra o octaedro (Silva *et al.*, 2015; Zurmühlen *et al.*, 1995). Ao chegar à região intermediária, podemos associar os modos à vibração antifásica dos íons nos sítios dos cátions Co e Mn (Hlinka *et al.*, 2006; Zurmühlen *et al.*, 1995). Na última região, acima de  $500\text{ cm}^{-1}$ , os modos estão relacionados ao estiramento e inclinação do octaedro (Silva *et al.*, 2015; Zurmühlen *et al.*, 1995; Dias *et al.*, 2003; Babu *et al.*, 2008).

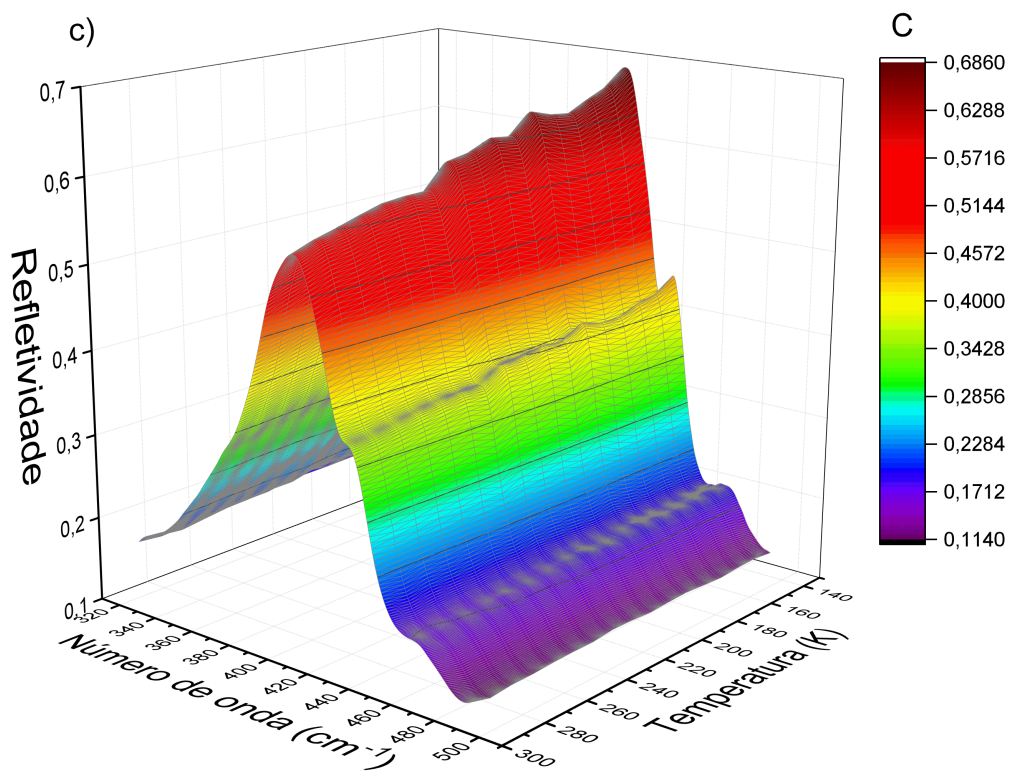
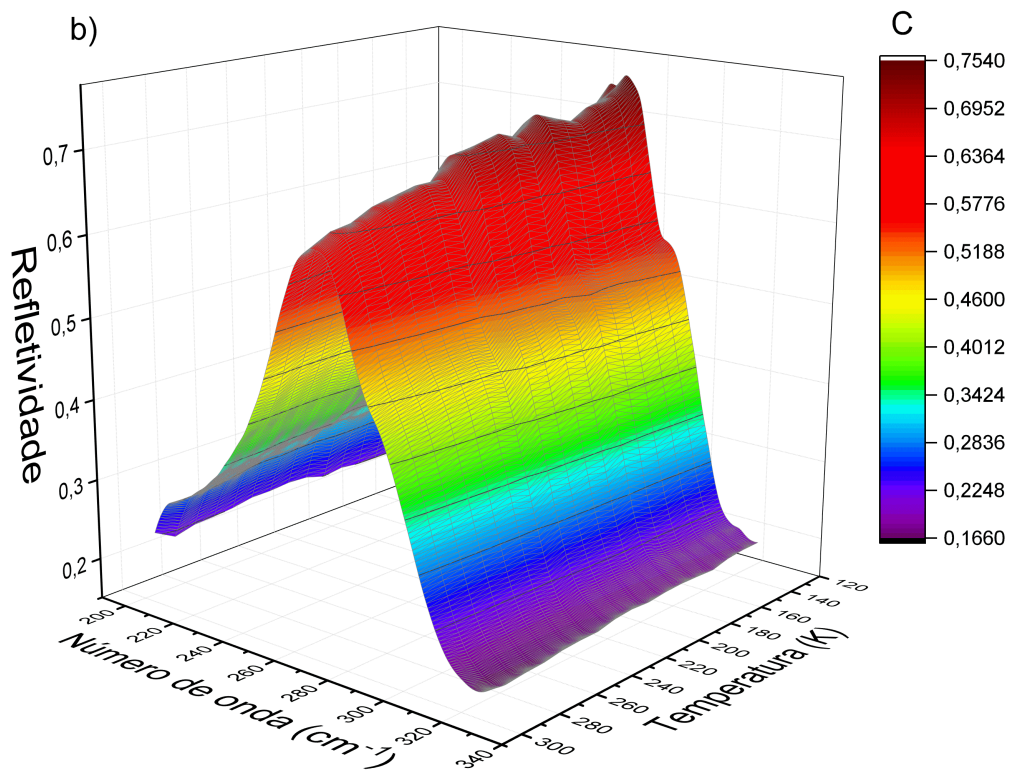
Para observar o comportamento dos modos de maneira mais específica, elaboramos gráficos em 3D dos espectros em função da temperatura com o mapeamento das intensidades, como pode ser visto na Figura 25. À medida que a temperatura diminui, os modos tendem a se tornar mais nítidos e suas intensidades aumentam lentamente devido ao efeito térmico. No entanto, é bem conhecido que o LCMO pode apresentar diferentes transições magnéticas, dependendo do tipo de mudanças na estrutura cristalina (que influencia as interações magnéticas responsáveis pela comunicação entre os momentos magnéticos nos íons metálicos) ou da presença de oxigênio (a criação de lacunas de oxigênio pode alterar a mobilidade dos portadores de carga, afetando as interações magnéticas de longo alcance). Entre essas transições, destaca-se a transição ferromagnética supertroca de longo alcance entre  $\text{Mn}^{-4}\text{-O-Co}^{+2}$ , com uma temperatura de Curie ( $T_C$ ) em 230 K. Por meio da Figura 25 se percebe que ao chegar nessa faixa de temperatura alguns modos sofrem significativas alterações.

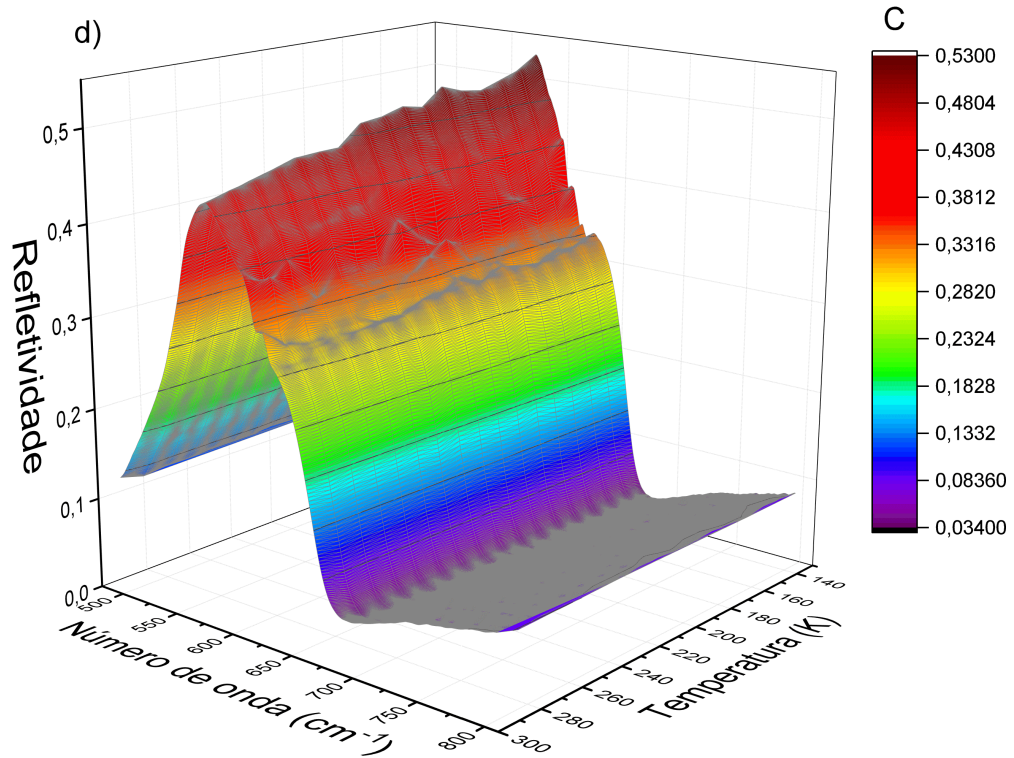
Figura 25 – Mapeamento tridimensional de  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  apresentando a dependência da refletividade do infravermelho com a frequência e a temperatura. Em (a) temos o espectro exibindo sua dependência na região de 40 - 200  $\text{cm}^{-1}$ ; em (b) temos a região de 200 - 325  $\text{cm}^{-1}$ ; em (c) a região corresponde de 325 - 490  $\text{cm}^{-1}$  e por último em (d) encontramos os espectros de 490 - 800  $\text{cm}^{-1}$ .



Na Figura 25 (a), que abrange a região de menor frequência, encontramos os modos que experimentaram as maiores mudanças. Próximo à temperatura crítica, para  $\omega_{TO} \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ , o modo desaparece. Para  $\omega_{TO} \sim 62 \text{ cm}^{-1}$  e  $190 \text{ cm}^{-1}$ , ambos sofrem um deslocamento em torno de  $8 \text{ cm}^{-1}$  e  $10 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, ao atingirem a faixa de temperatura crítica. Esse comportamento se repete na Figura 25 (b) para o modo em  $295 \text{ cm}^{-1}$ , e deslocamentos menores também são observados nas Figuras 25 (c) e 25 (d), com destaque para os modos em  $400 \text{ cm}^{-1}$  e  $470 \text{ cm}^{-1}$ . É importante ressaltar a presença de descontinuidade na intensidade dos modos citados, com ênfase para  $\omega_{TO} \sim 62 \text{ cm}^{-1}$  na Figura 25 (a).

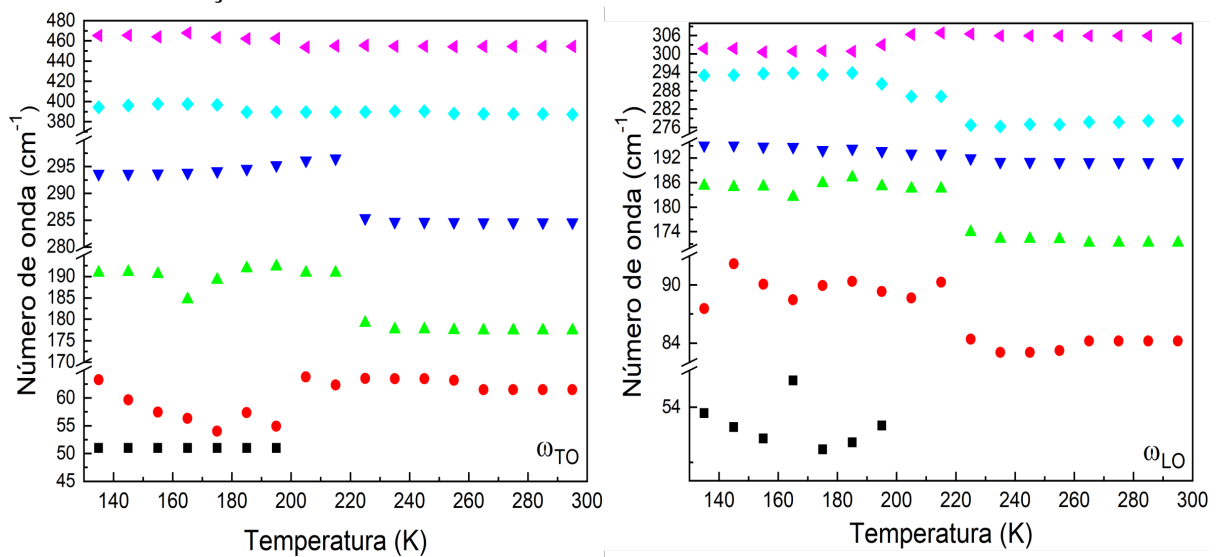
A dependência da posição dos ramos TO e LO, mencionados anteriormente, em relação à temperatura pode ser observada com mais detalhes através da Figura 26. O comportamento desses modos em torno da temperatura de transição magnética, visto à ausência de transição estrutural, pode ser associado a uma renormalização dos fônons induzida pelo ordenamento magnético, devido ao acoplamento entre spins e fônons.





Fonte: Elaborada em parceria com o professor Dr. Rafael M. Almeida.

Figura 26 – Dependência da temperatura dos fônons TO e LO selecionados de  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$  exibindo a transição em torno de 220 K.



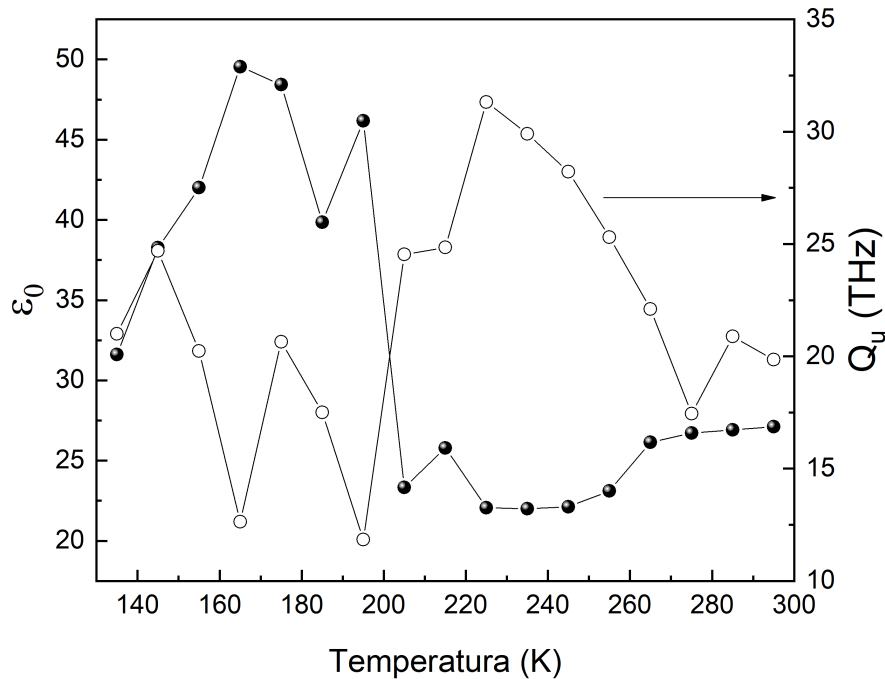
Fonte: Elaborada em parceria com o professor Dr. Rafael M. Almeida.

Vale ressaltar que é conhecido na literatura, por meio de espectroscopia Raman em baixas temperaturas, que esse material apresenta um acoplamento spin-fônon (Silva *et al.*, 2022). Comportamentos anômalos dos modos vibracionais foram observados nas faixas de temperatura de transição, indicando esse tipo de acoplamento. Os fônons de estiramentos relacionados ao octaedro, geralmente associados a esse tipo de acoplamento para perovskitas duplas, apresentavam divergências em relação ao modelo anarmônico de Balkanski (Balkanski *et al.*, 1983). Além dos modos, outros parâmetros, como a temperatura de acoplamento e a largura à meia altura (FWHM) dos picos corroboravam essa compreensão. Neste trabalho, temos outros parâmetros que indicam o acoplamento e serão discutidos posteriormente.

Na Figura 26 (b) os modos LO apresentam uma descontinuidade em torno de 230 K, assim como na Figura 26 (a). É importante lembrar que o comportamento anômalo observado nas frequências também está associado a alterações em outros parâmetros. Uma das grandes vantagens da espectroscopia de infravermelho é a capacidade de determinar, a partir dos fônons, a rigidez dielétrica,  $\Delta\epsilon_j$  (Equação 3.3), a permissividade dielétrica em altas frequências,  $\epsilon_\infty$ , e, com base nesses resultados, calcular a perda dielétrica intrínseca,  $\tan\delta_j$  (Equação 3.5), a constante dielétrica estática,  $\epsilon_r$  (Equação 3.4), e o fator de qualidade,  $Q_u$ , que representa a função recíproca da  $\tan\delta_j$ . O fator de qualidade foi calculado por extrapolação para a região de micro-ondas (em 10 GHz ou  $0,3333\text{ cm}^{-1}$ ) e está representado na Figura 27, juntamente com o parâmetro da constante dielétrica estática,  $\epsilon_r$ .

Na Figura 27 podemos ver a evolução dos parâmetros  $Q_u$  e  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_r$ ) a medida que a temperatura varia. A constante dielétrica intrínseca durante o intervalo de 300 – 220 K apresenta uma resposta muito baixa. No entanto, ao atingir a região de transição, ela sofre um salto em seu valor, quase dobrando, mas começa a diminuir a partir da temperatura de 160 K. O valor máximo para o  $\epsilon_0$  aparece entre 160 e 170 K. Logo, o comportamento anômalo da constante dielétrica na faixa de temperatura da transição magnética nos indica a influência do acoplamento spin-fônon. Além disso, na mesma figura, podemos observar que o fator de qualidade apresenta uma variação significativa (aproximadamente 20 – 30 THz) durante a queda de temperatura. Ao passar de 220 K,  $Q_u$  diminui abruptamente, chegando próximo a 10 THz, e continua oscilando até a temperatura mínima de 140 K. O  $Q_u$  máximo pode ser identificado um pouco antes da temperatura de 220 K. Mais uma vez, observamos outra propriedade da amostra que apresenta um comportamento atípico na temperatura de transição. Possivelmente, esta anomalia deve estar atrelada ao acoplamento spin-fônon, fenômeno usualmente encontrado nessas amostras, uma vez

Figura 27 – Dependência da constante dielétrica e do fator de qualidade do LCMO em relação à temperatura.



Fonte: Elaborada em parceria com o professor Dr. Rafael M. Almeida.

que essa anomalia ocorre próximo à transição magnética.

Outro ponto importante que podemos perceber a partir da Figura 27 é o comportamento inverso entre  $\epsilon_0$  e  $Q_u$ . Antes da transição, na região de 300 K até 220 K, o fator de qualidade aumenta enquanto a permissividade intrínseca diminui, alcançando o máximo e o mínimo, respectivamente, no ponto entre 230 e 220 K. A baixa permissividade indica que a amostra pode apresentar uma alta velocidade de propagação de sinal de rádio e materiais com essa característica são necessários para aplicação de ondas milimétricas em dispositivos como ressonadores e filtros (Manan; Qazi, 2013; Ohsato, 2012; Lin *et al.*, 2020).

A tangente de perda dielétrica está associada a dissipação de energia elétrica devido a diferentes mecanismos físicos como condução elétrica, relaxação dielétrica entre outros (Burfoot, 1967), para o caso apresentado aqui, o alto fator de qualidade descrito na Figura nos indica uma propriedade interessante. Um  $Q_u$  elevado é requerido para diminuir a perda de energia e manter a estabilidade operacional em sistemas de comunicação (Lin *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2017).

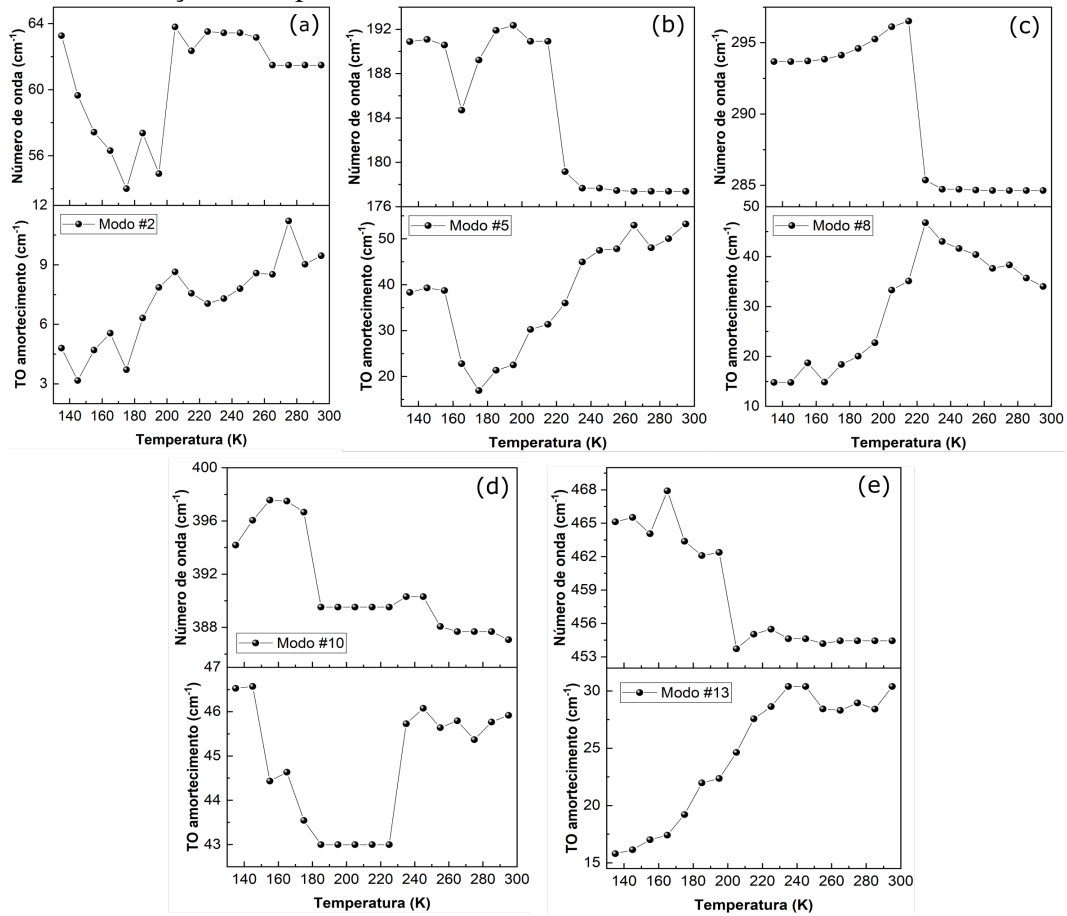
No momento em que se ultrapassa a temperatura crítica, o comportamento de  $\epsilon_0$  e  $Q_u$  é invertido, onde o fator de qualidade diminui e a permissividade estática aumenta. Na faixa de temperatura entre 160 e 170 K, são observados o valor máximo para  $\epsilon_0$  e um dos resultados mais baixos para  $Q_u$ . A alta permissividade é útil para a miniaturização de circuitos, visto que o comprimento de onda nos ressonadores dielétricos é inversamente proporcional à raiz



quadrada de  $\epsilon_0$  (Wang *et al.*, 2020). No entanto, o resultado baixo para o fator de qualidade indica uma alta perda de energia e também uma possível inviabilidade do material para aplicação em ressonadores e filtros, pois apresentar um alto  $Q_u$  é necessário para a utilização em circuitos (Chen *et al.*, 2017).

Em relação as constantes de amortecimento ( $\gamma_{TO}$ ), observamos comportamentos atípicos nos casos em que os modos apresentaram descontinuidades. Para uma análise mais detalhada, a Figura 28 nos permite comparar as variações dos modos e seus respectivos fatores de amortecimento. Podemos observar que, em todas as comparações apresentadas na Figura 28, tanto os deslocamentos dos modos quanto as constantes de amortecimento sofrem uma pequena variação quando a amostra passa por uma diminuição média de temperatura de 85 K. No entanto, ao atingir a faixa de temperatura entre 220 e 200 K, aproximadamente, ambos os parâmetros apresentam descontinuidades abruptas. Das Figuras 28 (a) até 28 (e), os modos experimentam um desvio de cerca de  $10 \text{ cm}^{-1}$ , com destaque para o caso do modo #2, que oscila, variando  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Quanto as constantes de amortecimento  $\gamma_{TO}'s$ , seu comportamento assemelha-se ao dos fônons, exibindo uma descontinuidade próxima à faixa de temperatura de transição. Nas Figuras 28 (a), 28 (c) e 28 (e), onde os fatores de amortecimento estão relacionados aos modos de estiramento, vibrações da estrutura La-(Mn, Co)O<sub>6</sub> e vibração anti-fase dos íons de Co e Mn, respectivamente, observamos uma tendência de queda ( $9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $30 \text{ cm}^{-1}$  e  $15 \text{ cm}^{-1}$ , nessa ordem) indicando uma redução na anarmonicidade do fônnon que pode ser causada por um ordenamento estrutural do sítio B. Já nas Figuras 28 (b) e 28 (d), os fatores de amortecimento (associados as vibrações da estrutura La-(Mn, Co)O<sub>6</sub> e vibração anti-fase dos íons de Co e Mn) apresentam uma oscilação em seu comportamento a partir de 230 K ( $50 \text{ cm}^{-1}$  e  $7 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente).

Figura 28 – Análise da dependência dos  $\omega_{TO}$  e suas constantes de amortecimento  $\gamma_{TO}$  dos fônons do LCMO em relação à temperatura.



Fonte: Elaborada em parceria com o professor Dr. Rafael M. Almeida.

### 3.3.1 Conclusão

O estudo sobre os modos vibracionais e propriedades dielétricas intrínsecas do material LCMO, contribuiu para uma maior compreensão sobre o acoplamento spin-fônon e suas implicações nas transições magnéticas e resposta dielétrica. Foram observadas mudanças significativas nos modos de baixa frequência próximos à temperatura crítica, indicando forte influência do acoplamento spin-fônon. A constante dielétrica intrínseca apresentou comportamento anômalo na faixa da transição magnética, acompanhada por mudanças no fator de qualidade, sugerindo a influência do acoplamento spin-fônon na resposta dielétrica do material.

As variações nos deslocamentos dos modos e fatores de amortecimento foram observadas durante a redução da temperatura, com descontinuidades abruptas entre 220 e 200 K. Houve redução da anarmonicidade e comportamento de oscilação para certas constantes de amortecimento relacionados a alguns modos.

Os resultados indicam claramente a existência de acoplamento spin-fônon no material

LCMO, o que é relevante para compreender seu comportamento físico. A análise dos dados também mostrou um comportamento inverso entre a permissividade intrínseca ( $\epsilon_0$ ) e o fator de qualidade ( $Q_u$ ) com a variação de temperatura. Embora a baixa permissividade seja útil para aplicações em ondas milimétricas, a alta perda dielétrica após alcançar a temperatura crítica pode atrapalhar na utilização em ressonadores e filtros.

Em resumo, esse estudo contribui para o conhecimento das propriedades vibracionais e dielétricas do LCMO, fornecendo informações relevantes sobre o acoplamento spin-fônon e suas implicações nas transições magnéticas e na resposta dielétrica do material. Esses resultados têm potencial para auxiliar no desenvolvimento de dispositivos e aplicações tecnológicas baseadas nessa perovskita dupla.

#### 4 CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

Com base nas conclusões apresentadas nestes estudos sobre as propriedades magnéticas, dielétricas e vibracionais de diferentes materiais, podemos destacar as seguintes observações:

Foi confirmado que a presença do Ni desempenha um papel relevante na transição de paramagnético para ferromagnético fraco, bem como na magnetização e no campo coercitivo desses materiais. Além disso, as propriedades dielétricas intrínsecas são majoritariamente influenciadas pelos fônons de baixa frequência, que estão relacionados ao movimento dos íons de Gd e dos octaedros (Fe/Ni)O<sub>6</sub> na estrutura da perovskita. As constantes dielétricas de altas frequências de rádio relatadas na literatura são de origem extrínseca, e a dopagem com Ni influencia as perdas dielétricas intrínsecas, resultando em altos fatores de qualidade.

Através do trabalho desenvolvido para as amostras de GdFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0,0, 0,1$  e  $0,2$ ) foi possível publicar o seguinte artigo: Magnetic and intrinsic dielectric properties of multiferroic GdFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $0,0 \leq x \leq 0,2$ ) perovskites (Lima *et al.*, 2024)

Os resultados dos ReVO<sub>4</sub> evidenciaram que a constante dielétrica estática desses materiais é principalmente influenciada pelo modo de menor frequência dos espectros, que está relacionado à translação dos átomos de Ho, Tm e Yb. O vanadato de itérbio e o vanadato de túlio apresentaram comportamentos dielétricos distintos, destacando a diversidade dos resultados obtidos nos diferentes vanadatos de terras-raras. Além disso, as propriedades dielétricas foram fortemente influenciadas pelo fônon polar inicial, sendo que o TmVO<sub>4</sub> apresentou um valor excepcionalmente alto para o fator de qualidade.

Em relação aos ortovanadatos de terras-raras, o próximo passo será a confecção do artigo para publicação em periódico.

O estudo do LCMO revelou comportamentos atípicos e descontinuidades nas faixas de temperatura próximas à transição magnética. Os modos de baixa frequência apresentaram mudanças significativas em suas posições e intensidades próximas à temperatura crítica, sugerindo um forte acoplamento spin-fônon. A força dielétrica mostrou um comportamento anômalo na faixa de temperatura da transição magnética, acompanhado por mudanças significativas no fator de qualidade. Além disso, foram observadas variações nos deslocamentos dos modos e nos fatores de amortecimento, indicando a existência de um acoplamento spin-fônon no material LCMO.

A partir do que foi observado entendemos ser possível uma futura publicação dos resultados obtidos, principalmente devido ao tipo de relação entre as propriedades dielétricas e

magnéticas, apontando assim para um material com características magnetoelétricas.

Os estudos apresentados fornecem percepções valiosas sobre o comportamento das propriedades magnéticas, dielétricas e vibracionais dos materiais investigados, destacando a importância dos modos vibracionais, dos fônons e do acoplamento spin-fônon na determinação dessas propriedades. Essas descobertas contribuem para o avanço do conhecimento nessas áreas e podem ter aplicações práticas no desenvolvimento de dispositivos e aplicações tecnológicas baseadas nos materiais estudados.

## REFERÊNCIAS

- AFROZE, S.; KARIM, A.; CHEOK, Q.; ERIKSSON, S.; AZAD, A. K. Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review. **Frontiers in Energy**, [s. l.], v. 13, p. 770–797, 2019.
- ALMEIDA, R. M. **Análise vibracional e de transições de fase em dielétricos ferrícos e de baixa simetria**. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.
- AZEVEDO, L.; VASCONCELOS, S.; ANDRADE, H.; JÚNIOR, I. Q.; SILVA, R.; SOMBRA, A. Design and characterization study of lafeo3 and catio3 composites at microwave frequencies and their applications as dielectric resonator antennas. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 23, p. 33232–33241, 2021.
- BABU, G. S.; SUBRAMANIAN, V.; MURTHY, V.; LIN, I.-N.; CHIA, C.-T.; LIU, H.-L. Far-infrared, raman spectroscopy, and microwave dielectric properties of la (mg 0.5 ti (0.5- x) sn x) o 3 ceramics. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 102, n. 6, p. 064906, 2007.
- BABU, G. S.; SUBRAMANIAN, V.; MURTHY, V.; MOREIRA, R.; LOBO, R. Crystal structure, raman spectroscopy, far-infrared, and microwave dielectric properties of (1- x) la (mg sn) 0.5 o 3-x nd (mg sn) 0.5 o 3 system. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 103, n. 8, p. 084104, 2008.
- BALKANSKI, M.; WALLIS, R.; HARO, E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. **Physical Review B**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 1928, 1983.
- BANDIELLO, E.; ERRANDONEA, D.; GONZALEZ-PLATAS, J.; RODRIGUEZ-HERNANDEZ, P.; MUNOZ, A.; BETTINELLI, M.; POPESCU, C. Phase behavior of tmvo4 under hydrostatic compression: An experimental and theoretical study. **Inorganic chemistry**, [s. l.], v. 59, n. 7, p. 4882–4894, 2020.
- BARBOSA, D.; PASCHOAL, C. Raman evidence for presence of high-temperature ferromagnetic clusters in magnetodielectric compound ba-doped la2nimno6. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 185, p. 125–129, 2017.
- BASHIR, A.; IKRAM, M.; KUMAR, R.; LISBOA-FILHO, P. N. Structural, electronic structure and magnetic studies of gdfe1-xnixo3 (x ≤ 0.5). **Journal of alloys and compounds**, [s. l.], v. 521, p. 183–188, 2012.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, [s. l.], p. 1–20, 2000.
- BOUZIANE, K.; YOUSIF, A.; ABDEL-LATIF, I.; HRICOVINI, K.; RICHTER, C. Electronic and magnetic properties of sm fe 1- x mn x o 3 orthoferrites (x= 0.1, 0.2, and 0.3). **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 97, n. 10, p. 10A504, 2005.
- BRUKER. **VERTEX 70v FT-IR Spectrometer**. 2005. Disponível em: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-research-spectrometers/vertex-research-ft-ir-spectrometer/vertex-70v-ft-ir-spectrometer.html>. Acesso em: 10 jan. 2023.
- BUGARIS, D. E.; HODGES, J. P.; HUQ, A.; LOYE, H.-C. Z. Crystal growth, structures, and optical properties of the cubic double perovskites ba2mgwo6 and ba2znwo6. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 184, n. 8, p. 2293–2298, 2011.

- BUKHARI, S.; AHMAD, J. Infrared active phonons and optical band gap in multiferroic  $\text{gdMnO}_3$  studied by infrared and uv-visible spectroscopy. **Acta Physica Polonica A**, [s. l.], v. 129, n. 1, p. 43–48, 2016.
- BURFOOT, J. C. **Ferroelectrics**: an introduction to the physical principles. (No Title), [s. l.], 1967.
- CHANDA, S.; SAHA, S.; DUTTA, A.; SINHA, T. Raman spectroscopy and dielectric properties of nanoceramic  $\text{NdFeO}_3$ . **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 48, n. 4, p. 1688–1693, 2013.
- CHANG, S.-J.; CHUNG, M.-H.; KAO, M.-Y.; LEE, S.-F.; YU, Y.-H.; KAUN, C.-C.; NAKAMURA, T.; SASABE, N.; CHU, S.-J.; TSENG, Y.-C.  $\text{GdFe}_0.8\text{Ni}_0.2\text{O}_3$ : a multiferroic material for low-power spintronic devices with high storage capacity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 11, n. 34, p. 31562–31572, 2019.
- CHEN, H.; FU, X.; AN, Q.; TANG, B.; ZHANG, S.; YANG, H.; LONG, Y.; HARFOUCHE, M.; WANG, H.; LI, Y. Determining the quality factor of dielectric ceramic mixtures with dielectric constants in the microwave frequency range. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 14120, 2017.
- CHEN, J.; FANG, L.; LI, J.; TANG, Y.; CHENG, K.; CAO, Y. Packing fraction, bond valence and crystal structure of  $\text{Avo}_4$  (a= eu, y) microwave dielectric ceramics with low permittivity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 31, p. 19180–19187, 2020.
- CHEN, W.; LI, Q. M.; PENG, J. F.; XU, Q.; ZHU, Q. Y. Ftir study of vanadium oxide nanotubes from lamellar structure. **Journal of materials science**, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 2625–2627, 2004.
- CHEN, Y.-C.; CHENG, H.-F.; LIU, H.-L.; CHIA, C.-T.; LIN, I.-N. Correlation of microwave dielectric properties and normal vibration modes of  $x\text{Ba}(\text{Mg}^{1/3}\text{Ta}^{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Ba}(\text{Mg}^{1/3}\text{Nb}^{2/3})\text{O}_3$  ceramics: Ii. infrared spectroscopy. **Journal of applied physics**, [s. l.], v. 94, n. 5, p. 3365–3370, 2003.
- CHENG, X.; GUO, D.; FENG, S.; YANG, K.; WANG, Y.; REN, Y.; SONG, Y. Structure and stability of monazite-and zircon-type  $\text{LaVO}_4$  under hydrostatic pressure. **Optical Materials**, [s. l.], v. 49, p. 32–38, 2015.
- CHOI, G.-K.; KIM, J.-R.; YOON, S. H.; HONG, K. S. Microwave dielectric properties of scheelite (a= ca, sr, ba) and wolframite (a= mg, zn, mn)  $\text{AMoO}_4$  compounds. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 27, n. 8-9, p. 3063–3067, 2007.
- CHOUDHURY, D.; MANDAL, P.; MATHIEU, R.; HAZARIKA, A.; RAJAN, S.; SUNDARESAN, A.; WAGHMARE, U.; KNUT, R.; KARIS, O.; NORDBLAD, P. *et al.* Near-room-temperature colossal magnetodielectricity and multiglass properties in partially disordered  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ . **Physical review letters**, [s. l.], v. 108, n. 12, p. 127201, 2012.
- CTIBOR, P.; KOTLAN, J.; PALA, Z.; SEDLACEK, J.; HAJKOVA, Z.; GRYGAR, T. M. Calcium titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ) dielectrics prepared by plasma spray and post-deposition thermal treatment. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 72, p. 123–132, 2015.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. [S. l.]: Pearson Education, 2014.
- DAI, Y.; CHEN, J.; TANG, Y.; XIANG, H.; LI, J.; FANG, L. Relationship between bond characteristics and microwave dielectric properties of  $\text{ReVO}_4$  (re= yb, ho) ceramics. **Ceramics International**, [s. l.], v. 49, n. 1, p. 875–881, 2023.

- DASS, R.; GOODENOUGH, J. Multiple magnetic phases of  $\text{La}_2\text{CoMnO}_{6-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0.05$ ). **Physical Review B**, [s. l.], v. 67, n. 1, p. 014401, 2003.
- DEY, T.; MALJUK, A.; EFREMOV, D.; KATAEVA, O.; GASS, S.; BLUM, C.; STECKEL, F.; GRUNER, D.; RITSCHHEL, T.; WOLTER, A. *et al.* Ba 2 yiro 6: a cubic double perovskite material with ir 5+ ions. **Physical Review B**, [s. l.], v. 93, n. 1, p. 014434, 2016.
- DI, Z.; LI-XIA, P.; ZE-MING, Q.; BIAO-BING, J.; XI, Y. Novel ultra-low temperature co-fired microwave dielectric ceramic at 400 degrees and its chemical compatibility with base metal. **Scientific reports**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 5980, 2014.
- DIAS, A.; MOREIRA, R. L. Far-infrared spectroscopy in ordered and disordered  $\text{BaMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  microwave ceramics. **Journal of applied physics**, [s. l.], v. 94, n. 5, p. 3414–3421, 2003.
- DIAS, A.; PASCHOAL, C. W. A.; MOREIRA, R. L. Infrared spectroscopic investigations in ordered barium magnesium niobate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 86, n. 11, p. 1985–1987, 2003.
- DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; CRONIN, S. B.; FILHO, A. G. S. **Solid State Properties**. [S. l.]: Springer, 2018.
- DZYALOSHINSKY, I. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. **Journal of physics and chemistry of solids**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 241–255, 1958.
- EIBSCHÜTZ, M.; SHTRIKMAN, S.; TREVES, D. Mössbauer studies of fe 57 in orthoferrites. **Physical review**, [s. l.], v. 156, n. 2, p. 562, 1967.
- EXPERTS, V. R. S. **X-RAY DIFFRACTION**. Bristol: [S. n.], 2015. Disponível em: <https://www.veqter.co.uk/files/rsm-techniques/veqter-x-ray-diffraction-technique.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2021.
- FEDOROV, I.; LORENZANA, J.; DORE, P.; MARZI, G. D.; MASELLI, P.; CALVANI, P.; CHEONG, S.-W.; KOVAL, S.; MIGONI, R. Infrared-active phonons of  $\text{LaMnO}_3$  and  $\text{CaMnO}_3$ . **Physical Review B**, [s. l.], v. 60, n. 17, p. 11875, 1999.
- FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. **Journal of applied physics**, [s. l.], v. 79, n. 8, p. 4740–4745, 1996.
- GATESHKI, M.; IGARTUA, J.; FAIK, A. Crystal structure and phase transitions of  $\text{Sr}_2\text{CdWO}_6$ . **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 180, n. 8, p. 2248–2255, 2007.
- GELLER, S.; WOOD, E. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. i. rare earth orthoferrites and  $\text{YFeO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ ,  $\text{YAlO}_3$ . **Acta Crystallographica**, [s. l.], v. 9, n. 7, p. 563–568, 1956.
- GERVAIS, F.; PIRIOU, B. Temperature dependence of transverse-and longitudinal-optic modes in  $\text{TiO}_2$  (rutile). **Physical Review B**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 1642, 1974.
- GHAYOUR, H.; ABDELLAHI, M.; BAHMANPOUR, M.; KHANDAN, A. Simulation of dielectric behavior in  $\text{rFeO}_3$  orthoferrite ceramics (r= rare earth metals). **Journal of Computational Electronics**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 1275–1283, 2016.



- GILLES, M. Magnetic properties of a gadolinium orthoferrite,  $\text{GdFeO}_3$ , crystal. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 1239–1243, 1956.
- GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Kristallochemie. **Naturwissenschaften**, [s. l.], v. 14, n. 21, p. 477–485, 1926.
- GUO, H.-H.; ZHOU, D.; LIU, W.-F.; PANG, L.-X.; WANG, D.-W.; SU, J.-Z.; QI, Z.-M. Microwave dielectric properties of temperature-stable zircon-type (Bi, Ce)  $\text{VO}_4$  solid solution ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 423–431, 2020.
- GUREVICH, V.; TAGANTSEV, A. Intrinsic dielectric loss in crystals. **Advances in Physics**, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 719–767, 1991.
- HLINKA, J.; PETZELT, J.; KAMBA, S.; NOUJNI, D.; OSTAPCHUK, T. Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics. **Phase transitions**, [s. l.], v. 79, n. 1-2, p. 41–78, 2006.
- HO, T. G.; HA, T. D.; PHAM, Q. N.; GIANG, H. T.; DO, T. A. T.; NGUYEN, N. T. Nanosized perovskite oxide  $\text{NdFeO}_3$  as material for a carbon-monoxide catalytic gas sensor. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 015012, 2011.
- JAKUBOVICS, J. P. **Magnetism and magnetic materials**. [S. l.]: CRC Press, 2023.
- JAMIL, M. T.; AHMAD, J.; BUKHARI, S. H.; AHMAD, H. Optical phonons and its effect on physical properties of rare-earth orthoferrites  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Nd, Gd, Dy, Er}$ ): Ir reflectivity measurements. **International Journal of Modern Physics B**, [s. l.], v. 32, n. 21, p. 1850229, 2018.
- KAJFEZ, D.; GUILLON, P. **Dielectric resonators**. 2nd ed. Atlanta: Noble Publishing Corporation, [s. l.], 1998.
- KAO, K. C. 2 - electric polarization and relaxation. In: KAO, K. C. (Ed.). **Dielectric Phenomena in Solids**. San Diego: Academic Press, 2004. p. 41–114. ISBN 978-0-12-396561-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123965615500128>. Acesso em: 02 set. 2022.
- KAUR, P.; SHARMA, K.; PANDIT, R.; KUMAR, R.; KOTNALA, R.; SHAH, J. Temperature dependent dielectric and magnetic properties of  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) orthoferrites. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 115, n. 22, p. 224102, 2014.
- KAUR, P.; SHARMA, K.; PANDIT, R.; CHOUDHARY, R.; KUMAR, R. Effect of swift heavy ion irradiation on structural and magnetic properties of  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x \leq 0.2$ ) thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 398, p. 220–229, 2016.
- KHALYAVIN, D.; SENOS, A. R.; MANTAS, P. Crystal structure of  $\text{Sr}_2\text{MgWO}_6$  and  $\text{Ba}_2\text{SrWO}_6$  determined by powder x-ray diffraction. **Powder Diffraction**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 280–283, 2004.
- KIM, D.-W.; KWON, D.-K.; YOON, S. H.; HONG, K. S. Microwave dielectric properties of rare-earth ortho-niobates with ferroelasticity. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 89, n. 12, p. 3861–3864, 2006.
- KIMEL, A.; KIRILYUK, A.; TSVETKOV, A.; PISAREV, R.; RASING, T. Laser-induced ultrafast spin reorientation in the antiferromagnet  $\text{TMFeO}_3$ . **Nature**, [s. l.], v. 429, n. 6994, p. 850–853, 2004.

KING, G.; WOODWARD, P. M. Cation ordering in perovskites. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 28, p. 5785–5796, 2010.

KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S. l.]: Wiley New York, 1996. v. 8.

KUBICEK, M.; BORK, A. H.; RUPP, J. L. Perovskite oxides—a review on a versatile material class for solar-to-fuel conversion processes. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 5, n. 24, p. 11983–12000, 2017.

KUMAR, S.; GIOVANNETTI, G.; BRINK, J. van den; PICOZZI, S. Theoretical prediction of multiferroicity in double perovskite  $\text{Y}_2\text{NiMnO}_6$ . **Physical Review B**, [s. l.], v. 82, n. 13, p. 134429, 2010.

KUTNJAK, Z.; PETZELT, J.; BLINC, R. The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon. **Nature**, [s. l.], v. 441, n. 7096, p. 956–959, 2006.

LARKIN, P. **Infrared and Raman spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation**. [S. l.]: Elsevier Science, 2017. ISBN 9780123870186.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. Gsas. **Report IAUR**, [s. l.], p. 86–748, 1994.

LAZAREVIĆ, Z. Ž.; JOVALEKIĆ, Č.; GILIĆ, M.; IVANOVSKI, V.; UMIĆEVIĆ, A.; SEKULIĆ, D.; ROMČEVIĆ, N. Ž. Yttrium orthoferrite powder obtained by the mechanochemical synthesis. **Science of Sintering**, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 277–284, 2017.

LEI, H.; HARDY, D.; GAO, F. Lead-free double perovskite  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ : fundamentals, applications, and perspectives. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 31, n. 49, p. 2105898, 2021.

LENG, K.; TANG, Q.; WEI, Y.; YANG, L.; XIE, Y.; WU, Z.; ZHU, X. Recent advances in re-based double perovskites: Synthesis, structural characterization, physical properties, advanced applications, and theoretical studies. **AIP Advances**, [s. l.], v. 10, n. 12, 2020.

LI, N.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; YANG, W. Perspective on the pressure-driven evolution of the lattice and electronic structure in perovskite and double perovskite. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 117, n. 8, 2020.

LI, N.-N.; LI, H.; TANG, R.-L.; HAN, D.-D.; ZHAO, Y.-S.; GAO, W.; ZHU, P.-W.; WANG, X. Doping effects on structural and magnetic evolutions of orthoferrite  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ . **Chinese Physics B**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 046105, 2014.

LI, W.; FANG, L.; SUN, Y.; TANG, Y.; CHEN, J.; LI, C. Preparation, crystal structure and microwave dielectric properties of rare-earth vanadates:  $\text{ReVO}_4$  (re = Nd, Sm). **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 46, p. 1956–1962, 2017.

LIMA, P.; SILVA, R.; CORREA, A.; BARBOSA, D.; SANTOS, C.; JUCÁ, R.; SOARES, J.; AYALA, A.; PASCHOAL, C. Magnetic and intrinsic dielectric properties of multiferroic  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 0.2$ ) perovskites. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 673, p. 415472, 2024.

- LIN, I.; CHIA, C.; LIU, H.; CHENG, H.; FREER, R.; BARWICK, M.; AZOUGH, F. Intrinsic dielectric and spectroscopic behavior of perovskite  $\text{Ba}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  microwave dielectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 102, n. 4, 2007.
- LIN, Q.; SONG, K.; LIU, B.; BAFROOEI, H. B.; ZHOU, D.; SU, W.; SHI, F.; WANG, D.; LIN, H.; REANEY, I. M. Vibrational spectroscopy and microwave dielectric properties of  $\text{A}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$  (A = Sr, Ba) ceramics for 5G applications. **Ceramics International**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 1171–1177, 2020.
- LIN, Y.; CHEN, X.; LIU, X. Relaxor-like dielectric behavior in  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  double perovskite ceramics. **Solid state communications**, [s. l.], v. 149, n. 19-20, p. 784–787, 2009.
- LIU, H.; YANG, X. A brief review on perovskite multiferroics. **Ferroelectrics**, [s. l.], v. 507, n. 1, p. 69–85, 2017.
- MAHATO, R. N.; SETHUPATHI, K.; SANKARANARAYANAN, V. Colossal magnetoresistance in the double perovskite oxide  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ . **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 107, n. 9, 2010.
- MAITI, T.; SAXENA, M.; ROY, P. Double perovskite ( $\text{Sr}_2\text{BBO}_6$ ) oxides for high-temperature thermoelectric power generation—a review. **Journal of Materials Research**, [s. l.], v. 34, n. 1, p. 107–125, 2019.
- MANAN, A.; QAZI, I. Dielectric properties of ceramics for microwave and millimeterwave applications. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON AEROSPACE SCIENCE & ENGINEERING, 2013. **Anais** [...]. Islamabad, Pakistan, 2013. p. 1–7.
- MANOUN, B.; EZZAHI, A.; BENMOKHTAR, S.; IDER, A.; LAZOR, P.; BIH, L.; IGARTUA, J. X-ray diffraction and raman spectroscopy studies of temperature and composition induced phase transitions in  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{ZnWO}_6$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) double perovskite oxides. **Journal of alloys and compounds**, [s. l.], v. 533, p. 43–52, 2012.
- MANOUN, B.; IGARTUA, J.; GATESHKI, M.; SAXENA, S. High-pressure study of the  $\text{Sr}_2\text{CoWO}_6$  ordered double perovskite tungstate oxide. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 888, n. 1-3, p. 244–252, 2008.
- MATHUR, S.; SHEN, H.; LECERF, N.; KJEKSHUS, A.; FJELLVAAG, H.; GOYA, G. F. Nanocrystalline orthoferrite  $\text{GdFeO}_3$  from a novel heterobimetallic precursor. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 14, n. 19, p. 1405–1409, 2002.
- MATHUR, S.; VEITH, M.; RAPALAVICIUTE, R.; SHEN, H.; GOYA, G. F.; FILHO, W. L. M.; BERQUO, T. S. Molecule derived synthesis of nanocrystalline  $\text{YFeO}_3$  and investigations on its weak ferromagnetic behavior. **Chemistry of materials**, [s. l.], v. 16, n. 10, p. 1906–1913, 2004.
- MINH, N. Q. Ceramic fuel cells. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 76, n. 3, p. 563–588, 1993.
- MIYAZAWA, S. Optical crystals survived in information technology systems. **Opto-Electronics Review**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 77–84, 2003.
- NIKONOV, A.; KUTERBEKOV, K.; BEKMYRZA, K. Z.; PAVZDERIN, N. A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode. **Eurasian Journal of Physics and Functional Materials**, [s. l.], v. 2, n. 3, p. 274–292, 2018.

NIU, X.; LI, H.; LIU, G. Preparation, characterization and photocatalytic properties of  $\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  (re= sm, eu, gd). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 232, n. 1-2, p. 89–93, 2005.

OHSATO, H. Functional advances of microwave dielectrics for next generation. **Ceramics International**, [s. l.], v. 38, p. S141–S146, 2012.

PAIVA, D. V. M.; SILVA, M. A. S. d.; SOMBRA, A. S. B.; FECHINE, P. B. A. Dielectric investigation of the  $\text{Sr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  double perovskite at rf/microwave frequencies. **RSC advances**, [s. l.], v. 6, n. 48, p. 42502–42509, 2016.

PANCHAL, V.; LÓPEZ-MORENO, S.; SANTAMARÍA-PÉREZ, D.; ERRANDONEA, D.; MANJÓN, F.; RODRÍGUEZ-HERNANDEZ, P.; MUÑOZ, A.; ACHARY, S.; TYAGI, A. Zircon to monazite phase transition in  $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ : X-ray diffraction and raman-scattering measurements. **Physical Review B**, [s. l.], v. 84, n. 2, p. 024111, 2011.

POPLAVKO, Y.; DIDENKO, Y.; YAKIMENKO, Y. Physical mechanisms determining microwave dielectrics properties (part 2. dielectric losses nature). In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGY, 35. 2015. **Anais [...]**. [S. l.], 2015. p. 29–34.

REANEY, I. M.; IDDLES, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 89, n. 7, p. 2063–2072, 2006.

ROGADO, N. S.; LI, J.; SLEIGHT, A. W.; SUBRAMANIAN, M. A. Magnetocapacitance and magnetoresistance near room temperature in a ferromagnetic semiconductor:  $\text{La}_{2-x}\text{NiMnO}_6$ . **Advanced Materials**, [s. l.], v. 17, n. 18, p. 2225–2227, 2005.

ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.

RUFFO, A.; MOZZATI, M. C.; ALBINI, B.; GALINETTO, P.; BINI, M. Role of non-magnetic dopants (Ca, Mg) in  $\text{Gd}_{0.3}\text{FeO}_3$  perovskite nanoparticles obtained by different synthetic methods: Structural, morphological and magnetic properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 31, p. 18263–18277, 2020.

RYTZ, D.; FONTANA, M.; SERVOIN, J.; GERVAIS, F. High-temperature infrared-reflectivity study of the soft mode in  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  for a Nb concentration  $x = 0.018$ . **Physical Review B**, [s. l.], v. 28, n. 10, p. 6041, 1983.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R.; TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s. l.], v. 22, n. 3, 2000.

SEBASTIAN, M.; UBIC, R.; JANTUNEN, H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties. **International Materials Reviews**, [s. l.], v. 60, n. 7, p. 392–412, 2015.

SHAFI, S. P.; KOTYK, M. W.; CRANSWICK, L. M.; MICHAELIS, V. K.; KROEKER, S.; BIERINGER, M. In situ powder x-ray diffraction, synthesis, and magnetic properties of the defect zircon structure  $\text{Sr}_{0.4-x}\text{Ca}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ . **Inorganic chemistry**, [s. l.], v. 48, n. 22, p. 10553–10559, 2009.

- SHAH, J.; KOTNALA, R. K. Room temperature magnetoelectric coupling enhancement in mg-substituted polycrystalline  $\text{gdfeo}_3$ . **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 67, n. 4, p. 316–319, 2012.
- SHANNON, R. D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. **Journal of Applied physics**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 348–366, 1993.
- SHI, C.-Y.; HAO, Y.-M.; HU, Z.-B. Microstructure and colossal dielectric behavior of  $\text{ca}_2\text{timno}_6$  ceramics. **Scripta Materialia**, [s. l.], v. 64, n. 3, p. 272–275, 2011.
- SILVA, R.; MOREIRA, R.; ALMEIDA, R.; PANIAGO, R.; PASCHOAL, C. Intrinsic dielectric properties of magnetodielectric  $\text{la}_2\text{comno}_6$ . **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 117, n. 21, p. 214105, 2015.
- SILVA, R.; NONATO, A.; MOREIRA, R.; ALMEIDA, R.; PASCHOAL, C. High-temperature structural phase transition and infrared dielectric features of  $\text{la}_2\text{comno}_6$ . **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 129, p. 110878, 2020.
- SILVA, R.; SANTOS, C.; REICHLOVA, H.; MARTI, X.; PANIAGO, R.; PASCHOAL, C. Short-range antiferromagnetic interaction and spin-phonon coupling in  $\text{la}_2\text{comno}_6$  double perovskite. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 123, p. 103426, 2022.
- SILVA, R. X.; MENEZES, A. S. de; ALMEIDA, R. M.; MOREIRA, R. L.; PANIAGO, R.; MARTI, X.; REICHLOVA, H.; MARYŠKO, M.; REZENDE, M. V. d. S.; PASCHOAL, C. W. A. Structural order, magnetic and intrinsic dielectric properties of magnetoelectric  $\text{la}_2\text{comno}_6$ . **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 661, p. 541–552, 2016.
- SINGH, M.; TRUONG, K.; FOURNIER, P. Magnetodielectric effect in double perovskite  $\text{la}_2\text{comno}_6$  thin films. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 91, n. 4, 2007.
- SIRAGAM, S.; DUBEY, R.; PAPPULA, L.; BABU, G. S. Synthesis and investigation of dielectric ceramic nanoparticles for microstrip patch antenna applications. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 3929, 2022.
- STUART, B. H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2004.
- SU, L.; ZHANG, X.-Q.; DONG, Q.-Y.; KE, Y.-J.; HOU, K.-Y.; YANG, H.-t.; CHENG, Z.-H. Spin reorientation and magnetocaloric effect of  $\text{gdfe}_{1-x}\text{mxno}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) single crystals. **Physica B: Condensed Matter**, [s. l.], v. 575, p. 411687, 2019.
- SUN, L.; ZHAO, X.; LI, Y.; LI, P.; SUN, H.; CHENG, X.; FAN, W. First-principles studies of electronic, optical, and vibrational properties of  $\text{lavo}_4$  polymorph. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 108, n. 9, p. 093519, 2010.
- TEM5PSU. **Magnetic hysteresis.png**. 2014. Disponível em: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Magnetic\\_hysteresis.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Magnetic_hysteresis.png). Acesso em: 22 jul. 2022.
- TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. **Journal of applied crystallography**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- TOKUNAGA, Y.; FURUKAWA, N.; SAKAI, H.; TAGUCHI, Y.; ARIMA, T.-h.; TOKURA, Y. Composite domain walls in a multiferroic perovskite ferrite. **Nature materials**, [s. l.], v. 8, n. 7, p. 558–562, 2009.

- TREVES, D. Magnetic studies of some orthoferrites. **Physical Review**, [*s. l.*], v. 125, n. 6, p. 1843, 1962.
- TRUONG, K.; LAVERDIÈRE, J.; SINGH, M.; JANDL, S.; FOURNIER, P. Impact of co/ mn cation ordering on phonon anomalies in la<sub>2</sub>co<sub>1-x</sub>mn<sub>1+x</sub>o<sub>6</sub> double perovskites: Raman spectroscopy. **Physical Review B**, [*s. l.*], v. 76, n. 13, p. 132413, 2007.
- TRUONG, K.; SINGH, M.; JANDL, S.; FOURNIER, P. Influence of ni/mn cation order on the spin-phonon coupling in multifunctional la<sub>2</sub>nimno<sub>6</sub> epitaxial films by polarized raman spectroscopy. **Physical Review B**, [*s. l.*], v. 80, n. 13, p. 134424, 2009.
- VANDANA, C. S.; RUDRAMADEVI, B. H. Structural, magnetic and dielectric properties of cobalt doped gdfeo<sub>3</sub> orthoferrites. **Materials Research Express**, [*s. l.*], v. 6, n. 12, p. 126126, 2020.
- VARGHESE, E.; KUMAR, S.; PATHAK, B.; SEN, S. Temperature-induced crystallinity and vibrational properties in samarium orthovanadate. **Physical Review B**, [*s. l.*], v. 101, n. 17, p. 174112, 2020.
- WANG, D.; LI, L.; JIANG, J.; LU, Z.; WANG, G.; SONG, K.; ZHOU, D.; REANEY, I. M. Cold sintering of microwave dielectric ceramics and devices. **Journal of Materials Research**, [*s. l.*], v. 36, p. 333–349, 2021.
- WANG, K.; ZHOU, H.; ZHOU, X.; LUAN, X.; HU, S.; DENG, J.; LI, S.; LIU, X. High relative permittivity bi<sub>4</sub>b<sub>2-x</sub>o<sub>9+3x/2</sub> (x= 1.5, 2, 2.5, 3) microwave ceramics for ultcc technology. **Ceramics International**, [*s. l.*], v. 46, n. 9, p. 13841–13847, 2020.
- WANG, Y.; ZUO, R.; ZHANG, C.; ZHANG, J.; ZHANG, T. Low-temperature-fired revo<sub>4</sub> (re= la, ce) microwave dielectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [*s. l.*], v. 98, n. 1, p. 1–4, 2015.
- WANG, Z.-Q.; LAN, Y.-S.; ZENG, Z.-Y.; CHEN, X.-R.; CHEN, Q.-F. Magnetic structures and optical properties of rare-earth orthoferrites rfeo<sub>3</sub> (r= ho, er, tm and lu). **Solid State Communications**, [*s. l.*], v. 288, p. 10–17, 2019.
- WHITE, R. Review of recent work on the magnetic and spectroscopic properties of the rare-earth orthoferrites. **Journal of Applied Physics**, [*s. l.*], v. 40, n. 3, p. 1061–1069, 1969.
- XIANG, H.; FANG, L.; JIANG, X.; TANG, Y.; LI, C. A novel temperature stable microwave dielectric ceramic with garnet structure: Sr<sub>2</sub>namg<sub>2</sub>v<sub>3</sub>o<sub>12</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, [*s. l.*], v. 99, n. 2, p. 399–401, 2016.
- XIAO, E.-c.; CAO, Z.; LI, J.; LI, X.-H.; LIU, M.; YUE, Z.; CHEN, Y.; CHEN, G.; SONG, K.; ZHOU, H. *et al.* Crystal structure, dielectric properties, and lattice vibrational characteristics of linipo<sub>4</sub> ceramics sintered at different temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, [*s. l.*], v. 103, n. 4, p. 2528–2539, 2020.
- XIAO, E.-C.; REN, Q.; CAO, Z.; DOU, G.; QI, Z.-M.; SHI, F. Phonon characteristics and intrinsic properties of phase-pure camoo<sub>4</sub> microwave dielectric ceramic. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [*s. l.*], v. 31, p. 5686–5691, 2020.
- YANG, H.; ZHANG, S.; YANG, H.; YUAN, Y.; LI, E. Vibrational spectroscopic and crystal chemical analyses of double perovskite y<sub>2</sub>mg<sub>2</sub>tio<sub>6</sub> microwave dielectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, [*s. l.*], v. 103, n. 2, p. 1121–1130, 2020.

YOON, S. H.; KIM, D.-W.; CHO, S.-Y.; HONG, K. S. Investigation of the relations between structure and microwave dielectric properties of divalent metal tungstate compounds. **Journal of the European Ceramic Society**, [*s. l.*], v. 26, n. 10-11, p. 2051–2054, 2006.

ZHOU, D.; LI, W.-B.; XI, H.-H.; PANG, L.-X.; PANG, G.-S. Phase composition, crystal structure, infrared reflectivity and microwave dielectric properties of temperature stable composite ceramics (scheelite and zircon-type) in  $\text{BiVO}_4$ – $\text{YVO}_4$  system. **Journal of Materials Chemistry C**, [*s. l.*], v. 3, n. 11, p. 2582–2588, 2015.

ZHOU, D.; PANG, L.-X.; GUO, J.; QI, Z.-M.; SHAO, T.; YAO, X.; RANDALL, C. A. Phase evolution, phase transition, and microwave dielectric properties of scheelite structured  $\text{xBi}_{1/3}\text{M}_{2/3}\text{O}_4$ – $(1-x)\text{BiVO}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) low temperature firing ceramics. **Journal of Materials Chemistry**, [*s. l.*], v. 22, n. 40, p. 21412–21419, 2012.

ZHOU, D.; PANG, L.-X.; GUO, J.; QI, Z.-M.; SHAO, T.; WANG, Q.-P.; XIE, H.-D.; YAO, X.; RANDALL, C. A. Influence of Ce substitution for Bi in  $\text{BiVO}_4$  and the impact on the phase evolution and microwave dielectric properties. **Inorganic chemistry**, [*s. l.*], v. 53, n. 2, p. 1048–1055, 2014.

ZHOU, H.; TAN, X.; HUANG, J.; WANG, N.; FAN, G.; CHEN, X. Phase structure, sintering behavior and adjustable microwave dielectric properties of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$  solid solution ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, [*s. l.*], v. 696, p. 1255–1259, 2017.

ZURMÜHLEN, R.; PETZELT, J.; KAMBA, S.; VOITSEKHOVSKII, V. V.; COLLA, E.; SETTER, N. Dielectric spectroscopy of  $\text{Ba}(\text{Bi}_{1/2}\text{B}_{1/2})\text{O}_3$  complex perovskite ceramics: correlations between ionic parameters and microwave dielectric properties. i. infrared reflectivity study (1012–1014 Hz). **Journal of applied physics**, [*s. l.*], v. 77, n. 10, p. 5341–5350, 1995.

## APÊNDICE A – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### A.1 Fundamentos de difração de raios X

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen com seus estudos sobre raios catódicos (como era chamado o fluxo de 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).

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 em 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 raios X para cristais, Laue recebeu o Nobel de física em 1912.

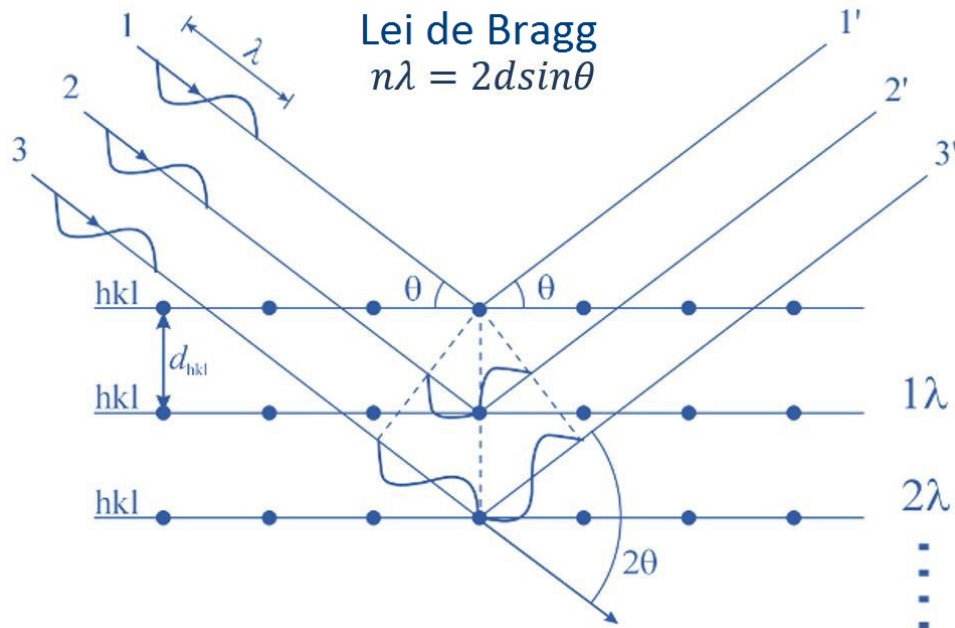
Para tratar da difração de raios X é necessário, primeiramente, entender o princípio físico utilizado. O fenômeno da difração é definido como desvio na propagação da luz e na consequente interferência construtiva ou destrutiva desses feixes espalhados. No estudo de difração de ondas por cristais e como 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 uma melhor 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  $\lambda$ . Juntamente com a Figura 29 (Experts, 2015) a lei de Bragg é definida como:

$$2d.\text{sen}(\theta) = n\lambda. \quad (\text{A.1})$$



Figura 29 – Ilustração da lei de Bragg. Os planos refletoras não têm nenhuma relação com a superfície da amostra.



Fonte: Experts (2015).

Onde ( $d$ ) é a distância entre planos,  $\theta$  o ângulo de incidência e  $\lambda$  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 haver um pico de interferência construtivo intenso, os feixes espalhados de todos os planos devem se somar em fase e isso ocorre para  $\theta$  específicos. Como cada plano reflete de 0,1% a 0,001% dessa forma são necessários de  $10^3$  a  $10^5$  planos.

Com relação à intensidade são necessários conhecer o quanto os átomos da base do cristal são capazes 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 à concentração de elétrons e devido a essa periodicidade a série de Fourier para uma função periódica unidimensional, em suma, será:

$$n(x) = \sum_p n_p \exp(i2\pi p x/a). \quad (\text{A.2})$$

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 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:

$$n(x) = \sum_g n_g \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}). \quad (\text{A.3})$$

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:

$$\vec{G} = \vartheta_1 \vec{b}_1 + \vartheta_2 \vec{b}_2 + \vartheta_3 \vec{b}_3. \quad (\text{A.4})$$

Sendo  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$  e  $\vartheta_3$  são valores inteiros. Os vetores  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$  determinam os eixos da rede recíproca pelas expressões:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (\text{A.5})$$

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 os vetores primitivos da rede recíproca, e também que apresentam a seguinte propriedade em relação aos eixos da rede cristalina:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (\text{A.6})$$

Quando observamos um gráfico de dispersão 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.

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:

$$F = \int n(\vec{r}) \exp[-i\Delta\vec{k} \cdot \vec{r}] dV. \quad (\text{A.7})$$

Com  $\Delta\vec{k} = \vec{k}' - \vec{k}$ , 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:

$$F = N \int_{\text{célula}} n(\vec{r}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{r}] dV = NS. \quad (\text{A.8})$$

Onde S seria o fator de estrutura. Devido à 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:

$$n(\vec{r}) = \sum_j^a n_j(\vec{r} - \vec{r}_j). \quad (\text{A.9})$$

Sendo (a) o 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:

$$S = \sum_j^a \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \int n(\vec{\rho}) \exp[-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}] dV. \quad (\text{A.10})$$

A partir dessa equação temos a definição do fator atômico, o qual é representado pela integração (realizada sobre todo o espaço) e que podemos resumir-la como uma função ( $f_j$ ), consequentemente, o fator de estrutura pode ser simplificado como:

$$S = \sum_j^a f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j). \quad (\text{A.11})$$

Outra propriedade física que interfere na intensidade é o fator de multiplicidade (p), pois existem planos que apresentam uma mesma distância interplanar e assim 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 ligados a intensidade são conhecidos como o fator de Lorentz e o fator de polarização. É possível combiná-los a fim de que sua definição seja simplificada através da seguinte expressão:

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(2\theta) \cos(\theta)}. \quad (\text{A.12})$$

Por fim, deve-se considerar 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 ocasionando 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:

$$I = |F|^2 p \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2(2\theta) \cos(\theta)} e^{-2M}. \quad (\text{A.13})$$

Para podermos estudar de maneira detalhada a estrutura da composição da nossa amostra é preciso construir difratogramas teóricos e compará-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 (Kittel *et al.*, 1996; Bleicher; Sasaki, 2000).

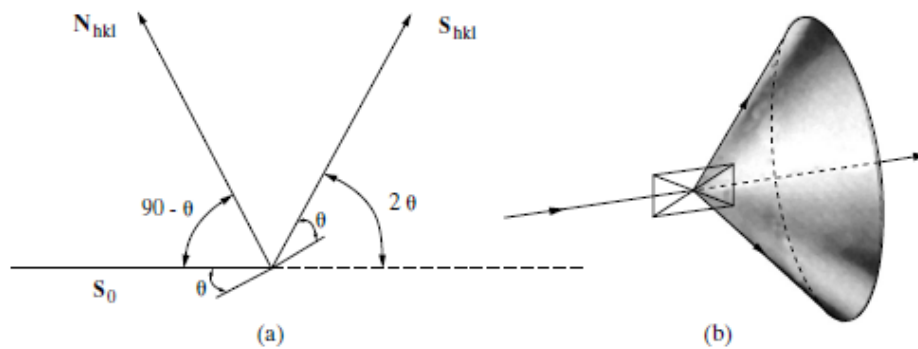
Existem diversas formas para se realizar uma medida de difração de raios X, como o método de Laue, do cristal rotativo e o método do pó. Tais técnicas são necessárias, pois a lei Bragg, como mostra a Equação A.1, impõe condições estritas para o  $\lambda$  e o  $\theta$  de qualquer cristal, assim não é possível produzir feixes difratados utilizando uma configuração aleatória de um monocristal e uma radiação monocromática. É preciso durante o experimento variar o  $\lambda$  ou  $\theta$  continuamente a fim de atender a lei de Bragg.

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

Neste trabalho foi utilizado o método do pó cujo  $\lambda$  é fixo e o  $\theta$  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 uma reflexão particular sob um plano específico (hkl) o raio difratado é formado como segue a Figura 30 (a) a baixo:

Figura 30 – Formação do cone de difração no método do pó.



Fonte: Cullity; Stock (2014).

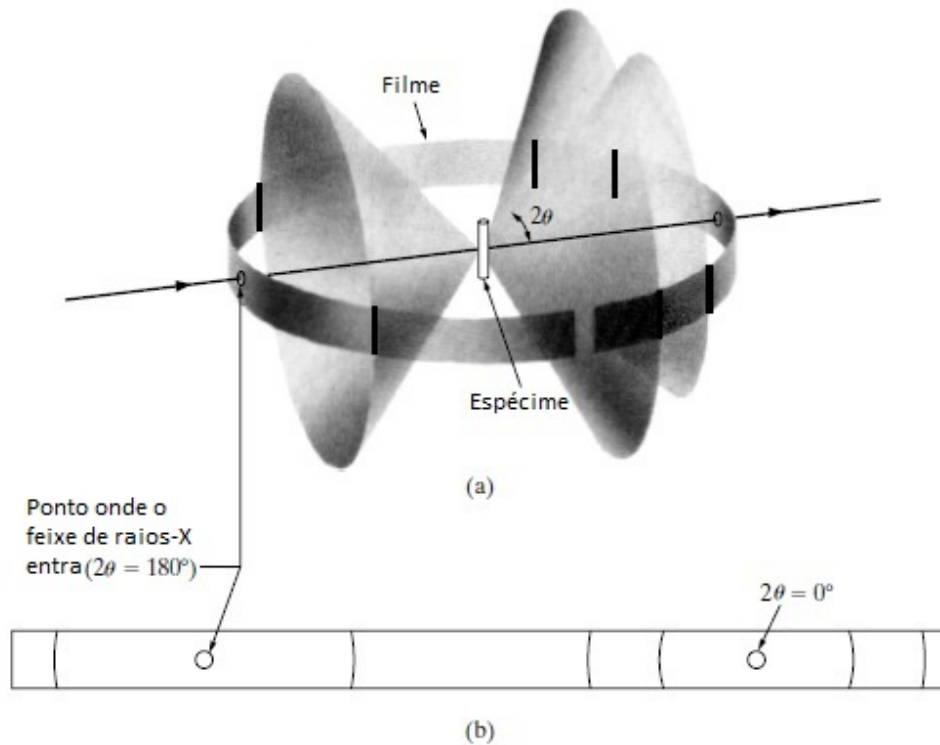
Onde  $\vec{S}_0$  é o feixe incidente,  $\vec{S}_{hkl}$  o feixe refletido e  $\vec{N}_{hkl}$  a normal do plano. Ao girar o plano de tal forma que  $\theta$  permaneça constante é possível produzir a Figura 30 (b), a qual representa um cone com um eixo coincidente ao do raio transmitido. Por tanto, 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 31 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 segundo a Figura 31 (b). Por meio dessa figura, também, recorrendo à lei de Bragg, é possível determinar o espaçamento entre os planos, se já tiverem sido definidos o  $\theta$  e o  $\lambda$ . 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.

Como exemplo, a Figura 32 ilustra os padrões produzidos por alguns pós, pós-metálicos e cada linha é construída por meio de inúmeros pontos minúsculos, dos quais cada ponto representa um grão cristalino.

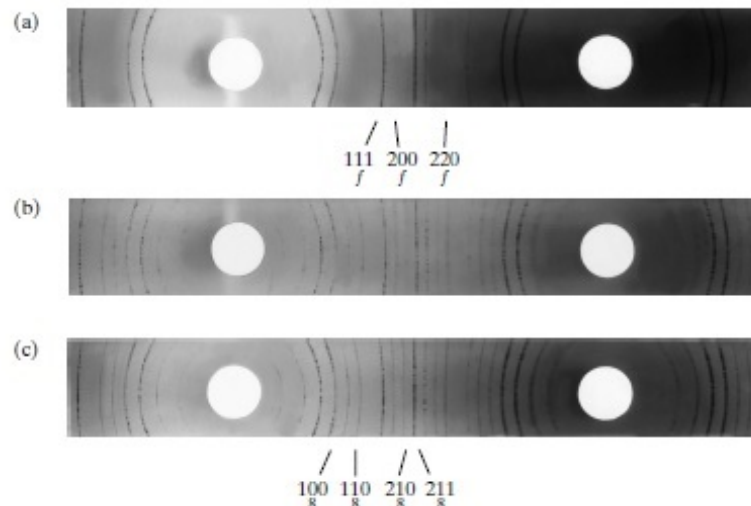
Levando essa difração para o espaço recíproco, a amostra cujos grãos cristalinos estão orientados aleatoriamente, apresentam nesse caso uma série de cascas (esféricas) de rede recíprocas centradas na origem da rede recíproca. Para se construir a rede recíproca que represente a amostra em pó, primeiramente, seleciona-se um grão e reproduz a rede recíproca em relação a ele, em seguida rotaciona os pontos da rede mediante 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 33 fornece um bom exemplo das esferas.

Figura 31 – Método de Hull/Debye–Scherrer: (a) relação entre a amostra, filme e o raio incidente; (b) resultado quando o filme é estendido.



Fonte: Cullity; Stock (2014).

Figura 32 – 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.

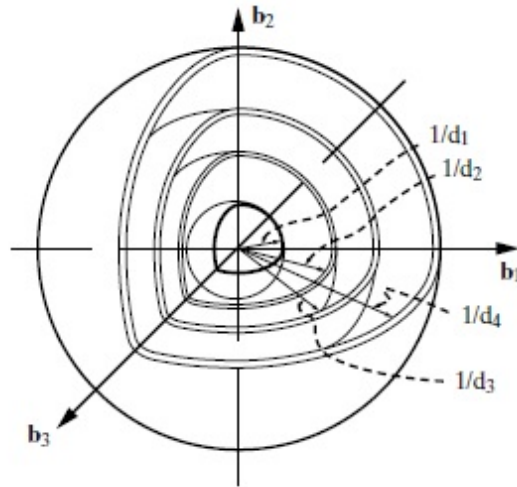


Fonte: Cullity; Stock (2014).

Combinando a série de cascas esféricas de rede recíprocas com a esfera de Ewald<sup>1</sup> obtém-se o que é chamado de loci do fator de estrutura. Selecionando um ponto da casca esférica e girando-o em todas as posições possíveis, produz-se uma interseção entre a casca e a esfera de

<sup>1</sup> Construção 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.

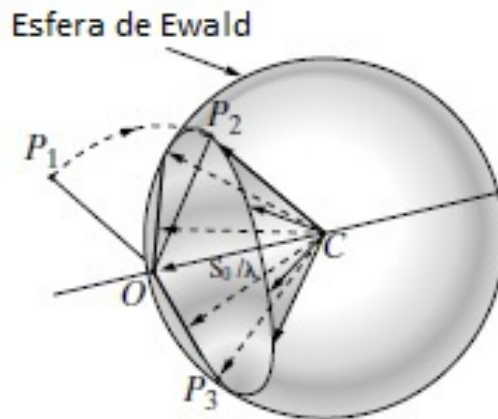
Figura 33 – Cascas esféricas da rede recíproca com raios  $1/d_2$ ,  $1/d_3$  e  $1/d_4$ .



Fonte: Cullity; Stock (2014).

Ewald com a forma de um círculo e o locus do fator de estrutura se apresenta como um cone. A Figura 34 apresenta uma representação clara da combinação.

Figura 34 – Cone de difração da interseção entre a casca da rede recíproca e a esfera de Ewald. Ao rotacionar o ponto  $P_1$  em relação à origem da rede recíproca, ele intercepta a esfera de Ewald nos pontos  $P_2$  e  $P_3$  entre outros no círculo.



Fonte: Cullity; Stock (2014).

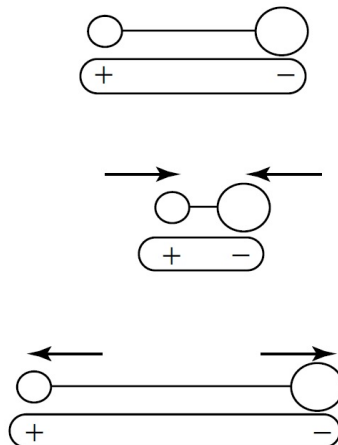
O método do pó é a técnica mais adequada para se determinar com grande precisão os parâmetros de rede e na identificação de fases da amostra. É possível utilizá-la mesmo quando a amostra esteja isolada ou em misturas como ligas polifásicas, produtos de corrosão, refratários e rochas (Cullity; Stock, 2014).

## A.2 Fundamentos da espectroscopia de infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho, assim como a espectroscopia Raman, certamente é um dos métodos de análise mais utilizados para o estudo de materiais. Ela nos fornece as vibrações fundamentais características, as quais são necessárias para compreender a estrutura molecular. Uma das grandes vantagens da técnica é que as amostras podem ser examinadas em abundância e em escalas microscópicas, varrendo também uma ampla faixa de temperaturas e estados físicos (por exemplo, gases, líquidos, látex, pós, filmes, fibras ou como uma superfície ou uma camada incorporada). E dependendo do estado da amostra existem diferentes métodos (absorção, reflexão ou transmissão) para se obter o espectro.

Como mencionado, a técnica de espectroscopia de infravermelho é baseada nas vibrações atômicas de uma molécula. Visto que tais vibrações mudam de molécula para molécula, logo cada espectro será único em si. Ao passar a radiação infravermelha por meio de uma amostra e identificando o quanto da radiação incidente é absorvida em uma determinada energia, é possível obter um espectro infravermelho. Para uma molécula apresentar absorções no infravermelho ela necessita de uma característica específica, seu momento de dipolo elétrico deve variar durante a vibração causada pela interação com essa radiação. Como exemplo, a Figura 35 ilustra uma molécula diatômica heteronuclear 'infravermelha-ativa'.

Figura 35 – Variação no momento de dipolo elétrico de uma molécula diatômica heteronuclear.



Fonte: Larkin (2017).

Através da Figura 35 observa-se que as ligações químicas dos átomos podem ser associadas às frequências de vibrações e definidas por meio das constantes de mola (tipo de ligação) entre os átomos, suas respectivas massas e como estão distribuídas. Assim, se o feixe incidente apresentar energia adequada aos níveis vibracionais energéticos dos átomos da amostra,



logo surgirá um pico no espectro devido à absorção dessa radiação se houver uma variação do momento de dipolo elétrico durante a vibração (Stuart, 2004; Almeida, 2015).

O espectro de infravermelho é dividido em três principais regiões: o infravermelho distante (FIR) ( $<400 \text{ cm}^{-1}$ ), infravermelho médio (MIR) ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) e infravermelho próximo (*Near Infrared* (NIR)) ( $13000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ). Esse espectro é obtido através do plote da intensidade das bandas de absorbância, transmitância ou refletância (as duas últimas variando de 0 a 100%), contra o número de onda, que é proporcional a diferença entre os estados vibracionais fundamental e os excitados. E as intensidades mencionadas a cima podem ser usadas para trabalhos quantitativos (absorbância) ou para interpretação espectral (transmitância e refletância) (Larkin, 2017).

Para este trabalho focamos apenas no método de reflexão (refletância), o qual é utilizado em amostras que são difíceis de analisar pela técnica de transmissão. O método de refletância pode ser dividido em duas categorias: medida de refletância interna, a qual parte do efeito da reflexão total atenuada (RTA) e a medida de refletância externa que envolve, basicamente, um feixe de infravermelho refletido diretamente na superfície da amostra. No caso da refletância externa ainda se pode dividi-la em especular, onde os ângulos de incidência e reflexão do feixe são os mesmos, e difusa (comumente chamada de *diffuse reflectance (infrared) technique* (DRIFT)), onde nesse caso a amostra reflete em diferentes ângulos a radiação incidente.

Na reflexão especular, a luz refletida está diretamente relacionada ao ângulo de incidência, índice de refração, rugosidade superficial e das propriedades de absorção da amostra. Os resultados obtidos por meio da reflexão especular são, de certa forma, diferentes de um espectro de transmissão, visto que as bandas são provenientes da superposição do espectro do coeficiente de extinção<sup>2</sup> com a dispersão do índice de refração (conforme as relações de Fresnel). Porém, utilizando uma transformação de Kramers-Kronig é possível corrigir o espectro tornando-o mais parecido com um espectro de transmissão e dessa forma facilitando a sua interpretação (Stuart, 2004).

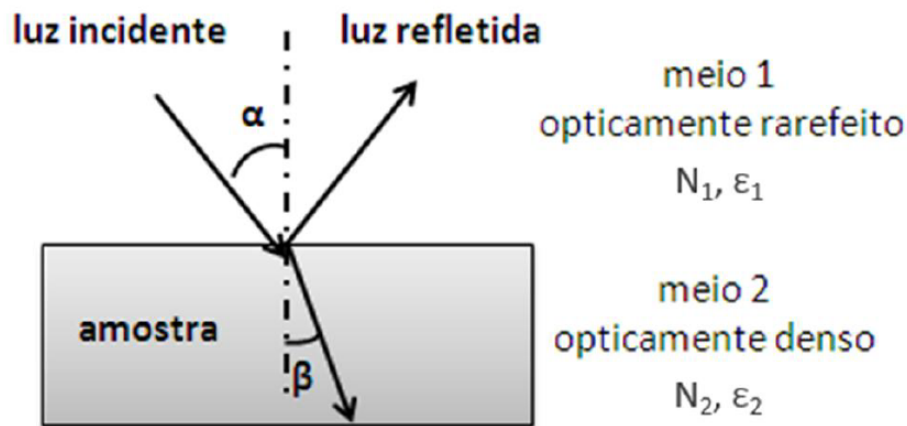
A distribuição de intensidade entre luz refletida e transmitida em interfaces ópticas planas é baseada na teoria de Maxwell e nas equações de Fresnel. A refletividade ( $R$ ) relaciona a intensidade ( $I_R$ ) da luz refletida com a intensidade ( $I_0$ ) da luz incidente:

$$R = |r|^2 = \frac{I_R}{I_0}. \quad (\text{A.14})$$

<sup>2</sup> Capacidade que um mol de substância tem para atenuar a luz incidida em um dado comprimento de onda.

Onde ( $r$ ) representa o coeficiente de amplitude ou de refletância. A refletividade medida ( $R$ ) é dependente da polarização, assim a luz refletida pelo material pode apresentar uma polarização paralela ( $p$ ) ou perpendicular ( $s$ ) ao plano de incidência e ser medida em função do ângulo de incidência ( $\alpha$ ) e da frequência da luz. Os coeficientes respectivos ( $R_p = |r_p|^2$  e  $R_s = |r_s|^2$ ) estão relacionados à permissividade complexa por meio das equações de Fresnel. E estas podem ser determinadas a partir das condições de contorno sobre os campos na interface entre duas superfícies de permissividades dielétricas constantes iguais a  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  como mostra a Figura 36:

Figura 36 – Sistema para reflexão externa especular. Reflexão da luz em uma interface óptica plana com  $N_2 > N_1$  ( $\alpha$  representa o ângulo de incidência e  $\beta$  o ângulo de refração).



Fonte: Almeida (2015).

Os coeficientes mencionados anteriormente para as polarizações ( $p$ ) e ( $s$ ) são definidos como:

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = \frac{-\sqrt{\epsilon_2}N_1\cos\alpha + \sqrt{\epsilon_1}N_2\cos\beta}{\sqrt{\epsilon_2}N_1\cos\alpha + \sqrt{\epsilon_1}N_2\cos\beta} \quad (\text{A.15})$$

e

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = \frac{N_1\cos\alpha - N_2\cos\beta}{N_1\cos\alpha + N_2\cos\beta}. \quad (\text{A.16})$$

Os índices  $r$  e  $i$ , representados nos campos elétricos paralelos,  $E_p$ , e perpendicular,  $E_s$ , ao plano de incidência, significam, respectivamente, os campos elétricos das ondas refletida e incidente. Já  $\epsilon_2$  e  $N_2$  são, nessa ordem, a constante dielétrica e o índice de refração complexos no interior do meio 2 (amostra), enquanto  $\epsilon_1$  e  $N_1$  são as quantidades correspondentes no meio 1 (vácuo ou ar) (Dresselhaus *et al.*, 2018).

Como é possível utilizar os dados de refletância para se determinar as propriedades ópticas das substâncias de interesse, logo, a fim de alcançar esse objetivo será necessário análises

matemáticas complexas para se extrair resultados tanto qualitativos quanto quantitativos.

Sendo uma onda plana de um campo elétrico representada pela seguinte equação:

$$E(x,t) = E_0 \exp[i(qx - \omega t)]. \quad (\text{A.17})$$

Essa onda incide sobre a superfície de um meio e a partir dela é produzido um espectro de infravermelho, onde se retira as relações entre as propriedades ópticas e dielétricas do material. Podemos descrever uma perturbação no meio causada por essa onda através da expressão da equação de onda:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{\varepsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}. \quad (\text{A.18})$$

Onde  $\varepsilon(\omega)$  indica a constante dielétrica do meio e conseqüentemente obtém-se uma relação do vetor de onda ( $q$ ) com a constante dielétrica:

$$q^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon(\omega). \quad (\text{A.19})$$

Visto que o índice de refração pode ser expresso, para a maioria dos materiais, como:  $N = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ , assim:

$$q = \frac{N\omega}{c}. \quad (\text{A.20})$$

Nesse aspecto tem-se o índice de refração complexo e a função dielétrica complexa expressos por:

$$N(\omega) = \tilde{n}(\omega) + i\tilde{k} \quad (\text{A.21})$$

e

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{A.22})$$

com:

$$\varepsilon'(\omega) = \tilde{n}^2 - \tilde{k}^2 \quad (\text{A.23})$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = 2\tilde{n}\tilde{k}. \quad (\text{A.24})$$

Os termos  $\tilde{n}$  e  $\tilde{k}$  são chamados de constantes ópticas do sólido, onde  $\tilde{n}$  é o índice de refração (real) e  $\tilde{k}$  é o coeficiente de extinção (Dresselhaus *et al.*, 2018). Ao substituir a Equação A.20 e

Equação A.21 na Equação A.17 se obtém o comportamento do campo sobre o meio em que se propaga:

$$E(x,t) = E_0 \exp\left(-\frac{\omega \tilde{k}}{c} x\right) \exp\left[i\left(\frac{\omega \tilde{n}}{c} x - \omega t\right)\right]. \quad (\text{A.25})$$

Onde o coeficiente de (x) na primeira exponencial descreve a atenuação do campo. Sendo o módulo quadrado do campo elétrico (E) a intensidade luminosa da radiação no meio, segundo a lei de Lambert-Beer ( $|E|^2 = I = I_0 \exp(-\eta x)$  com  $\eta$  representando o coeficiente de atenuação do material), então,  $\eta$  pode ser escrito como:

$$\eta = \frac{2\omega \tilde{k}}{c}, \quad (\text{A.26})$$

ou pela Equação A.24:

$$\eta = \frac{\omega \varepsilon''(\omega)}{c \tilde{n}}. \quad (\text{A.27})$$

Dessa forma, por meio da Equação A.14, observa-se uma relação entre as propriedades ópticas e dielétricas.

Na espectroscopia de infravermelho, quando se torna difícil a obtenção do número e das posições dos modos ópticos a partir do espectro de refletância, então determinam-se os parâmetros  $\tilde{n}$ ,  $\tilde{k}$  e, conseqüentemente,  $\varepsilon(\omega)$ , pois nesse sentido, é possível observar a posição dos picos nos espectros  $\varepsilon''(\omega)$  e  $\text{Im}(1/\varepsilon^*)$ , os quais correspondem respectivamente às frequências dos ramos ópticos transversal e longitudinal dos fônons.

Um método comum para obter o espectro da constante dielétrica e, conseqüentemente, do índice de refração é usar um modelo teórico no  $\varepsilon(\omega)$  para ser possível calcular a refletividade ( $R(\omega)$ ) e o índice de refração ( $N(\omega)$ ). Assim, faz-se necessário considerar todos os mecanismos que podem influenciar na polarização e, por extensão, na constante dielétrica do material em estudo. Nesse sentido, pode-se escrever que:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_{RD} + \chi_{EV} + \chi_{FN} + \chi_{PL}. \quad (\text{A.28})$$

Onde  $\chi_{RD}$ ,  $\chi_{EV}$ ,  $\chi_{FN}$  e  $\chi_{PL}$  representam nessa ordem as susceptibilidades devido à relaxação dielétrica, aos elétrons de valência, aos fônons e aos portadores livres.

Todas as susceptibilidades descritas na Equação A.28, com exceção de  $\chi_{FN}$ , podem ser desprezadas quando se avaliam as contribuições para a polarização na região espectral do infravermelho. A susceptibilidade  $\chi_{FN}$ , associada à vibração da rede por meio dos fônons, é bem descrita pelo modelo teórico de Balkanski (Almeida, 2015), o qual é discutido a seguir.

No caso de um cristal diatômico de simetria cúbica, a equação de movimento para um único modo de vibração transversal na presença de um campo eletromagnético, é expressa por:

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \omega_0^2 u = \frac{e_s}{\mu} E_{ef}. \quad (\text{A.29})$$

Sendo ( $e_s$ ) a carga iônica efetiva (medida do grau de ionicidade de uma ligação interatômica), ( $\mu$ ) a massa reduzida, ( $\gamma$ ) o fator de amortecimento e ( $\omega_0$ ) a frequência de vibração natural do sistema. O termo ( $E_{ef}$ ) é definido como o campo local ou efetivo, que corresponde a diferença entre o campo aplicado microscopicamente em certo íon do cristal e aquele devido à própria contribuição do íon.

No presente modelo, a polarização é dada pela soma das polarizações devido aos dipolos induzidos pelo campo elétrico e também pela polarizabilidade eletrônica ( $\alpha_e$ ) segundo a equação:

$$P = N(e_s u + \alpha E_{ef}). \quad (\text{A.30})$$

Com ( $N$ ) sendo o número de dipolos por unidade de volume. Também é possível considerar o campo efetivo como a soma do campo total com a despolarização ( $P/3\epsilon_0$ ) através da relação de Lorentz:

$$E_{ef} = E + P/3\epsilon_0. \quad (\text{A.31})$$

Onde ( $\epsilon_0$ ) representa a permissividade no vácuo. Levando-se em conta a relação de Clausius-Mossoti para a polarizabilidade eletrônica,

$$\alpha = \frac{3V_m}{4\pi} \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}. \quad (\text{A.32})$$

Sendo ( $\alpha$ ) a polarizabilidade eletrônica, ( $V_m$ ) o volume molar e ( $\epsilon_\infty$ ) a constante dielétrica de alta frequência. Ao substituir a Equação A.31 e Equação A.32 na Eq. A.30 obtém-se:

$$P = \frac{Ne_s(\epsilon_\infty + 2)}{3} u + \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E. \quad (\text{A.33})$$

Adotando uma solução para a Equação A.29 na forma de uma onda plana e substituindo a expressão anterior na Equação A.31 para definir o campo efetivo em termos dos parâmetros abordados, identificam-se as seguintes expressões:

$$u = u_0 \exp[i(kx - \omega t)] \quad (\text{A.34})$$

e

$$E_{ef} = \frac{(\epsilon_\infty + 2)}{3} \left( \frac{Ne_s}{3\epsilon_0} u + E \right). \quad (\text{A.35})$$

Logo, será possível reescrever a Equação A.29 como:

$$[-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_{TO}^2]u = \frac{e_s(\epsilon_\infty + 2)}{3\mu} E. \quad (\text{A.36})$$

Onde ( $\omega_{TO}$ ) é a frequência de um ramo óptico transversal, dada pela expressão:

$$\omega_{TO}^2 = \omega_0^2 - \frac{N \left( \frac{e_s}{3} \right) (\epsilon_\infty + 2)}{3\mu}. \quad (\text{A.37})$$

E por meio dessa equação juntamente com a Equação A.33 pode-se concluir que a suscetibilidade vibracional devido aos fônons é:

$$\chi_{FN} = \frac{N \left[ \frac{e_s(\epsilon_\infty + 2)}{3} \right]^2}{\mu\epsilon_0(\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} + \epsilon_\infty - 1, \quad (\text{A.38})$$

visto que:

$$P = \epsilon_0 \chi E. \quad (\text{A.39})$$

Assim, a constante dielétrica apresentada na Equação A.28 pode ser reescrita como:

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (\text{A.40})$$

Onde ( $\Delta\epsilon$ ) é definida como a força dielétrica do oscilador (rigidez dielétrica) cuja expressão é dada por:

$$\Delta\epsilon = \frac{N \left[ \frac{e_s(\epsilon_\infty + 2)}{3} \right]^2}{\mu\epsilon_0\omega_{TO}^2}. \quad (\text{A.41})$$

Através da Equação A.40 é possível obter a parte real e a parte imaginária da constante dielétrica, conforme as expressões:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon\omega_{TO}^2(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (\text{A.42})$$

e

$$\epsilon'' = \frac{\gamma\omega\Delta\epsilon\omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (\text{A.43})$$

Observando a Equação A.42 percebe-se que a parte real da constante dielétrica será negativa quando  $\omega_{TO}^2 < \omega^2$ . Também é possível obter a frequência óptica longitudinal ( $\omega_{LO}$ ) ao se considerar  $\varepsilon' = 0$  e  $\gamma = 0$  na Equação A.42. Este procedimento nos permite determinar:

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{\Delta\varepsilon\omega_{TO}^2}{\varepsilon_\infty}. \quad (\text{A.44})$$

Introduzindo essa expressão na Equação A.42, com  $\gamma = 0$ , obtém-se:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}. \quad (\text{A.45})$$

Esta equação revela que no intervalo espectral entre  $\omega_{TO}^2$  e  $\omega_{LO}^2$ , a constante dielétrica é negativa, o que representa uma situação em que toda luz incidente é refletida. Ao adotar  $\omega = 0$  na equação anterior, determina-se a relação de Lydanne-Sachs-Teller:

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}. \quad (\text{A.46})$$

E observando que a constante dielétrica estática ( $\varepsilon'$ ) é maior que a de alta frequência ( $\varepsilon_\infty$ ), logo  $\omega_{LO} > \omega_{TO}$ . Tratando, agora, para um cristal com inúmeros modos de vibração, a Equação A.40 pode ser generalizada através da seguinte expressão:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{S_j^2}{(\omega_{j,TO}^2 - \omega^2) - i\gamma_j\omega} \quad (\text{A.47})$$

e

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO}}{\omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO}}. \quad (\text{A.48})$$

A Equação A.47 representa o modelo clássico de Lorentz a três parâmetros, a qual permite descrever a função dielétrica complexa, com  $S_j$ ,  $\omega_j$  e  $\gamma_j$  sendo, respectivamente, a força do oscilador, o número de onda de ressonância e a constante de amortecimento. No entanto, a Equação A.48 descreve o modelo de quatro parâmetros, onde  $\omega_j$  e  $\gamma_j$  são as frequências e as constantes de amortecimentos dos TO e LO do  $j$ -ésimo modo de vibração. Também esse modelo da Equação A.48 foi usado para análise de refletância dos  $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0,1$  e  $0,2$ ),  $\text{ReVO}_4$  ( $\text{Re} = \text{Ho}, \text{Tm}$  e  $\text{Yb}$ ) e  $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ .

### A.3 Fundamentos: medidas magnéticas

Na física sabemos que cargas estacionárias conseguem gerar campos elétricos no ambiente ao seu redor, porém quando essas cargas passam a se movimentar (corrente) elas

geram também um campo magnético. Inclusive, ao trabalhar com um material na escala atômica encontraríamos correntes extremamente pequenas, no caso, elétrons orbitando os núcleos, o qual conhecemos como momento angular orbital ( $L$ ) e elétrons girando no próprio eixo, o spin ( $S$ ). Comumente, os campos dessas correntes são muito baixos e podem ser tratados como dipolos magnéticos.

A soma das grandezas  $S$  e  $L$  nos fornece o momento total dos dipolos magnéticos, revelando a relação do momento com a estrutura eletrônica. Logo, as interações entre esses dipolos com ou sem campo externo irá determinar o tipo de comportamento magnético que será observado.

A magnetização ( $\mathbf{M}$ ) é definida como o momento do dipolo magnético por unidade de volume e está relacionada ao proceder desses dipolos quando um campo magnético é aplicado. A influência de um campo externo  $\mathbf{H}$  sobre materiais magnéticos pode ser expressa, devido à lei de Ampère, em função da magnetização e do campo induzido ( $\mathbf{B}$ ) pelos momentos de dipolo:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (\text{A.49})$$

Onde  $\mu_0$  representa a permeabilidade magnética no vácuo.

Outras propriedades magnéticas também podem ser avaliadas mediante a relação da magnetização com o campo externo:

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}}. \quad (\text{A.50})$$

Sendo  $\chi$  conhecido como susceptibilidade magnética, a qual é uma grandeza sem dimensão que varia de uma substância para outra e os materiais que obedecem essa condição são chamados de meios lineares. Para aqueles que não obedecem tal relação a expressão anterior pode ser escrita como:

$$\chi = \frac{d\mathbf{M}}{d\mathbf{H}}. \quad (\text{A.51})$$

Os valores das susceptibilidades ajudam a identificar o estado magnético dos materiais, onde os mais conhecidos são: paramagnético, diamagnético, ferromagnético ou antiferromagnético. No primeiro caso os momentos de dipolos estão orientados aleatoriamente, não interagem e tendem a se alinhar na presença de um campo externo. A susceptibilidade nesse estado é positiva e muito baixa  $10^{-6} < \chi < 10^{-1}$ . Para o diamagnético os dipolos também são aleatórios, porém passam a se orientar contrários ao campo aplicado e apresentam uma susceptibilidade negativa da ordem de  $10^{-4} < \chi < 10^{-9}$ . A respeito do ferromagnético, os dipolos próximos

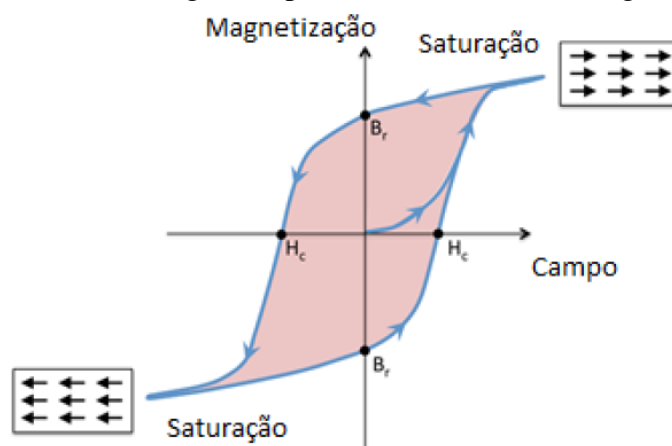


apresentam interações magnéticas exibindo um ordenamento paralelo, o que faz esses estados apresentarem uma magnetização espontânea mesmo na falta de um campo externo. Os seus valores de susceptibilidade são altos e positivos, atingindo uma ordem de  $10^6$ . Por fim, para o antiferromagnetismo os momentos interagem a ponto de causarem um alinhamento antiparalelo, ou seja, possuem a mesma direção, porém com sentidos inversos. Como consequência desse tipo de interação, os momentos tendem a se cancelarem. A sua susceptibilidade é positiva e pode variar de  $0 < \chi < 10^{-2}$  (Jakubovics, 2023).

A Figura 37 (Tem5psu, 2014) nos apresenta um comportamento típico de materiais ferromagnéticos na presença de um campo magnético. E como é possível perceber, a magnetização e o campo aplicado apresentam uma relação não linear.

A medida que o campo aumenta a magnetização também cresce e com o tempo a curva atinge o ponto de saturação, onde os dipolos estão alinhados ao campo e novos incrementos não possuem mais efeito sobre  $\mathbf{M}$ . No entanto, ao reduzirmos o campo a magnetização não retorna a zero, apenas alguns dipolos refazem sua orientação, isso gera o que conhecemos por magnetização remanescente ( $B_r$ ). A medida que diminuimos o campo negativamente até  $\mathbf{M} = 0$  os momentos se invertem e esse valor do campo é conhecido por campo coercivo ( $H_c$ ). Se continuar a diminuir  $\mathbf{H}$  então alcançamos o ponto de saturação negativa, onde no caso os momentos serão todos invertidos. Esse caminho traçado de  $\mathbf{M}$  em função de  $\mathbf{H}$  é chamado de ciclo de histerese.

Figura 37 – Curva de histerese magnética para uma amostra ferromagnética.



Fonte: Tem5psu (2014).

Criado no ano de 1955 por S. Foner (Foner, 1996) o MAV, do termo em inglês *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) é um dos equipamentos mais utilizados nos laboratórios para caracterização magnética visto o seu bom desempenho, o baixo custo e a facilidade no

funcionamento, apresentando uma sensibilidade  $10^{-6}$  emu (Sampaio *et al.*, 2000).

O MAV consiste em fazer a amostra vibrar com uma frequência  $f$  e induzir uma voltagem alternada nas bobinas de detecção. A voltagem é calculada através da seguinte expressão:

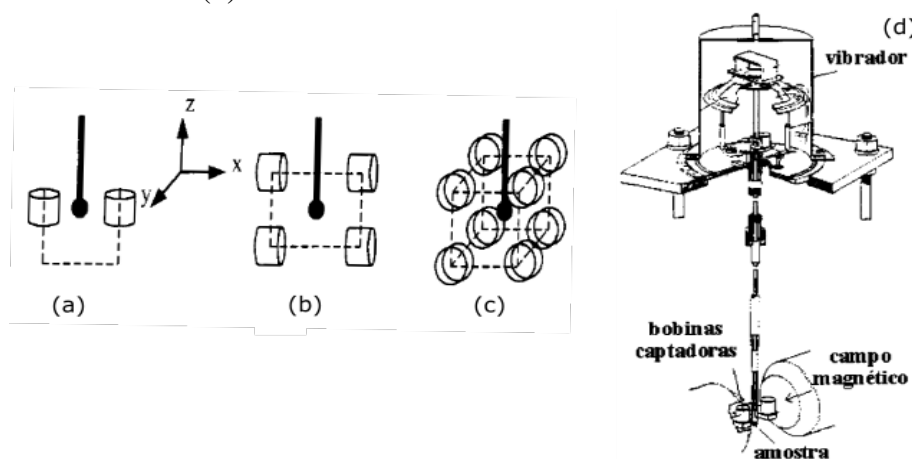
$$E = \sigma GA 2\pi f \cos(2\pi ft). \quad (\text{A.52})$$

Onde  $\sigma$  é o momento magnético da amostra,  $G$  a função da geometria das bobinas de detecção e  $A$  a amplitude de vibração.

A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e o campo pode ser aplicado tanto na direção transversal como na longitudinal em relação à direção de vibração. A outra extremidade é fixada à membrana que fornece a frequência de vibração da amostra. Vale ressaltar que a medida é feita utilizando um amplificador *lock-in* que auxilia na detecção e gera um aumento na sensibilidade.

A vibração da amostra provoca um campo, o qual é percebido pelas bobinas de detecção que atuam como um sensor de leitura para o MAV, nesse caso o arranjo das bobinas devem ser de tal forma que maximize o sinal induzido e o mesmo seja menos sensível à posição do material. A Figura 38 mostra exemplos de possíveis configurações para as bobinas e uma representação esquemática do magnetômetro.

Figura 38 – Arranjos de bobinas de detecção usadas no MAV (a, b e c). Diagrama do magnetômetro de amostra vibrante (d).



Fonte: Sampaio *et al.* (2000) e Foner (1996).