# **DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Universidade Estadual de Campinas

# Espalhamento Raman em Perovskitas Duplas

#### Alessandro Ferreira Lisboa Moreira

Banca Examinadora

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva – DEQ/IFGW/UNICAMP Prof. Dr. Ângelo Malachias de Souza – LNLS

Prof. Dr. Fernando Cerdeira - DFMC/IFGW/UNICAMP

Este exemplar coverponde à reclação final da Divertação de Mestrado defendida pelo al Alessandro Ferreira Disboa Y e aprovada Ney Comissa

Campinas – SP 17 de Dezembro de 2009

Projeto financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

# FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA **BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Moreira, Alessandro Ferreira Lisboa M813e Espalhamento Raman em perovskitas duplas /

Alessandro Ferreira Lisboa Moreira. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Perovskita dupla. 2. Acoplamento spin-fônon. 3. Raios X - Difração. I. Silva, Eduardo Granado Monteiro da. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

Título em inglês: Raman scattering studies of the double perovskites Palavras-chave em inglês (Keywords):

- Double perovskite 1.
- Spin-phonon coupling 2.
- X-rays Diffraction 3.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Prof. Eduardo Granado Monteiro da Silva

Prof. Fernando Cerdeira

Prof. Angelo Malachias de Souza

Data da Defesa: 17-12-2009

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ALESSANDRO FERREIRA LISBOA MOREIRA – RA 069818** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 17 / 12 / 2009.

#### COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva Presidente da Comissão Julgadora DEQ/IFGW/UNICAMP

Malashin de

Prof. Dr. Angelo Malachias de Souza – LNLS

Prof. Dr. Fernando Cerdeira - DFMC/IFGW/UNICAMP

## Dedicatória

Dedico este trabalho à minha querida mãe Jenuina, cujo amor me fez nascer, cujo apoio moral me fez crescer. Por suas orações devotas, que tenho certeza, ajudaram-me nos momentos de descrença E principalmente, por me mostrar que a vida é um livro e escrevemos cada linha com nossas escolhas.

## Agradecimentos

- À minha família, principalmente a minha mãe e minha tia *Rose Mary* pelo precioso incentivo e carinho.
- A *Valéria*, pelas valiosas revisões de texto e, principalmente, pelo amor, carinho e compreensão.
- Ao meu orientador *Professor Eduardo Granado Monteiro da Silva*, pelo grande exemplo como profissional. Pelas reuniões sempre tão produtivas e que resultaram na conclusão desse trabalho. Agradeço a compreensão diante das minhas falhas e pela liberdade de expressão de idéias e opiniões.
- Ao Grupo de Propriedades Ópticas (GPO), em particular o *Professor Fernando likawa* por ter cedido, gentilmente, seu laboratório para realização de medidas de espectroscopia Raman e, pela ajuda na orientação da montagem do equipamento de controle de temperatura.
- Aos Professores Carlos Rettori e Pascoal Pagliuso pelos questionamentos e dicas dadas nos meus seminários de Exame de Qualificação de Mestrado e Pré–Requisito de Defesa de Mestrado.
- Aos meus colegas do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS), e amigos, *Alí Garcia Flores* pela ajuda no início desse mestrado nas medidas de espectroscopia Raman e nas discussões, *Fábio Machado Ardito* pelo auxílio em algumas figuras dessa tese, e a todos do grupo pela agradável convivência.
- Ao *Zairo Crispim*, pelo suporte técnico para esse projeto tornando possível o desenvolvimento deste trabalho.

- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por conceder tempo de feixe para as medidas de difração de raios-X síncrotron.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior CAPES pelo auxílio financeiro para este projeto.

#### Resumo

Nesse trabalho foram realizados estudos em duas famílias de compostos de perovskitas duplas Ba2FeReO6 e Sr2B'UO6 (B'= Co, Ni) por espectroscopia Raman e difração de raios-X com luz síncrotron. No primeiro composto há uma transição de uma estrutura cúbica  $Fm\overline{3}m$  paramagnética para uma tetragonal I4/mmm ferrimagnética abaixo de  $T_C \sim 305$  K. O mecanismo de acoplamento magnético neste material ainda permanece uma incógnita. Dois grupos de medidas de espalhamento Raman foram realizados em regiões distintas da amostra à base de FeRe. Foi verificado que o fônon associado às vibrações de estiramento dos oxigênios nos octaedros sofre um desvio na freqüência em relação ao comportamento convencional abaixo de  $T_C$  nos dois grupos de medidas. Isso pode ser associado a dois possíveis mecanismos: acoplamento spin-fônon gigante e acoplamento órbita-spin-fônon. Na segunda família de compostos contendo urânio, os compostos estudados apresentam uma estrutura cristalina monoclínica com grupo espacial P2<sub>1</sub>/n e um ordenamento antiferromagnético abaixo de  $T_N \sim 21$  K para B" = Ni e  $T_N \sim 10$  K para B" = Co. A partir dos espectros Raman desses compostos observa-se que a área integrada do modo de estiramento do oxigênio sofre um decréscimo anômalo sob aquecimento até T\* ~300 K. Além disso, este modo sofre um endurecimento anômalo de ~1 cm<sup>-1</sup> sob aquecimento até  $T^*$ . Para verificar a hipótese de que  $T^*$  poderia estar associada a uma transição estrutural nesta família, medidas de difração de raios-X de pó com luz síncrotron foram realizadas no LNLS. A análise estrutural de ambos os compostos não mostraram nenhum grau observável de desordem de antisítios entre B' e U e tampouco uma transição de fase ou comportamento anômalo dos parâmetros de rede foi encontrada em torno de  $T^*$ . Portanto, as anomalias encontradas em espectroscopia Raman nestes materiais são de origem eletrônica.

#### Abstract

In this work, studies on two families of double perovskite compounds  $Ba_2FeReO_6$  and  $Sr_2B'UO_6$  (B' = Ni, Co) were carried out by Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction. In the first compound, a transition from a cubic  $Fm\overline{3}m$ paramagnetic to a tetragonal ferromagnetic structure takes place below  $T_C \sim 305$  K. The magnetic coupling mechanism in this material remains unknown. Two groups of Raman scattering measurements were performed in distinct regions of the FeRe-based sample. It was verified that the phonon associated to stretching vibrations of oxygen octahedra shows a frequency shift with respect to the conventional behavior below  $T_c$ , in both groups of measurements. This may be associated with two possible mechanisms: giant spin-phonon coupling and orbit-spin-phonon coupling. In the second family of compounds with uranium, the studied compounds present a monoclinic crystal structure with space group P2<sub>1</sub>/n and an antiferromagnetic ordering below  $T_N \sim 21$  K for B" = Ni and  $T_N \sim 10$  K for B" = Co. From the Raman spectra of these compounds, an anomalous decrease of the integrated area of the oxygen stretching mode was observed upon heating up to  $T^* \sim 300$  K. Also, this mode shows an anomalous hardening of  $\sim 1$  cm<sup>-1</sup> under heating up to  $T^*$ . In order to verify the hypothesis that  $T^*$  could be associated to a structural transition in this family, powder x-ray diffraction measurements with synchrotron light were perfomed at LNLS. The structural analysis of both compounds did not show any observable degree of antisite disorder between B' and U, and no phase transition or anomalous behavior of lattice parameters was found close to  $T^*$ . Therefore, the anomalies found by Raman spectroscopy in these materials are electronic in origin.

#### <u>CONTEÚDO</u>

	vi
Resumo	viii
Abstract	<u>X</u>
Conteúdo	xii
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xix
Introdução Geral	<u>1</u>
1. Introdução às Perovskitas Duplas	<u>3</u>
<ol> <li>1.1. A<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> (A=Ba, Ca)</li> <li>1.2. Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> (B'= Ni, Co)</li> </ol>	
2. <u>Técnicas</u>	<u></u>
<ul> <li>2.1. Espectroscopia Raman</li> <li>2.1.1. Principais Fundamentos</li> <li>2.2. Difração de Raios–X de Pó</li> </ul>	<b>18</b> 
<ul> <li>2.1. Espectroscopia Raman</li></ul>	18           18           24           28           30           35
<ul> <li>2.1. Espectroscopia Raman</li></ul>	18         18         24         28         30         35         36         39

<b><u>4.</u></b> Estudo da Perovskita Dupla Ba <sub>2</sub> FeReO <sub>6</sub>	<u> 66</u>
4.1. Espectros Raman: Comparação Inicial	66
4.2. Dependência com a Temperatura	71
4.2.1. Fônons na Região $\tilde{\nu} < 800 \text{ cm}^{-1} \text{ de } \text{Ba}_2\text{FeReO}_6$	71
4.3. Discussão	78
4.4. Conclusão	83
5. <u>Anomalias Vibracionais em Perovskitas Duplas Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> (B' = Ni, Co)</u>	<u> 85</u>
5.1. Espectroscopia Raman	85
5.1.1. Fônons de baixa freqüência ( $\tilde{\nu} < 450 \text{ cm}^{-1}$ ) de Sr <sub>2</sub> B'UO <sub>6</sub> (B' = Ni, Co)	88
5.1.2. Fônons de alta freqüência ( $\tilde{\nu} > 450 \text{ cm}^{-1}$ ) de Sr <sub>2</sub> B'UO <sub>6</sub> (B' = Ni, Co)	90
5.2. Difração de Raios–X de Pó	94
5.3. Conclusão	99
Conclusões Gerais	<u>100</u>
<u>A</u> <u>Detalhes do Crescimento das Amostras</u>	<u>102</u>
<u>B</u> <u>Modos Normais e Vibração nos Compostos Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> e Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub></u>	<u>103</u>
<u>C</u> <u>Acoplamento Spin–Fônon</u>	<u>107</u>
Referências	115

# Lista de Figuras

Figura 1-1. Uma visão da estrutura cristalográfica da perovskita dupla cúbica $Ba_2FeReO_6$ com grupo espacial $Fm\overline{3}m$ ao longo do eixo <i>a</i>
Figura 1-2. Extraída da referência 13. Perfil dos dados de difração de nêutrons (a) e de raios–X Síncrotron (b) a 14 K
Figura 1-3. Extraída da referência 13. Comparação entre o campo magnético zero e parâmetros estruturais (a) e a variação relativa média da distância interplanar de Bragg <i>d</i> das reflexões (220)/(004) como função do ângulo entre o campo magnético aplicado e a direção da transferência de momento Q, em 299 K ( $< T_C$ ) e 314 K ( $> T_C$ )
Figura 1-4. Uma visão da estrutura cristalográfica da perovskita dupla monoclínica $Ca_2FeReO_6$ com grupo espacial $P2_1/n$
<ul> <li>Figura 1-5. Extraída da referência 16. Dependência dos parâmetros de rede <i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> e o ângulo β monoclínico, volume da célula unitária de M1 (círculos sólidos) e M2 (círculos abertos) com a temperatura T. As barras de erro estão menores dos que os símbolos</li></ul>
Figura 1-6. Uma visão da estrutura cristalográfica da perovskita dupla monoclínica $Sr_2B'UO_6$ com grupo espacial $P2_1/n$ ao longo do eixo <i>b</i>
Figura 1-7. Extraída da referência 17. Evolução térmica da susceptibilidade magnética para o composto Sr <sub>2</sub> CoUO <sub>6</sub> . Em destaque o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura
Figura 1-8. Extraída da referência 3. Evolução das intensidades integradas de algumas reflexões magnéticas: (a) reflexão (001) e (b) reflexões (010) + (100)16
Figura 1-9. Extraída da referência 18. (a) Mostra a susceptibilidade magnética e susceptibilidade recíproca em destaque. (b) Curva de magnetização à temperatura constante igual a 5 K
Figura 2-1 Níveis de energia de uma molécula diatômica. Os espaçamentos dos níveis eletrônicos são bem maiores do que a figura apresenta e os níveis rotacionais muito menores
Figura 2-2. Esquema do feixe de luz incidente (laser) na amostra e as linhas de luz espalhadas. 21
Figura 2-3. Comparação dos níveis de energia pra Raman normal, Raman Ressonante e Fluorescência

Figura 2-4. Lei de Bragg vista a partir da reflexão de raios – x nos planos cristalográficos (hkl)
Figura 2-5. Representação dos planos da célula unitária como vetores <i>d<sub>hkl</sub></i>
Figura 2-6. Esfera de Ewald da reflexão em um cristal sob rotação mostrando a difração no ponto (230) da rede recíproca
Figura 2-7. Intersecção dos vetores $d_{100}^*$ de uma amostra policristalina e a esfera de Ewald. 30
Figura 2-8. Espalhamento de raios–X por um átomo real no espaço
Figura 2-9. Figura extraída da referência 19. (a) Esquema da linha XPD no LNLS. (b) Fotografia do difratrômetro e do criostato de ciclo de He fechado na posição da amostra. 
Figura 3-1. Esquema dos principais componentes do aparato experimental de um laboratório de espectroscopia Raman para baixas temperaturas
Figura 3-2. Perfil de um esquema do criostato de ciclo fechado de gás hélio baseado no ciclo de <i>Gifford-Mahon</i> , conhecido como DISPLEX
Figura 3-3. Extraída do manual do criostato de ciclo fechado de gás hélio <i>Advanced Research Systems</i> . Mostra o esquema completo da montagem de todo o aparato de refrigeração para esse criostato, incluindo expansor, compressor, bomba de vácuo e controlador de temperatura
Figura 3-4. Esquema da interface adaptada com uma chave térmica engatada que permite se chegar até altas temperaturas, ~800 K na amostra (parte quente) deixando a ligação com o resto de criostato em baixa temperatura (parte fria)
Figura 3-5. Esquema interno do criostato. Retirada do manual do criostato de ciclo de He aberto <i>Janis Research</i> , modelo SuperVariTemp (SVT)
Figura 3-6. Esquema de uma bomba turbomolecular de Becker
Figura 3-7. Retirada do manual <i>Edwards High Vaccum International</i> , modelo EXT Seção transversal da bomba de vácuo exibindo seu esquema interno
Figura 3-8. Esquema de funcionamento de um simples controlador de temperatura tipo <i>on-off</i> . Quando a temperatura atinge um intervalo acima do <i>setpoint</i> o <i>heater</i> desliga e quando alcança um intervalo abaixo ele liga
Figura 3-9. Esquema de funcionamento de um controlador de temperatura tipo proporcional. No exemplo um ciclo de liga e desliga onde em 75% do tempo o <i>heater</i> permanece ligado em ciclos repetidos

Figura 3-11. Cone	exão de um voltíme	tro aos terminais J	J <sub>3</sub> e J <sub>4</sub> através de	e um termopar tipo T
(copper Cu- c	constantan). Em seg	uida os circuitos ed	quivalentes	

Figura	3-13.	Conexão	de	um	voltímetro	aos	terminai	s de	um	termopar	tipo	Т	(Ferra	) -
С	onstant	an ). O bl	loco	isot	érmico é u	m is	olante elé	trico	, por	rém é um	bom	cor	ndutor	de
с	alor e s	erve para o	leixa	ar J <sub>3</sub>	e J <sub>4</sub> na mes	sma t	emperatur	a				••••		57

- Figura 3-16. Esquema do circuito termopar tipo T com um bloco isotérmico na temperatura T<sub>REF</sub>. As junções com o fio de cobrem não geram nenhum efeito na voltagem de saída. 59
- Figura 3-17. Circuito final do termopar tipo T. Aqui as junções J<sub>3</sub> d J<sub>4</sub> tomam lugar do banho de gelo como referência e sua temperatura pode ser medida através de um termistor..... 60

- Figura 5-4. Extraída da referência 41. Evolução do espectro Raman do composto Sr<sub>2</sub>CoUO<sub>6</sub> para várias temperaturas entre 10 K e 380 K no intervalo de energia entre 60 e 500 cm<sup>-1</sup>.
- Figura 5-6. O ajuste com a curva lorentziana dos dados de espalhamento Raman para o pico dominante. (a) Desvio da área integrada – triângulo pretos – em relação ao comportamento convencional – linha sólida vermelha a partir de *T*\*. (b) Endurecimento anômalo na freqüência - losangos pretos - em relação ao comportamento normal esperado – linha sólida vermelha partir de *T*\*. (c) A largura de linha – quadriculados pretos – que apresenta um bom acordo com o comportamento esperado – linha sólida vermelha...... 92

Figura 5-7. (a) Evolução do espectro Raman para os picos de alta ordem em 1396 e 1469 cm<sup>-1</sup> para várias temperaturas entre 16 e 435 K. A linha tracejada azul mostra a posição dos picos em 16 K. (b) Comportamento da área integrada (intensidade) com a temperatura. 93

Figura 5-8. Difratograma para Sr <sub>2</sub> NiUO <sub>6</sub> . A linha sólida verde é o ajuste calculado dos dad	los
experimentais (+) em vermelho, os traços abaixo dos dados experimentais são as posiçõ	<i>ies</i>
dos picos e a linha rosa é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste feito p	or
refinamento de Rietveld mostrando um bom acordo	95

Figura 5-9. Comportamento dos parâmetros refinados *a*, *b* e *c*' e o ângulo *beta* com a temperatura para o composto Sr<sub>2</sub>NiUO<sub>6</sub>......96

Figura 5-11. Comportamento dos parâmetros refinados a, b e c' e o ângulo *beta* com a temperatura para o composto Sr<sub>2</sub>CoUO<sub>6</sub>......98

# Lista de Tabelas

Tabela 1-1. Análise do grupo de fator da estrutura cristalina de Sr <sub>2</sub> B'UO <sub>6</sub> monoclínica (grupo espacial P21/n).       5
Tabela 1-2. Análise do grupo de fator da estrutura cristalina de $Ba_2FeReO_6$ cúbica (grupo espacial $Fm\overline{3}m$ ).6
Tabela 2-1 Regiões espectrais e suas origens.    19
Tabela 3-1 Intercational Pratical Temperature Scale (IPTS) é uma tabela que estabelece onze temperaturas associadas a fenômenos físicos que são facilmente observados na natureza.         53
Tabela 3-2. Listagem dos principais tipos de combinações de metais usados em termopares e seus intervalos de temperaturas
Tabela 4-1.Comparação entre os espectros Raman em temperatura ambiente das superfícies "fresca" e exposta da amostra de Ba <sub>2</sub> FeReO <sub>6</sub> . As freqüências em negrito surgem no espectro da superfície exposta
Tabela B-1. Análise teórica dos modos normais de vibração do composto Sr <sub>2</sub> B'UO <sub>6</sub> pelo         método de análise de grupo de sítio nuclear104
Tabela B-2 Análise teórica dos modos normais de vibração do composto Ba2FeReO6 pelométodo de análise de grupo de sítio nuclear105

#### Introdução Geral

Neste trabalho de mestrado, apresentamos o estudo do comportamento dos fônons com a temperatura dos compostos de perovskitas duplas  $Ba_2FeReO_6$  e  $Sr_2B'UO_6$ (B' = Ni, Co) utilizando principalmente espectroscopia Raman e, como técnica complementar do estudo nas amostras à base de urânio utilizamos difração de raios-X com luz síncrotron. Os estudos foram realizados nos dois sistemas com pedaços de amostras policristalinas quebradas de uma pastilha e medida na superfície "fresca", isto é, na parte recém quebrada.

No capítulo 1 é feita uma breve apresentação sobre as principais características e propriedades físicas das perovskitas duplas de forma geral. Além disso, é mostrada uma revisão sobre o que existe na literatura sobre os compostos especificamente estudados nesse trabalho de mestrado salientando suas propriedades físicas.

No capítulo 2 é feita uma breve discussão sobre as técnicas de espectroscopia Raman e difração de raios-X com luz síncrotron, usadas para sondar o comportamento da rede cristalina do ponto de vista estrutural e eletrônico em função da temperatura. Os fundamentos e breve teoria sobre essas técnicas são discutidos.

O capítulo 3 é dedicado ao aparato experimental em espectroscopia Raman, já que esta é a principal técnica nesse trabalho de mestrado. A maioria dos componentes usados no aparato experimental é descrita de forma detalhada nesse capítulo. Inicialmente, dada uma visão geral do aparato e da preparação para realização das medidas. Depois, detalhes dos sistemas de baixa temperatura são descritos, seguidos por bomba de vácuo, controlador de temperatura e sensor de temperatura. Por último, é feito uma breve descrição do espectrômetro Raman e o sistema de coleta da luz espalhada.

Nos dois capítulos seguintes, os principais resultados e suas discussões são apresentados. No capítulo 4, os resultados à cerca dos estudos realizados em  $Ba_2FeReO_6$ são descritos. Três grupos de medidas foram realizados, primeiro em caráter de comparação inicial entre os espetros Raman à temperatura ambiente e em baixa temperatura (~20 K), depois mais dois grupos de medidas no intervalo de temperatura de 15 a 435 K foram realizados. Os resultados mostram que a freqüência do pico responsável pelas vibrações de estiramento do oxigênio nos octaedros sofre um deslocamento anômalo em relação ao comportamento convencional esperado. Comparando com outras perovskitas tipo manganitas<sup>16</sup> e ferritas<sup>1</sup> que também apresentam um endurecimento anômalo na freqüência do modo de estiramento dos oxigênios da ordem de ~1 cm<sup>-1</sup>, pode-se classificar o efeito anômalo encontrado nesse trabalho como gigante. Dessa maneira, é importante enfatizar que o efeito anômalo na freqüência do fônon considerado, encontrado aqui, mostra uma física bastante interessante e ainda não reportada para compostos desse tipo na literatura.

Por fim, no capítulo 5, a família de compostos  $Sr_2B'UO_6$  (B'= Ni, Co) é estudada por espectroscopia Raman. Nesse estudo, o pico responsável pelas vibrações de estiramento do oxigênio sofre um amolecimento anômalo com o decréscimo da temperatura abaixo de  $T^* \sim 300$  K. Dessa maneira, medidas de difração de raios–X com luz síncrotron foram feitas em busca de anomalias estruturais.

No *Apêndice A* são dados detalhes sobre o crescimento das amostras estudadas nesse trabalho e as referências bibliográficas para maiores detalhes.

No Apêndice B é dado um detalhamento sobre a análise teórica dos modos normais de vibração para as perovskitas duplas com simetria cúbica  $(Fm\overline{3}m)$  e monoclínica  $(P2_1/n)$  estudadas nesse trabalho. Foi utilizado o método de análise de grupo de fator.

No Apêndice C há uma breve discussão sobre o acoplamento spin-fônon.

#### 1. Introdução às Perovskitas Duplas

Historicamente, perovskitas com comportamento ferromagnético próximo da temperatura ambiente foram reportados primeiramente em 1950 em estudos pioneiros de manganitas (AMnO<sub>3</sub>; A = cátion divalente ou trivalente) por Jonker e van Santen<sup>2</sup>. Nesses compostos, a existência de uma valência mista em Mn foi invocada para explicar o comportamento ferromagnético via mecanismo de dupla troca proposto por Zener<sup>3</sup>. Essa descoberta encorajou mais estudos em materiais óxidos que poderiam mostrar comportamento ferromagnético em altas temperaturas via algum mecanismo de transferência de elétrons entre metais de valência mista. Em 1961, um comportamento ferrimagnético acima da temperatura ambiente em perovskitas duplas ( $A_2B'B''O_6$ ; A = cátion divalente ou trivalente e B' e B" = metais de transição) com B" = Re foi reportado por Longo e Ward<sup>4</sup>. Posteriormente, experimentos em perovskitas à base de Fe exploraram seu comportamento magnético e propriedades elétricas<sup>5</sup>. Esses estudos em perovskitas duplas à base de Fe com B" = Mo e Re mostraram um ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. Fortes efeitos na estrutura cristalina, associados com o tamanho do cátion no sítio A de A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> foram reportados. Além disso, desde o início, compostos A<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> e A<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> foram classificados como condutores. Essas características sugerem que a física envolvida é mais rica do que o esperado. Em 1998 a publicação<sup>6</sup> sobre as propriedades do meio-metal Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> renovou o interesse por esses compostos no contexto de suas potenciais aplicações no campo da spintrônica. Além disso, outro fator que fortaleceu esse interesse foi a descoberta da magnetoresistência colossal, isto é, uma grande redução na resistividade por aplicação de um campo magnético externo, à temperatura ambiente em  $Sr_{2}FeMoO_{6}$  (ref. 7).

A fórmula estequiométrica geral  $A_2B'B''O_6$  (A= íon de metais alcalinos terrosos; B', B'' = íons de metais de transição) das perovskitas duplas é derivada da perovskita ABO<sub>3</sub>, onde os cátions B octaedricamente coordenados são ocupados por dois tipos de cátions B' e B'' com grande diferença em carga ou tamanho. Estas perovskitas duplas complexas podem ser classificadas como tipo ordenado e desordenado, dependendo do grau de ordem de longo alcance dos cátions B' e B''. A perovskita dupla ideal tem simetria cúbica com grupo espacial  $Fm\overline{3}m$ . Porém, incompatibilidades dos tamanhos dos íons nos sítios A e B com a estrutura ideal distorcem a rede, levando a uma redução de simetria do sistema, a qual pode levar a celas unitárias romboédricas, tetragonais, ortorrômbicas, e ainda monoclínicas. As distorções são relacionadas às inclinações dos octaedros de B'O<sub>6</sub> e B"O<sub>6</sub>. Portanto, as propriedades dos compostos de perovskitas duplas são determinadas pelos tamanhos relativos, valências e ordenamento dos íons nos sítios A e B. As muitas possibilidades de variar estes parâmetros levariam a uma física interessante e útil que sem dúvida aparecerá com mais estudos neste tipo de materiais. Alguns exemplos de perovskitas duplas com simetria monoclínica (grupo espacial P2<sub>1</sub>/n) e tetragonal (grupo espacial I4/m) são  $Sr_2CoTeO_6$  (ref. 8) e  $Sr_2CoWO_6$  (ref. 9, 10), respectivamente. Estudos de outros membros da família  $A_2B'B"O_6$  parecem indicar que a magnetoresistência é um aspecto comum em alguns deles.

Usando o método de análise do grupo de fator ou de grupo de sítio nuclear<sup>11</sup>, é possível determinar a distribuição dos modos vibracionais do centro da zona de Brillouin em termos das representações irredutíveis dos grupos de ponto  $C_{2h}$  e  $O_h$ , de cada grupo espacial com simetria  $P2_1/n$  e  $Fm\overline{3}m$ , respectivamente. Esses grupos espaciais são referentes às estruturas de perovskitas duplas estudadas nesse trabalho. É importante conhecer o número de modos de vibração de primeira ordem ativos em Raman nos compostos estudados aqui, pois isso auxiliará na identificação dos picos que devem ser observados na região de primeira ordem (até 750 cm<sup>-1</sup>) dos espectros Raman desses compostos de perovskita. O resumo desta análise teórica é mostrado nas Tabelas 1-1 e 1-2. De acordo com a Tabela 1-1, 24 modos ativos em Raman ( $\Gamma_{Raman}$ = 12 Ag+ 12 Bg) são esperados para a família de compostos Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> (B'= Co, Ni) na fase monoclínica. Na Tabela 1-2, 4 modos ativos em Raman ( $\Gamma_{Raman}$ = 1 A<sub>1g</sub> + 1 Eg + 2 F<sub>2g</sub>) são esperados para o composto Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> na fase cúbica. Detalhes dessa análise teórica são descritos no <u>Apêndice B</u>.

O objetivo deste trabalho é estudar as vibrações da rede cristalina em função da temperatura dos compostos de perovskitas duplas  $Ba_2FeReO_6$  e  $Sr_2B'UO_6$  (B'= Co, Ni). Esses compostos foram preparados como pó por reação de estado sólido. Detalhes do crescimento das amostras são descritos no <u>Apêndice A</u>.

Átomos	Notação de Wyckoff	Sítio de simetria	Representação irredutível		
Sr <sup>2+</sup>	4e	$C_{I}$	$3\mathbf{A}_g + 3\mathbf{A}_u + 3\mathbf{B}_g + 3\mathbf{B}_u$		
B <sup>,2+</sup>	2d	$C_i$	$3A_u + 3B_u$		
U <sup>6+</sup>	2b	$C_i$	$3A_u + 3B_u$		
<b>O</b> 1	4e	$C_{I}$	$3\mathbf{A}_g + 3\mathbf{A}_u + 3\mathbf{B}_g + 3\mathbf{B}_u$		
O2	4e	$C_{I}$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$		
O3	4e	$C_{I}$	$3\mathbf{A}_g + 3\mathbf{A}_u + 3\mathbf{B}_g + 3\mathbf{B}_u$		
	Total		$12\mathbf{A}_g + 18\mathbf{A}_u + 12\mathbf{B}_g + 18\mathbf{B}_u$		
Classificação dos modos					
	normais de v	vibração			
			$\Gamma_{\text{Raman}} = 12A_g + 12B_g$		
			$\Gamma_{\rm IR} = 17A_u + 16B_u$		
			$\Gamma_{\rm acústico} = A_u + 2B_u$		

Tabela 1-1. Análise do grupo de fator da estrutura cristalina de Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> monoclínica (grupo espacial P21/n).

T'MSM).			
Átomos	Notação de	Sítio de	Representação irredutível
	Wyckoff	simetria	
Ba <sup>2+</sup>	8c	$T_d$	$1 F_{2g} + 1 F_{1u}$
Fe <sup>2+</sup>	4a	$O_h$	2 F <sub>1u</sub>
Re <sup>6+</sup>	4b	$O_h$	2 F <sub>1u</sub>
0	24e	$C_{4v}$	$1A_{1g} + 1 E_{g} + 1 F_{1u} + 1 F_{1g} + 1 F_{2g} + 1$
			$F_{2u}$
	Total		$1A_{1g} + 1_{Eg} + 6F_{1u} + 1F_{1g} + 2F_{2g} + 1$
			$F_{2u}$
	Classificação	dos modos	
	normais de	vibração	
			$\Gamma_{Raman} = 1 A_{1g} + 1 E_g + 2 F_{2g}$
			$\Gamma_{IR} = F_{1u}$
			$\Gamma_{\rm acústico} = 3 \ F_{1u}$

Tabela 1-2. Análise do grupo de fator da estrutura cristalina de Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> cúbica (grupo espacial  $Fm\overline{3}m$ ).

#### 1.1. A<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> (A=Ba, Ca)

Os compostos de perovskita dupla  $A_2$ FeReO<sub>6</sub> (A = Sr, Ca, Ba) têm atraído bastante atenção, pois possuem altas temperaturas de transição magnética  $T_C$  e possuem propriedades de transporte dependentes de spin que podem ser usadas em dispositivos magnéticos. Maiores detalhes sobre perovskitas duplas a base de Fe e Re podem ser encontrados na referência 12. A figura 1-1 mostra a estrutura da perovskita dupla Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> com alguns octaedros e ligações em destaque.



Figura 1-1. Uma visão da estrutura cristalográfica da perovskita dupla cúbica  $Ba_2FeReO_6$  com grupo espacial  $Fm\overline{3}m$  ao longo do eixo *a*.

A maioria expressiva dos estudos de ordenamento de orbital e sua relação com magnetismo e estrutura cristalina têm sido feitos em sistemas óxidos 3d e 4d. Entretanto, elementos 5d são geralmente não magnéticos e orbitalmente inativos no estado sólido estando, apesar de tudo, na borda do magnetismo. Por essa razão, hibridização de elementos 5d com elétrons magnéticos 3d de íons próximos ou, até mesmo, efeitos de tamanho de partícula podem despertar o magnetismo dos orbitais 5d. A estrutura de perovskita dupla em questão é caracterizada por uma área tridimensional alternando octaedros FeO<sub>6</sub> e ReO<sub>6</sub> com os íons A<sup>2+</sup> sendo doadores de carga para fora dos octaedros. Os momentos do Re 5d definem uma subrede ferromagnética periódica que é antiferromagneticamente acoplada aos momentos Fe 3d levando a um sistema ferrimagnético. Esse sistema é meio metálico<sup>I</sup> para A = Sr, Ba, enquanto mostra um comportamento isolante para A = Ca. Uma característica desse sistema é a presença de grande anisotropia magnética associada com um momento magnético orbital 5d Re não satisfeito devido ao forte acoplamento spin–órbita<sup>12</sup>.

Através de um estudo<sup>13</sup> da estrutura cristalina e magnética de  $Ba_2FeReO_6$ (BFRO), por difração raios-X de pó de alta resolução com luz síncrotron (SXPD) e difração de nêutrons de pó (NPD) pôde-se concluir que há um ordenamento orbital incipiente de 5d Re na fase ferromagnética metálica. Isso parece ser característico do magnetismo 5d (ref. 14), visto que o grau de liberdade do orbital tende a ser muito menos pronunciado ou desaparecer completamente no estado metálico de sistemas 3d e 4d.

A figura 1-2, extraída da referência 1, exibe porções selecionadas de NPD e SXPD de  $Ba_2FeReO_6$  em 14K. Um desvio a partir da estrutura perovskita cúbica é claramente observado nessa temperatura podendo ser visto no "inset" da figura 1-2 (b). Refinamentos finos mostrados na figura 1-2 para ambos os dados – NPD e SXPD – foram obtidos a partir de um modelo tetragonal de simetria *I4/mmm* que permite distorções dos octaedros FeO<sub>6</sub> e ReO<sub>6</sub> e mostram um excelente acordo com os dados experimentais.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Meio-metais, diferentemente dos metais, são condutores de elétrons com apenas uma orientação de spin, ou spin *up* ou spin *down*.



Figura 1-2. Extraída da referência 13. Perfil dos dados de difração de nêutrons (a) e de raios-X Síncrotron (b) a 14 K.

A figura 1-3 (a), também extraída da ref. 13, mostra que a temperatura de Ts = 309 (5) K marca a transição da fase tetragonal para a cúbica com o incremento da temperatura. Uma análise de NPD em baixa temperatura mostra a presença de contribuições magnéticas que poderiam ser bem ajustadas por refinamentos usando um modelo ferrimagnético dos momentos de Fe e Re. Há também uma pequena desordem de antisítios Fe/Re na amostra [4 (1)%]. A figura 1-3 (a) também mostra a dependência da intensidade de nêutrons da reflexão magnética (101) que é proporcional a  $[\mu(Fe) - \mu(Re)]^2$ . A transição de ordenamento magnético, isto é, da fase paramagnética para a ferrimagnética, é abaixo de  $T_C = 304$  (3) K.



Figura 1-3. Extraída da referência 13. Comparação entre o campo magnético zero e parâmetros estruturais (a) e a variação relativa média da distância interplanar de Bragg *d* das reflexões (220)/(004) como função do ângulo entre o campo magnético aplicado e a direção da transferência de momento Q, em 299 K ( $< T_C$ ) e 314 K ( $> T_C$ ).

A figura 1-3 (b) mostra a média do espaçamento de Bragg *d* para a sobreposição dos picos (004)/(220) medida como função do ângulo entre o vetor de espalhamento Q e um campo magnético aplicado H. Abaixo de  $T_C$  um claro acoplamento magnetoestrutural é observado, contudo desaparece na fase paramagnética (acima de  $T_C$ ). Para H paralelo a Q observa-se um *d* mínimo e no caso perpendicular um *d* máximo. Isso demonstra que a estrutura cristalina é comprimida ao longo da direção do momento magnético. Sendo c/a < 1, os spins estão orientados ao longo do eixo *c* tetragonal abaixo de  $T_C$  na ausência de campo externo.



Figura 1-4. Uma visão da estrutura cristalográfica da perovskita dupla monoclínica  $Ca_2FeReO_6$  com grupo espacial  $P2_1/n$ .

Assim como todos os compostos da família A<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> (A = Ca, Sr, Ba), o composto Ca<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> (CFRO), onde a estrutura é mostrada na figura 1-4, apresenta uma grande magnetoresistência em temperatura ambiente<sup>15</sup>. Contudo, é uma exceção por apresentar um comportamento isolante revelando que perovskitas duplas à base de Fe e Re estão na borda da transição metal–isolante. Estudos de espectroscopia Mössbauer em CFRO mostram a presença de íons Fe<sup>3+</sup>, desse modo, espera-se que o estado de oxidação dos íons Re seja 5+ com dois elétrons nos orbitais 5d  $t_{2g}$ . Tendo em vista a investigação dos graus de liberdade do orbital t<sub>2g</sub> do Re, medidas de difração de nêutrons estudaram as estruturas magnéticas e nucleares culminando nas seguintes observações<sup>16</sup>:

- I. separação de fases, com existência de estruturas cristalinas monoclínicas abaixo de ~300 K e grande mudanças nas proporções de fases abaixo de  $T_S$  ~160 K;
- II. controle das frações de volume através de campo magnético H no estado de fase separada em 100 K com supressão das fases adicionais observadas abaixo de ~300 K para um campo aplicado de poucos tesla;
- III. arranjo ferrimagnético dos momentos magnéticos do Fe e do Re abaixo de  $T_C = 521$  K, com forte evidência de distintas direções dos momentos das fases existentes;
- IV. comportamento anômalo dos parâmetros de rede abaixo de  $T_C$ ; e
- V. um novo pico de Bragg abaixo de  $T_S$  que é proibido pela simetria considerada para o modelo de estrutura nuclear.

Esses resultados indicam que os elétrons  $\operatorname{Re}^{5+} t_{2g}^2$  estão localizados na escala atômica e que CFRO é um isolante.



Figura 1-5. Extraída da referência 16. Dependência dos parâmetros de rede a, b, c e o ângulo  $\beta$  monoclínico, volume da célula unitária de M1 (círculos sólidos) e M2 (círculos abertos) com a temperatura T. As barras de erro estão menores dos que os símbolos.

A expansão anômala do parâmetro de rede b com o decréscimo da temperatura T abaixo de  $T_C$ , como visto na figura 1-5 extraída da referência 16, sugere claramente uma

transição simultânea de spin e ordenamento orbital que pode ser atribuída a um significante acoplamento spin-órbita dos elétrons  $t_{2g}$  com o momento orbital magnético. Isso pode ser explicado pelos graus de liberdade do orbital Re<sup>5+</sup>, sendo o *high spin* dos íons Fe<sup>3+</sup> orbitalmente inativos.

#### 1.2. $Sr_2B'UO_6$ (B'= Ni, Co)

Além do composto  $Ba_2FeReO_6$ , também fez parte do escopo desta dissertação de mestrado o estudo por Espectroscopia Raman e Difração de raios-X com luz síncrontron dos compostos contendo B" = U e B' = Co e Ni, isto é,  $Sr_2CoUO_6$  e  $Sr_2NiUO_6$ .

A figura 1-6 mostra a estrutura da perovskita dupla  $Sr_2B'UO_6$ . Esses compostos de perovskita dupla mostram uma estrutura cristalina monoclínica à temperatura ambiente com grupo espacial P2<sub>1</sub>/n ( $C_{2h}^5$ ). Os parâmetros da rede cristalina à temperatura ambiente de  $Sr_2CoUO_6$  (ref. 17) são: a = 5,7916 (2), b = 5,8034 (2) e c = 8,1790 (3) Å e de  $Sr_2NiUO_6$  (ref. 18) são a = 5,7809 (3), b = 5,7752 (3) e c = 8,1562 (5). Aqui, as posições de B' e U são cristalograficamente independentes, assim como os três tipos de átomos de oxigênios (O1, O2 e O3) não equivalentes, todos na posição geral (x,y,z). Também, a rede cristalina da perovskita dupla é composta de um arranjo completamente ordenado de octaedros de B'O<sub>6</sub> e UO<sub>6</sub> compartilhando os vértices.



Figura 1-6. Uma visão da estrutura cristalográfica da perovskita dupla monoclínica  $Sr_2B'UO_6$  com grupo espacial  $P2_1/n$  ao longo do eixo b.

Medidas de susceptibilidade magnética e de difração de nêutrons no composto de  $Sr_2CoUO_6$  indicaram um ordenamento antiferromagnético abaixo de  $T_N = 10$  K (ref.<sup>17</sup>). Esta transição pode ser observada nas Figura 1-7 e Figura 1-8, extraídas da referência 17, as quais mostram um incremento da susceptibilidade magnética e das intensidades integradas das reflexões magnéticas, respectivamente, abaixo de 10 K. Essas medidas sugeriram a configuração eletrônica  $Co^{2+}$  ( $3d^7$ ) -  $U^{6+}$  (Rn) no sistema  $Sr_2CoUO_6$ .



Figura 1-7. Extraída da referência 17. Evolução térmica da susceptibilidade magnética para o composto  $Sr_2CoUO_6$ . Em destaque o inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

Medidas de susceptibilidade magnética e magnetização isotérmica (figura 1-9 b) no composto de  $Sr_2NiUO_6$  indicam um ordenamento ferrimagnético abaixo de  $T_N = 21$  K. Esta transição pode ser observada na Figura 1-9 (a), extraídas da referência <sup>18</sup>, que mostra um incremento da susceptibilidade magnética abaixo de 21 K.



Figura 1-8. Extraída da referência 3. Evolução das intensidades integradas de algumas reflexões magnéticas: (a) reflexão (001) e (b) reflexões (010) + (100).

Essas medidas sugeriram um efeito de desproporção de carga parcial  $Ni^{2+} + U^{6+} \Leftrightarrow Ni^{3+} + U^{5+}$ . A curva de magnetização [ver Figura 1-9 (b)] mostra um comportamento ferrimagnético fraco entre as subredes acopladas  $Ni^{2+/3+}$  e  $U^{5+/6+}$ . Essa interação poderia ser explicada pela temperatura de Weiss negativa ( $\Theta = -21,5K$ ), pela curvatura da susceptibilidade recíproca e a presença da característica curva de magnetização isotérmica em baixa temperatura. Note que a saturação a alto campo em 5T é próxima de  $2\mu_B/f$ . u., como esperado para um ordenamento ferrimagnético perfeito entre "high spin" Ni<sup>3+</sup> (S=3/2) e U<sup>5+</sup> (S=1/2).


Figura 1-9. Extraída da referência 18. (a) Mostra a susceptibilidade magnética e susceptibilidade recíproca em destaque. (b) Curva de magnetização à temperatura constante igual a 5 K.

# 2. Técnicas

# 2.1. Espectroscopia Raman

Devido à técnica de espalhamento Raman ser altamente sensível a mudanças na simetria local, esse método tem sido bastante aplicado a estudos de modulação de spins e orbitais em perovskitas duplas, desse modo, ela é uma poderosa ferramenta para o estudo de propriedades vibracionais em sólidos.

# 2.1.1. Principais Fundamentos

Se uma molécula interage com o campo eletromagnético, uma transferência de energia acontece do campo para a molécula se a condição da freqüência de Bohr for satisfeita:

$$\Delta E = hv = h\frac{c}{\lambda} = hc\,\tilde{v}\,.$$
 2-1

Daí,  $\Delta E$  é a diferença de energia entre dois estados quantizados, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz.

A Tabela 2-1 compara as ordens de energia expressas em termos de  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>),  $\lambda$  (cm) e  $\nu$  (Hz). Como indicado na tabela 2-1, a magnitude de  $\Delta E$  é diferente dependendo da origem da transição. Aqui, o foco de interesse esta nas transições vibracionais que são observadas em Raman. As transições aparecem na região  $10^4 \sim 10^2$  cm<sup>-1</sup> excitadas por um feixe de laser na faixa da luz visível.

Espectroscopia	Intervalo (cm <sup>-1</sup> )	Origem
Raios – $\gamma$	$10^{10} - 10^8$	Rearranjo de partículas elementares
		no núcleo.
Raios-X	$10^8 - 10^6$	Transições entre níveis de energia de
		elétrons internos e átomos e moléculas.
UV visível	$10^{6} - 10^{4}$	Transições entre níveis de energia de elétrons
		De valência e átomos e moléculas.
Raman e Infravermelho	$10^4 - 10^2$	Transições entre níveis vibracionais.
Microonda	$10^2 - 1$	Transições entre níveis rotacionais.
Ressonância eletrônica de spin (RES)	$1 - 10^{-2}$	Transições entre níveis de spin de elétron
		em um campo magnético.
Ressonância Magnética nuclear	$10^{-2} - 10^{-4}$	Transições entre níveis de spin nuclear em
(RMN).		campo magnético.

Tabela 2-1 Regiões espectrais e suas origens.

O espectro Raman está intimamente relacionado a transições eletrônicas, portanto é importante conhecer a relação entre estados eletrônicos e vibracionais. Por outro lado, o espectro vibracional de pequenas moléculas exibe estruturas rotacionais finas assim, é também importante conhecer a relação entre estados vibracional e rotacional. A figura 2-1 ilustra os três tipos de transições para uma molécula diatômica.



Figura 2-1 Níveis de energia de uma molécula diatômica. Os espaçamentos dos níveis eletrônicos são bem maiores do que a figura apresenta e os níveis rotacionais muito menores.

Em espectroscopia Raman a amostra é irradiada por um feixe intenso de laser na região UV–visível ( $v_0$ ) e a luz espalhada é usualmente coletada por uma lente e levada até um espectrômetro. A luz espalhada consiste de dois tipos: um chamado de *espalhamento Rayleigh* que é forte e tem mesma freqüência da luz incidente, e outro chamado *espalhamento Raman* que é muito fraco (~10<sup>-5</sup> da intensidade da luz incidente) e tem freqüências  $v_0 \pm v_m$ , onde  $v_m$  é a freqüência vibracional da molécula. As linhas  $v_0 - v_m$  e  $v_0 + v_m$  são chamadas de linhas *Stokes* e *anti-Stokes*, respectivamente. Assim, em espectroscopia Raman se mede a freqüência vibracional como um deslocamento da freqüência incidente.



Figura 2-2. Esquema do feixe de luz incidente (laser) na amostra e as linhas de luz espalhadas.

De acordo com a teoria clássica, o espalhamento Raman pode ser explicado como segue: o campo elétrico *E* da onda eletromagnética (feixe do laser) flutua com o tempo

$$E = E_0 \cos 2\pi v_0 t, \qquad 2-2$$

onde  $E_0$  é a amplitude vibracional. Se uma molécula diatômica é irradiada pela luz, um momento de dipolo elétrico *P* é induzido:

$$P = \alpha E \,. \qquad 2-3$$

Daí,  $\alpha$  é a constante de proporcionalidade e é chamada de *polarizabilidade*. Se a molécula esta vibrando com a freqüência  $v_m$  então, o deslocamento do núcleo q é escrito como:

$$q = q_0 \cos 2\pi v_m t, \qquad 2-4$$

onde  $q_0$  é a amplitude vibracional. Para pequenas amplitudes de vibração,  $\alpha$  é uma função linear de q. Assim, se escreve:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 + \dots, \qquad 2-5$$

onde  $\alpha_0$  é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$  é a taxa de mudança de  $\alpha$ 

com respeito a mudança em q, expandida na posição de equilíbrio.

Combinando as equações 3.6 - 3.8, obtém-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t \cos 2\pi v_m t$$
$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \left[\cos\{2\pi (v_0 + v_m)t\} + \cos\{2\pi (v_0 - v_m)t\}\right].$$
2-6

De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilando que irradia luz na freqüência  $v_0$ , e o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman com freqüência  $v_0 + v_m$  (anti-Stokes) e  $v_0 - v_m$  (Stokes). Se  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$  é zero, a vibração não é Raman ativo. Para ser Raman ativo a taxa de mudança da polarizabilidade ( $\alpha$ ) com a vibração deve ser diferente de zero.

A figura 2-3 ilustra o espalhamento Raman em termos de um simples sistema de dois níveis de energia. Na linha Raman de excitação  $v_0$  é escolhida tal que essa energia esteja logo abaixo do primeiro estado eletrônico excitado. A linha pontilhada indica um estado virtual para distinguir do estado excitado real. A população de moléculas em v = 0é maior do que em v = 1 (lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann). Assim, a linha Stokes (S) são mais intensas do que as linhas anti-Stokes (A) sob condições normais. Desde que ambas dêem a mesma informação é costumeiro medir apenas o lado Stokes do espectro.



Figura 2-3. Comparação dos níveis de energia pra Raman normal, Raman Ressonante e Fluorescência

Além da espectroscopia Raman normal existe também a espectroscopia Raman Ressonante, onde o espalhamento ocorre quando a linha de excitação é escolhida tal que sua energia intercepte o centro de um estado eletrônico excitado. Em líquidos e sólidos os níveis vibracionais são alargados para produzir um contínuo. Em estados gasosos um contínuo existe sobre uma série de níveis discretos. A excitação desse contínuo produz um espectro RR que mostra uma expansão extremamente grande da banda Raman originada nessa transição eletrônica particular. Por causa disso, a espectroscopia RR é tão importante. O espectro de fluorescência é observado quando a molécula decai de um estado excitado para um estado vibracional mais baixo emitindo radiação. O tempo de vida do estado excitado em RR é muito curto (~10<sup>-14</sup>s), enquanto que na fluorescência é muito mais longo (~10<sup>-8</sup> a 10<sup>-5</sup>s).

# 2.2. Difração de Raios–X de Pó

É sabido que o campo elétrico oscilante de uma onda de luz interage com os elétrons da matéria causando um espalhamento coerente. Isso é conhecido desde o tempo de Christian Huygens<sup>I</sup> (1629 – 1695) que cada ponto de espalhamento pode ser tratado como uma nova fonte de ondas esféricas. Assim, ondas espalhadas a partir de dois pontos se expandirão no espaço até que haja uma interferência uma com a outra. Essa interação produzirá interferências construtivas e destrutivas dependendo da distância entre os pontos de espalhamento e do comprimento de onda da radiação. Quando a periodicidade dos pontos espalha a radiação coerentemente, a interferência construtiva em ângulos específicos é chamada difração. Dessa forma, um cristal pode difratar uma onda monocromática em um número de diferentes direcões no espaco tridimensional. Os ângulos de difração dependerão apenas das várias relações entre os átomos que compõem o cristal. A primeira descrição da difração de raios-X em um cristal foi desenvolvida por Max Von Laue, quem descreveu o efeito com três equações de produtos escalares. Em 1913, William Henry Bragg e seu filho William Laerence Bragg desenvolveram um caminho bem mais simples de entender e predizer o fenômeno de difração por um cristal, mas para usá-la deve-se invocar algumas analogias artificiais.



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Desenvolveu uma teoria ondulatória de propagação da luz. Estabeleceu o Princípio de Huygens no qual propôs um método de representação de frentes de onda, onde cada ponto de uma frente de onda se comporta como uma nova fonte de ondas.

#### Figura 2-4. Lei de Bragg vista a partir da reflexão de raios – x nos planos cristalográficos (hkl).

Na figura 2-4, três planos cristalográficos são mostrados e podem ser descritos com índices de Miller (*hkl*). Bragg vê o feixe de raios–X incidente vindo da esquerda para a direita e refletindo a partir de cada um dos planos na família. Assumindo que as ondas incidentes estão em fase uma com a outra e que as ondas refletidas em cada plano na família também estão, daí, uma equação pode ser rapidamente derivada:

$$AB = d_{hkl} \sin \theta \qquad 2-7$$

Quando a distância ABC =  $\lambda$ , a distância DEF é igual a 2  $\lambda$  e a reflexão a partir de todos os planos emerge em fase produzindo uma interferência construtiva – difração. Dessa forma, a bem conhecida equação de Bragg resulta

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \,. \qquad 2-8$$

A equação de Bragg com essa analogia para a reflexão em planos cristalográficos simplifica a descrição de von Laue permitindo um entendimento visual dos efeitos da difração e predizendo a geometria da difração. Entretanto, um método mais eficiente e usual para descrever e explicar o fenômeno de difração foi desenvolvido por P. P. Ewald e teve o nome de "rede recíproca".

O problema básico é que os planos de Bragg no espaço são inerentemente tridimensionais e restringir a análise a duas dimensões com a rede real não reflete a natureza tridimensional. Uma possível solução é remover uma dimensão representando cada plano bidimensional como um vetor:  $d_{hkl}$  é definido como a distância perpendicular a partir da origem da célula unitária até o primeiro plano na família (*hkl*).



Figura 2-5. Representação dos planos da célula unitária como vetores d<sub>hkl</sub>.

Um diagrama pode ser construído representando cada vetor  $d_{hkl}$  como um ponto em sua extremidade no sistema de coordenadas cristalográficas apropriado, assim como, na figura 2-5 que mostra o plano **ab**. Percebe-se que mesmo para um número limitado de pontos a densidade de pontos, representando planos, cresce para infinito com a aproximação da origem. Assim, esse espaço vetorial tem deixado mais complexa nossa análise. Imaginando essa mesma representação vetorial dos planos em três dimensões em uma célula unitária, vê-se um molho de vetores projetados para fora de uma esfera em todas as direções e, esse molho ficará cada vez mais grosso à medida que se aproxima da origem. Retornando a figura 2-5, os vetores estão se aproximando da origem de acordo com o recíproco dos valores de  $d_{hkl}$ . Ewald notou essa relação e propôs que ao invés de desenhar esses vetores, deveria se usar seus recíprocos. Assim, o vetor recíproco de d é definido como:

$$\vec{d}_{hkl}^{*} = \frac{1}{d_{hkl}}$$
. 2-9

Esse novo espaço proposto por Ewald é, portanto, chamado de espaço recíproco. Os vetores de translação e ângulos recíprocos são, respectivamente,  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ ,  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{\beta}^*$  e  $\gamma^*$ , onde o recíproco de um ângulo é definido como o complemento. Qualquer vetor dessa rede recíproca representa um conjunto de planos de Bragg e pode ser resolvido dentro de suas componentes

$$\vec{d}_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*.$$
 2-10

Em sistemas cristalinos onde o ângulo entre os vetores de translação não é  $90^{\circ}$ , os vetores **d** e **d**\* não são colineares com os vetores translação. Na maioria dos casos é trivial calcular as dimensões da rede recíproca, entretanto, para sistemas mais difíceis como o triclínico as relações abaixo são necessárias:

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}.$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

Uma construção particularmente usual para explicar o fenômeno de difração em algum tipo de geometria experimental é a *esfera de Ewald*. Sua vantagem é que evita a necessidade de cálculos para explicar o fenômeno e, ao invés, disso um modelo pictórico, mental pode ser usado. A figura 2-6 mostra uma seção transversal de uma esfera imaginária com raio  $1/\lambda$ , onde a rede recíproca toca essa esfera no ponto onde o feixe de raios-X, que passa pelo cristal, sai da esfera. Assim, essa esfera contém todas as componentes que são necessárias para visualizar o processo de difração geometricamente, ao invés, de matematicamente. Se uma rotação for feita no cristal isso também irá rotacionar a rede recíproca, haja vista que esta é definida em termos do espaço real.



Figura 2-6. Esfera de Ewald da reflexão em um cristal sob rotação mostrando a difração no ponto (230) da rede recíproca.

# 2.2.1. Origem dos Padrões de Difração

Em um monocristal com um particular conjunto de planos atômicos orientado na direção do feixe de raios-X a difração ocorrerá em um ângulo determinado pela distância entre os planos. Entretanto, a maioria dos materiais não é monocristal, mas compostos de bilhões de pequenos cristais. Esse tipo de material é referido como *policristais*. A maioria dos materiais em nosso planeta – cerâmicos, polímeros, metais – são policristalinos, pois foram fabricados a partir de pó. Em alguns materiais policristalinos haverá um grande número de pequenos cristais (cristalitos) em todas as possíveis orientações. Quando um pó com orientação randômica é colocado no feixe de raios-X todos os possíveis planos interatômicos serão vistos. Entretanto, a difração por cada tipo de plano só ocorrerá em seu ângulo de difração característico. Assim, mudando o ângulo experimental 2  $\theta$ , todos os possíveis picos de difração que podem ser produzidos a partir das diferentes orientações, serão produzidos.

Para entender o padrão de difração produzido pelo pó devemos considerar os seguintes pontos:

- Existe um vetor  $\vec{d}_{hkl}^*$  associado com cada ponto na rede recíproca com sua origem na esfera de Ewald no ponto onde o feixe de raios-X sai.
- Cada pequeno cristal localizado no centro da esfera de Ewald tem sua própria rede recíproca com uma orientação determinada pela orientação do cristalito com respeito ao feixe de raios-X.

Por exemplo, o vetor associado com a reflexão (100) de cada cristalito orientado randomicamente formará uma esfera de vetores radiais a partir da origem da rede recíproca. O número de vetores (100) nessa esfera é igual ao número de cristalitos no feixe de raios-X. De todos esses vetores os únicos em posição de difratar são aqueles em contato com a esfera de Ewald. A figura 2-7 mostra esses vetores que intersectam a esfera de Ewald criando um anel. A intensidade de difração tem origem no centro dos cristalitos e se projeta através desses anéis produzindo um cone da intensidade difratada. Assim, cada ponto da rede recíproca originará um cone de difração com seu respectivo ângulo de Bragg. Esses cones irão intersectar um filme colocado normal ao feixe para produzir um conjunto de círculos concêntricos. Esses círculos são conhecidos como *anéis de Debye*. A faixa que contem os padrões de difração é chamada de padrão de Debye – *Scherrer*.



Figura 2-7. Intersecção dos vetores d\*100 de uma amostra policristalina e a esfera de Ewald.

# 2.2.2. Picos de Difração

Os valores de  $d_{hkl}$  são uma função geométrica do tamanho e do corpo da célula unitária. A relação entre  $d_{hkl}$  e a célula unitária real é extensa e deve ser iniciada de diferentes formas para cada sistema cristalino. Ao contrário disso, uma relação funcional entre o quadrado dos vetores da rede recíproca e o tamanho e corpo da célula unitária recíproca pode facilmente ser encontrada tendo uma forma simples e que possa ser aplicada a todos os sistemas cristalinos. A equação  $\vec{d}_{hkl}^*$  acoplada com as relações entre o espaço direto e o recíproco permitirá cálculos simples relacionando  $d_{hkl}$  e os parâmetros de rede em qualquer sistema cristalino e permitirá, também, um fácil entendimento das técnicas de indexação usadas para assinar os  $d_{hkl}$  para os valores de dmedidos por difração de raios-X de pó. Usando produto escalar  $\vec{d}_{hkl}^* \cdot \vec{d}_{hkl}^*$ , pode–se gerar a equação:

$$\vec{d}_{hkl}^* \cdot \vec{d}_{hkl}^* = h^2 \vec{a}^{*2} + k^2 \vec{b}^{*2} l^2 \vec{c}^{*2} + 2hk \vec{a}^* \vec{b}^* \cos \gamma^* + 2hl \vec{a}^* \vec{c}^* \cos \beta^* + 2kl \vec{b}^* \vec{c}^* \cos \alpha^*.$$
2-12

Podemos aplicar essa expressão para os casos particulares de cada sistema cristalino. Essa equação permite o cálculo de todos os possíveis valores de  $d_{hkl}$  para alguma célula unitária. Cada um dos valores de  $d_{hkl}$  ajusta-se a lei de Bragg e permite o cálculo dos ângulos em que a difração pode ocorrer a partir de um conjunto particular de planos no cristal.

Até agora, foram discutidos aspectos do padrão de difração que envolvem posições de possíveis máximos de difração e como eles estão relacionados com o tamanho e o corpo da célula unitária. Contudo, para entender o que determina a intensidade de um pico de difração é necessário examinar um número de fenômenos independentes. Primeiro, é necessário considerar quanta intensidade um elétron espalhará coerentemente. Então, esse conceito de espalhamento deve ser estendido para incluir efeitos de interferência que ocorrerão devido à distribuição dos elétrons no espaço ao redor dos átomos e ao fato de que os átomos não estão estacionários na rede, mas vibram de maneira anisotrópica. Por último, efeitos de interferência causados pelo espalhamento a partir de átomos em diferentes regiões da célula unitária devem ser considerados.

Os raios-X são ondas eletromagnéticas, desse modo o campo elétrico da radiação causa a oscilação do elétron na matéria, isto é, aceleração e desaceleração e, portanto, espalha a energia como uma onda esférica. Um elétron é limitado em sua habilidade de irradiar energia pela eletrodinâmica. Em 1906 J. J. Thompson mostrou que a intensidade espelhada por um elétron é<sup>19</sup>:

$$I = \frac{I_0}{r^2} \left[ \frac{e^2}{m_e c^2} \right]^2 \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}, \qquad 2-13$$

onde  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente; *e* é a carga do elétron;  $m_e$  é a massa do elétron; *c* é a velocidade da luz; *r* é a distância do elétron ao detector. O termo final envolvendo o cosseno resulta do fato de que o feixe incidente é não polarizado e o processo de espalhamento o polariza. Esse termo é chamado de fator de polarização.

Para modelar quantitativamente o espalhamento em um cristal deve-se analisar a interferência que cada um dos elétrons que cercam um átomo produz. O fato de que o átomo tem o tamanho da ordem do comprimento de onda usado em experimentos de difração dá origem ao efeito de interferência devido ao espalhamento por diferentes regiões da nuvem de elétrons. A figura 2-8 ilustra esse efeito em um caminho mais simplificado, mostrando os feixes de raios-X espalhados coerentemente X e X', a partir de elétrons em A e B ao redor do átomo. Ondas esfericamente espalhadas emergem de cada fonte de espalhamento. Quando essas ondas espalhadas são vistas de um ângulo de  $0^{\circ}$ , as ondas Y e Y' estão em fase, mas quando vistas de algum ângulo diferente de  $0^{\circ}$ nota-se que a onda Z' tem que viajar BC-AD mais do que Z. Isso dá surgimento a uma diferença de fase e a uma interferência destrutiva que dependerá do ângulo de vista. Devido às dimensões atômicas serem da ordem do comprimento de onda dos raios-X espalhados, a diferença de caminho BC-AD será sempre menor do que um comprimento de onda resultando numa interferência parcialmente destrutiva mais do que construtiva. Esse fenômeno é descrito pela quantidade  $f_0$  – chamada fator de espalhamento atômico. A função  $f_0$  é normalizada em unidades da soma do espalhamento que ocorre a partir de um elétron como dado na equação de Thompson (equação 2-14). A função  $f_0$  deve ser calculada pela integração do espalhamento sobre a distribuição eletrônica ao redor do átomo. Dessa forma, considerando que um elétron isolado espalha raios-X com intensidade I, seria de se esperar, que num átomo de n elétrons teríamos uma intensidade nI. Porém, devido às distâncias entre os elétrons num átomo serem da ordem do comprimento de onda dos raios-X, as ondas que eles espalham interferem umas com outras, de forma que só teremos uma intensidade *nI* na direção de incidência dos raios-X. Para o espalhamento em outras direções temos interferência parcialmente destrutiva, assim, a amplitude total cai com o aumento do ângulo de espalhamento.



Figura 2-8. Espalhamento de raios-X por um átomo real no espaço.

Existem mais dois outros fatores que influenciam a intensidade de espalhamento a partir do átomo, sendo assim, é conveniente considerar esses fatores como mudanças no fator de espalhamento atômico. O primeiro fenômeno é chamado *espalhamento anômalo* e o segundo é devido às vibrações atômicas. No espalhamento de Thompson ou coerente, o elétron atua como um oscilador sob a simulação de um campo elétrico oscilante de radiação incidente. Entretanto, quando o elétron está ligado ao núcleo em um átomo haverá restrições quânticas quanto à energia no espalhamento. Em um movimento pictórico simplista de um elétron oscilando em resposta a um campo elétrico, quando a freqüência da radiação fica grande o suficiente para fazer com que o elétron passe a oscilar de modo que ele não sinta mais a atração nuclear, então ocorre a ionização. Essa é a descrição do efeito fotoelétrico. Com esse modelo é possível pensar na remoção de um elétron como um fenômeno de ressonância e as várias bordas de absorção como freqüências naturais de vibração. Assim, pensando em uma verdadeira transição quântica

que ocorre para um estado com energia próxima da borda de absorção, o colapso desse estado excitado causará a transição do elétron de volta a sua órbita fundamental e isso, será acompanhado pela emissão de um fóton com energia igual à absorvida. Entretanto, o tempo de vida do estado excitado causará um atraso na fase desse "fóton fluorescente" em relação ao fóton de raios-X espalhado normalmente, produzindo um efeito de interferência que destaca-se como uma mudança anômala na intensidade espalhada.

É comum descrever ondas como vetores, desse modo, o atraso na fase do fóton fluorescente é visto como uma rotação de um vetor no plano complexo e assim, o fator de espalhamento  $f_0$  terá um termo real ( $\Delta f'$ ) e um imaginário ( $\Delta f''$ ). Logo, o espalhamento efetivo será dado por<sup>20</sup>:

$$|f|^2 = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f'')^2.$$
 2-15

onde  $\Delta f' \in \Delta f''$  podem ser encontrados tabulados em *International Tables for Crystallography*.

Já foi mencionado que o tamanho do átomo pode causar alguma interferência destrutiva a partir do espalhamento por elétrons deslocados de uma distância da ordem de alguma porcentagem do comprimento de onda dos raios-X. Se o átomo em questão está vibrando ao redor do sítio da rede, então, seu tamanho efetivo é maior e a interferência será, também, maior. A interferência em um átomo estacionário causa no fator de espalhamento atômico um decréscimo exponencial como uma função de  $(\sin \theta)/\lambda$ . Para descrever o decréscimo em  $f_0$  causado pelo movimento térmico é necessário definir o parâmetro *B* que é a amplitude vibracional:

$$B = 8\pi^2 U^2$$
, 2-16

onde *B* é chamado de *fator de temperatura de Debye* – *Waller*. O efeito de aumento de *B* em  $f_0$  é descrito como:

$$f = f_0 \exp\left[-\frac{b\sin^2\theta}{\lambda^2}\right].$$
 2-17

Se o átomo se encontra em um sítio com simetria cúbica então B é o mesmo em todas as direções de vibração do átomo e, então, chamado de fator de temperatura isotrópico. Contudo, na maioria dos casos haverá direções especiais em que o átomo vibrará com maior amplitude. Para descrever esse movimento note que<sup>21</sup>:

$$f = f_0 \exp\left[-\frac{B\vec{d}^{*2}}{4}\right],$$
 2-18

$$f = f_0 \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2\vec{a}^{*2} + U_{22}k^2\vec{b}^{*2} + U_{23}l^2\vec{c}^{*2} + 2U_{12}hk\vec{a}^*\vec{b}^* + 2U_{13}hl\vec{a}^*\vec{c}^*...$$
  
...+  $2U_{23}kl\vec{b}^*\vec{c}^*$ ]

Essa equação expressa a vibração atômica em termos da amplitude de vibração anisotrópica.

## 2.2.3. Fator de Estrutura

Já foi visto que um simples elétron espalha coerentemente a radiação de acordo com a equação de Thompson. Múltiplos elétrons distribuídos ao redor de um átomo espalharão a radiação como descrito pelo fator de espalhamento atômico modificado pelo movimento térmico e pela dispersão anômala. Para falar da intensidade de difração que surge em um cristal, efeitos de interferência entre espalhamentos atômicos na célula unitária devem ser considerados. A intensidade proveniente de uma família de planos cristalinos poderá ser zero e para outra não, isso depende do grupo espacial da célula unitária num contexto onde as intensidades são governadas pela lei de Bragg conforme a interferência entre os planos são construtivas ou destrutivas. Para encontrar o espalhamento resultante de alguma célula unitária geral é necessário somar as amplitudes de todas as ondas espalhadas a partir de cada átomo e suas relações de fase.

Como mencionado anteriormente, é conveniente descrever uma onda como um vetor em um sistema de coordenadas complexas de Euler, onde a amplitude da onda espalhada é representada por um comprimento de vetor e a fase da onda por ângulos de coordenadas polares. A descrição matemática de um vetor em coordenadas de Euler é  $vetor = A \exp(i\varphi)$ , onde A é o vetor amplitude e  $\varphi$  é o ângulo de fase. A rede de espalhamento para todos os átomos na célula unitária será a soma vetorial de cada vetor espalhamento individual. Esse vetor soma é conhecido como fator de estrutura  $\mathbf{F}_{hkl}$ , e a intensidade será relacionada ao seu quadrado.

Um caminho matemático conveniente para descrever os vetores e as somas vetoriais é definir o ângulo de fase do espalhamento de cada átomo na célula unitária relativo a uma onda plana através da origem da célula unitária expressa pela equação:

$$\varphi = 2\pi i (hx + ky + lz), \qquad 2-20$$

onde x, y e z são coordenadas de um átomo. O fator de estrutura torna-se:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{m} f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)],$$
 2-21

onde a soma é tomada sobre os *m* átomos da célula unitária. Escrito dessa forma, a função exponencial  $n\pi i$  será igual a 1 quando n for par e -1 quando n for ímpar.

A simetria na célula unitária gera um efeito de relações de fase entre o espalhamento a partir desses átomos com relações de simetria causando certas classes de reflexões tendo intensidades exatamente zero.

#### 2.2.4. Linha XPD do laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Dentro do contexto desse trabalho de mestrado foram realizadas medidas de difração de raios-X de pó de luz síncrotron (S-XPD) na linha XPD D10B (ref. 22) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Difração de raios-X de fótons síncrotron e uma óptica com feixe quase paralelo tornam essa técnica capaz de fornecer uma resolução instrumental e uma estatística superiores quando comparado com difração de nêutrons ou raios-X convencional. Tais características de S–XPD contribuem para a investigação de três classes de problemas.



Figura 2-9. Figura extraída da referência 22. (a) Esquema da linha XPD no LNLS. (b) Fotografia do difratrômetro e do criostato de ciclo de He fechado na posição da amostra.

Primeiro, quando a amostra sondada apresenta fases com boa cristalinidade, a grande resolução experimental dos picos de Bragg é necessária para se evitar a sobreposição

destes, o que conduz a confiáveis refinamentos e solução estrutural. Em segundo, um uso comum de S–XPD é quando o espalhamento por fases de interesse é muito fraco e não pode ser detectado por técnicas convencionais, por isso, a vantagem do grande fluxo de fótons de fonte síncrotron. Em terceiro, a energia sintonizável permite o estudo de espalhamento anômalo, onde o contraste entre diferentes elementos espalhadores pode ser convenientemente modulado.

A figura 2-9 (a) mostra o esquema do feixe XPD no LNLS e em (b) a fotografia do difratrômetro juntamente com o criostato de He de ciclo fechado. A fonte tem um anel com 1,67 T operando a 1,37 GeV com uma corrente de aproximadamente 270 mA e 20h de tempo de vida. O feixe opera com energias entre 4,5 e 15 KeV (2,76 e 0,83 Å). O difratrômetro Huber 4 + 2 círculos está localizado dentro de uma cabine de proteção. O sistema de detecção é composto de dois detectores, um captura o ar espalhado pelo fluxo incidente e o outro detecta os fótons espalhados pela amostra. Esses detectores permitem uma taxa de contagem de  $10^0$  a  $10^6$  cont./segundo.

# 3. Aparato Experimental

A instrumentação para espectroscopia Raman convencional é composta por cinco componentes principais:

- fonte de excitação, que nesse trabalho usou-se lasers de íon de argônio e de Hélio/Neônio;
- sistema de iluminação e coleta da luz espalhada conjunto de espelhos e lentes que levam o feixe de luz do laser até a amostra e da amostra até o detector da luz espalhada;
- Porta amostra no presente trabalho o porta amostra estava dentro de um sistema para baixas temperaturas (criostato de ciclo aberto ou fechado).
- Espectrômetro;
- Sistema de detecção do sinal espalhado foi usado um *charge-coupled-device* (CCD).

A figura 3-1 exibe um esquema de um arranjo desses componentes baseado no aparato experimental do laboratório Raman do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) – Departamento de Eletrônica Quântica, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas. De forma geral, a montagem do aparato experimental pode ser descrita da seguinte maneira: a luz sai da fonte de excitação (um laser) e passa por um monocromador, passa por um diafragma, segue para um espelho de alta refletividade, passa por outro diafragma, segue para um jogo de espelhos que tem a função de conduzir o feixe até uma lente convergente. Após isso, o feixe segue para outro espelho e de lá para uma última lente que converge o feixe para a amostra que esta dentro do criostato, passando antes por uma janela de quartzo do criostato. A luz espalhada pela amostra segue para uma lente convergente e, depois para o espectrômetro e, por fim, para o CCD. O sinal coletado no CCD é enviado para um computador e com um programa apropriado o espectro é gerado na tela.



Figura 3-1. Esquema dos principais componentes do aparato experimental de um laboratório de espectroscopia Raman para baixas temperaturas.

Os lasers utilizados no contexto desse trabalho de mestrado foram: laser de íon de argônio Modelo Coherent Innova 70, um laser de Hélio/Neônio e um laser de íon de argônio Spectra Physics.

# 3.1. Criostato de ciclo Fechado de He

Um típico sistema de laboratório para baixas temperaturas pode ser de ciclo fechado ou aberto. Um sistema de ciclo fechado consiste de um compressor, mangueiras conectoras de gás hélio, um refrigerador e componentes de interface. Em sistemas de ciclo aberto, o refrigerador é um líquido como nitrogênio ou hélio, transferido a partir de um *Dewar*. Em cada tipo de sistema, há instrumentações específicas que são descritas a seguir.



Figura 3-2. Perfil de um esquema do criostato de ciclo fechado de gás hélio baseado no ciclo de *Gifford-Mahon*, conhecido como DISPLEX.

Um criostato de ciclo fechado possui duas partes principais, o "expansor" e o compressor. Aqui segue uma breve descrição desse sistema. Nesse trabalho, o sistema de baixa temperatura usado para realizar parte das medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura é composto de um expansor Advanced Research Systems (ARS), modelo DE 202 de ciclo fechado de gás hélio conhecido como DISPLEX, e um compressor de hélio ARS–2.

O "expansor" é a parte do refrigerador criogênico de ciclo fechado que esfria o sistema. Ele opera de acordo com o princípio de refrigeração de *Gifford-Mahon*<sup>23,24</sup>. O expansor é conectado ao compressor por duas linhas de gás e um cabo elétrico. Uma das duas linhas passa hélio gasoso à alta pressão para o expansor e na outra linha o gás retorna com baixa pressão ao compressor.

Gás hélio em alta pressão entra no compartimento do motor (1) (ver Figura 3-2). Esse motor abre e fecha alternadamente uma válvula (2) em intervalos de tempo precisos. Dessa forma, o gás em alta pressão é admitido na porção menor do expansor (3). Dentro dessa parte há um pistão. Após passar pelos cilindros (5,6) o gás retorna até a base retornando (4) para o compressor. Os cilindros (5 e 6) são divididos em dois estágios. O primeiro é a interface entre os cilindros 5 e 6 e o segundo estágio, também chamado "dedo frio", é onde encontra-se o porta amostra acoplado. A figura 3-2 mostra o expansor com os principais pontos numerados. Na Figura 3-3 (retirada do manual do criostato de ciclo fechado de gás He Advanced Research Systems) pode-se ver um esquema da montagem de todo o sistema de refrigeração, incluindo o expansor, compressor bomba de vácuo e controlador de temperatura.



Figura 3-3. Extraída do manual do criostato de ciclo fechado de gás hélio *Advanced Research Systems*. Mostra o esquema completo da montagem de todo o aparato de refrigeração para esse criostato, incluindo expansor, compressor, bomba de vácuo e controlador de temperatura.

Para que esse sistema possa trabalhar em um regime de baixas (< 300 K) e altas (até 800 K) temperaturas, uma interface (800 K Interface) foi acoplada ao segundo estágio. Essa interface é montada no dedo frio e contém um switch térmico entre o dedo frio e o segundo estágio que protege a extremidade fria do calor excessivo enquanto experimentos são conduzidos em temperaturas elevadas. A base da interface que é montado no segundo estágio do cilindro 6 é referida na Figura 3-4 como *parte fria*. A porção superior da interface, em que o porta–amostra é instalado, é referida como *parte quente*. O switch térmico abre entre 200 K e 350 K, dependendo da temperatura na parte quente, evitando o aquecimento do dedo frio e transferindo o mínimo de calor para a extremidade fria quando a amostra está em elevadas temperaturas. Abaixo de 200 K o

switch térmico é engatado, resultando em uma diferença mínima de temperatura entre a amostra e a extremidade fria. Isso permite a extremidade fria manter uma temperatura abaixo de 350 K enquanto o experimento acontece em temperaturas de até 800 K no porta-amostra.



Figura 3-4. Esquema da interface adaptada com uma chave térmica engatada que permite se chegar até altas temperaturas, ~800 K na amostra (parte quente) deixando a ligação com o resto de criostato em baixa temperatura (parte fria).

# 3.2. Criostato de ciclo aberto de He

Outro sistema criogênico usado nas medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura no presente trabalho de mestrado foi um Janis Research modelo SuperVariTemp (SVT) que é um criostato que pode ser usado em uma ampla variedade de experimentos no intervalo de temperatura de 1,5 K a 300 K.

O sistema SVT usa fluxo de gás hélio, obtido por vaporização de hélio líquido, para esfriar (aumentando o fluxo) ou para esquentar a amostra (diminuindo ou cessando o fluxo) dentro do intervalo de temperatura de operação. O líquido hélio fica em um reservatório principal e chega até a amostra através de um capilar controlado por uma válvula e passa por um vaporizador até os fundos do tubo da amostra. A temperatura de vaporização é normalmente controlada por um controlador automático de temperatura usando um aquecedor controlado e um termômetro instalado no vaporizador O hélio líquido flui dentro do vaporizador, evapora-se e tem sua temperatura aumentada até a desejada. Em seguida, o vapor de hélio entra no tubo da amostra, resfriando-a, e por fim, sai por uma abertura no topo do criostato.

O sistema SVT também pode ser operado com a amostra imersa em hélio líquido. Para tanto, basta abrir a válvula do capilar que liga o reservatório de hélio líquido e o tubo da amostra, para que o hélio entre, enquanto isso mantendo o aquecedor desligado. Desse modo, a amostra será esfriada até 4,2 K. Uma temperatura mais baixa, 1,5 K, pode ser atingida, desde que a pressão sobre o hélio líquido admitido no tubo da amostra seja diminuída usando uma bomba de vácuo mecânica. Existem outros modos de operação, contudo não será discutido nesse trabalho.



Figura 3-5. Esquema interno do criostato. Retirada do manual do criostato de ciclo de He aberto *Janis Research*, modelo SuperVariTemp (SVT).

A montagem para variar temperatura é vedada. A válvula do capilar por onde passa o hélio líquido esta localizada na borda do reservatório de hélio líquido e inclui uma tela de proteção para prevenir contaminação a partir do bloqueio do fluxo de líquido. Um pequeno capilar está localizado no espaço do *dewar*, e é esse capilar que conduz o hélio líquido até o vaporizador na parte de baixo do tubo da amostra. O topo do criostato inclui um respiro para evitar danos ao reservatório de hélio devido a altas pressões, a válvula operacional de controle do fluxo de hélio para o tubo da amostra e uma abertura para a saída de hélio gasoso após passar pela amostra.

O conjunto para posicionar o porta–amostra suporta a amostra com a montagem para variar a temperatura. Um porta–amostra de cobre é localizado na parte de baixo de um tubo de aço inoxidável chamado de "agulha". Além disso, a amostra pode ser colocada diretamente no porta-amostra com graxa para vácuo, como foi feito neste trabalho. Um aquecedor adicional é fornecido para aquecer a amostra ou controlar a temperatura e um sensor de temperatura pode ser usado para monitorar a temperatura da amostra. No aparato experimental desse trabalho usou-se um sensor de temperatura de diodo de silício Lakeshore, modelo DT-470.

Muitos tipos de controladores automáticos de temperatura estão disponíveis para serem usados com um sistema SVT. Esses controladores permitem selecionar uma temperatura desejada e ajustar alguns parâmetros de controle, entre eles, integral e proporcional, como será visto na <u>seção 3.4</u>. Desse modo, o controlador manterá a temperatura desejada fornecendo corrente ao vaporizador e também monitorando a temperatura da amostra através do sensor de temperatura instalado. O controlador usado nas medidas realizadas com esse sistema foi o mesmo usado com o criostato de ciclo fechado.

### 3.3. Bomba de Vácuo Turbomolecular

A bomba turbomolecular foi descrita pela primeira vez por W. Becker<sup>25</sup> (1958, 1960) e foi produzida em vários tamanhos pela Arthur Pfeiffer GmBH. A bomba de Becker tem uma caixa cilíndrica horizontal contendo uma série de círculos fixos com lâminas oblíquas que estão igualmente espaçadas uma da outra. Pontos de apoio nas extremidades do cilindro suportam uma haste (*shaft*) que carrega os anéis com lâminas de rotação arranjadas para ocupar os espaços entre os círculos fixos. A porta de entrada está situada no meio da bomba e a partir dela o gás é bombeado em direção às duas

extremidades na parte inferior (ver Figura 3-6). A vedação do apoio e da haste está localizada na parte interna lateral.

A menor bomba de vácuo desse tipo tem dezenove pares de anéis com lâminas, ou estágios, em cada um dos lados da porta de entrada e os primeiros treze pares têm um corpo que acentua a alta velocidade de bombeamento, sendo que os seis últimos têm um formato mais adequado para produzir alta compressão. Os anéis com lâminas na porta de entrada têm 40 lâminas cada, assim, o gás entra e passa por 80 partes de bombeamento em paralelo. O rotor tem 170 mm de diâmetro e uma velocidade normal de 16.000 rmp; ele é apoiado por um rolamento de esferas resfriada com água gelada e óleo que é movido, externamente, por uma correia de transmissão acoplada a um motor de 0,3 kW. Os anéis com lâminas estão poucos milímetros espaçados e todos trabalham com uma folga entre o rotor e a parte fixa (*stator*) de 1 mm. Os anéis com lâminas são de alumínio e a caixa da bomba é de aço niquelado.



Figura 3-6. Esquema de uma bomba turbomolecular de Becker.

No presente trabalho de mestrado a bomba turbomolecular utilizada nas medidas de espectroscopia Raman foi uma bomba da marca Edwards High Vaccum International, modelo EXT mostrado na Figura 3-7. As bombas turbomoleculares EXT são turbinas de multi–estágios com fluxo axial otimizadas por operação em condições de fluxo molecular.



Figura 3-7. Retirada do manual *Edwards High Vaccum International*, modelo EXT Seção transversal da bomba de vácuo exibindo seu esquema interno.

Como na bomba de Becker, o modelo da Edwards tem um *rotor* (12) montado a partir de uma peça para formar linhas de lâminas anguladas ajustadas a partir de uma haste central (*shaft* – 6). As lâminas do rotor giram entre as lâminas do *stator* (11). O

conjunto de lâminas da parte fixa é uma série de discos finos separados por anéis (10) – *spacer rings*. As lâminas estão anguladas para que o gás na câmara de vácuo seja comprimido e transferido da parte superior para a inferior. As lâminas do rotor e do *stator* estão mais separadas na parte superior da bomba e menos separadas na parte inferior. Essa configuração proporciona uma ótima combinação entre velocidade de bombeamento e compressão quando a bomba é operada com gases de alto e baixo peso molecular.

O rotor é movido por um motor de alta eficiência. O motor (7) tem um rotor magnetizado colocado sobre a haste. Para que as lâminas sejam efetivas, elas precisam girar em uma velocidade de 90.000 rpm.

O rotor é sustentado na extremidade da parte superior da bomba por um suporte magnético (3) e por um preciso rolamento de esferas (8) na extremidade inferior da bomba. O rolamento é lubrificado por um reservatório de óleo (9).

O modelo EXT é fornecido com um anteparo, *inlet-screen* (2) ajustado em uma cavidade da borda superior. O anteparo serve para proteger o usuário das afiadas lâminas e também proteger a bomba de danos causados por fragmentos que possam cair dentro da bomba. Esse modelo tem uma passagem que o usuário pode usar para "quebrar" o vácuo da bomba e do sistema. Essa abertura também pode ser usada para limpeza interna da bomba através da introdução de fluxo de gás.

# 3.4. Controlador de Temperatura

Como controlar a temperatura de um sistema criogênico acuradamente e de forma confiável?

Para controlar acuradamente processos de temperatura sem o envolvimento de uma vasta operação, o sistema de controle de temperatura deve contar com um controlador que aceite um sensor de temperatura tal como um termopar, como nesse trabalho. O controlador é apenas uma parte de todo o sistema de controle que deve ser analisado e assim feito uma seleção de um controlador apropriado. Os seguintes itens devem ser considerados para a seleção de um controlador:

- Tipo de sensor de temperatura e qual o intervalo de temperatura desejado;
- Tipo de saída requerida (eletromacânica, analógica, etc);

- Algoritmo de controle necessário;
- Número e tipo de conectores.

Quais são os diferentes controladores e como eles funcionam?

Existem três tipo básicos de controladores: *on–off*, *proporcional* e *PID*. Dependendo do sistema a ser controlado será possível um ou outro tipo de controlador.

Um controlador *on–off* é a mais simples forma de dispositivo de controle de temperatura. A saída do dispositivo pode estar na posição *on* ou *off*. Um controlador *on–off* alterará a saída apenas quando a temperatura passar do *setpoint*. Para controlar o aquecimento, a saída estará em *on* quando a temperatura estiver abaixo do *setpoint* e em *off* quando estiver acima. Sendo assim, o processo é continuamente cíclico. Em casos onde essa mudança cíclica ocorre rapidamente, contatos e "válvulas" são adicionados ao sistema para prevenir danos. Desse modo, é necessário que a temperatura exceda o *setipoint* em certo valor para que a saída se torne *off*. Controladores *on–off* são utilizados quando não é necessário uma precisão grande, ou seja, quando a massa de um sistema é tão grande que a temperatura muda vagarosamente. A Figura 3-8 mostra um esquema de trabalho de um controlador *on–off*.



Figura 3-8. Esquema de funcionamento de um simples controlador de temperatura tipo *on-off*. Quando a temperatura atinge um intervalo acima do *setpoint* o *heater* desliga e quando alcança um intervalo abaixo ele liga.

Controladores proporcionais são designados para eliminar a associação cíclica dos controladores *on–off*. Um controlador proporcional diminui a potência média fornecida ao aquecedor (*heater*) à medida que a temperatura se aproxima do *setpoint*. Dessa forma, isso tem o efeito de diminuir vagarosamente o aquecimento e com isso manter a temperatura mais estável. Essa ação pode vir acompanhada de ligar e desligar a saída (*on-off*) em curtos intervalos de tempo. A proporção de tempo varia para *on* e *off*. A ação de proporção ocorre em uma "banda proporcional" em torno da temperatura de *setpoint*. Fora dessa banda a função do controlador é *on – off*, sendo on abaixo da banda e off acima da banda. A razão entre on e off no meio da banda é de 1:1, isto é, os tempos em *on* e *off* são iguais. Se a temperatura está além ou aquém do *setpoint*, mas dentro da banda de proporção, então os tempos de *on* e *off* variam proporcionalmente a diferença de temperatura atual e a do *setpoint*.



Figura 3-9. Esquema de funcionamento de um controlador de temperatura tipo proporcional. No exemplo um ciclo de liga e desliga onde em 75% do tempo o *heater* permanece ligado em ciclos repetidos.

A banda de proporção é geralmente expressa em porcentagem da escala total ou em graus. Ela também pode ser referida como ganho (*GAIN*), que é recíproco à banda. Note que no controle proporcional do tempo a potência total é aplicada no *heater*, mas é cíclico em *on* e *off*, sendo variado o tempo médio de cada um. Na maioria dos casos, o tempo do ciclo e/ou a banda de proporção pode ser ajustado para controlar melhor processos particulares. A Figura 3-10 mostra um esquema de trabalho de um controlador proporcional. Uma das vantagens do controle proporcional é a simplicidade da operação.

Contudo, se for necessário uma precisão maior do controle de temperatura um sistema *PID* pode ser a solução.

O terceiro tipo de controlador fornece controle proporcional, integral ou derivativo, *PID*. Esse controlador combina controle proporcional com dois ajustes adicionais que auxiliam na compensação automática das mudanças no sistema. Esses ajustes, integral e derivativo, são expressos em unidades baseadas em tempo e podem ser referidos por *RESET* ou *RATE*, respectivamente.

Os controles proporcional, integral e derivativo devem ser ajustados individualmente ou modulados para um sistema particular. Esse tipo de controlador é o mais acurado e estável dos três tipos e, é mais bem usado em sistemas que tem uma massa relativamente pequena, que reage muito rápido a mudanças na energia adicionada ao processo.

Rate e reset são métodos usados por controladores para compensar mudanças na temperatura e offsets. Offsets é a diferença de temperatura entre o setpoint e a temperatura atual do sistema. Esse offset pode ser compensado manualmente ou automaticamente. Usando um reset manual, o usuário deslocará a banda de proporção para que o processo se estabilize na temperatura de setpoint. Com o reset automático, também conhecido como integral, o sinal de desvio será integrado em relação ao tempo e a integral será somada com o sinal do desvio para deslocar a banda de proporção. A potência de saída será automaticamente aumentada ou diminuída para trazer a temperatura de volta ao setpoint. A função rate ou derivativa fornece a habilidade de deslocar a banda de proporção para compensar rapidamente a mudança de temperatura. O deslocamento da banda é proporcional a taxa de mudança de temperatura.

O controlador de temperatura utilizado nas medidas de espectroscopia Raman em função da temperatura foi um LakeShore, modelo 340 com interface para sensor termopar e sensor de diodo.

# 3.5. Sensor de Temperatura

Não é possível construir um divisor de temperatura, assim como se pode construir um divisor de tensão (potenciômetro). Do mesmo modo não se pode, adicionar
temperaturas como é feito para medir comprimentos adicionando uma régua. Para medir temperaturas deve-se partir de temperaturas estabelecidas por fenômenos físicos que são facilmente observados na natureza. *International Pratical Temperature Scale* (IPTS) é uma tabela revisada em 1968 que estabelece as principais temperaturas de referência associadas a fenômenos (ver Tabela 3-1).

Fixando as temperaturas de referência, é possível usar instrumentos para interpolar mais temperaturas entre essas. Mas, interpolar essas temperaturas pode exigir algum dispositivo exótico que muitas vezes, são caros ou muito complicados de serem colocados em prática. Desse modo, quatro sensores de temperatura são bastante usados, devido à praticidade e ao custo, a saber: termopares, resistência, *termistor* e sensores de circuito integrado. A seguir é feita uma descrição dos sensores tipo termopar.

IPTS-68 Temperaturas de Referência									
Ponto de Equilíbrio	К	°C							
Ponto Triplo do Hidrogênio	13,81	-259,34							
Fase Líquido/Vapor do H	17,042	-256,108							
em condições normais de									
Pressão e temperatura.									
Ponto de Ebulição do H	20,28	-252,27							
Ponto de Ebulição do Ne	27,102	-246,048							
Ponto Triplo do O	54.361	-218.789							
Ponto Triplo da Água	273,16	0.01							
Ponto de Ebulição da Água	373,15	100							
Ponto de Congelamento do	692,73	419,58							
Zinco									
Ponto de Congelamento da	1235,08	961,93							
Prata									
Ponto de Congelamento do	1337,58	1064,43							
Ouro									

Tabela 3-1 Intercational Pratical Temperature Scale (IPTS) é uma tabela que estabelece onze temperaturas associadas a fenômenos físicos que são facilmente observados na natureza.

Quando dois fios, compostos de metais similares, são unidos em ambas as extremidades e uma das extremidades é aquecida, surge uma corrente contínua que flui no circuito termoelétrico. Thomas Seebeck descobriu esse fenômeno em 1821. Vários metais similares exibem esse efeito e as combinações mais comuns são listadas na Tabela 3-2.

Tipo	Temperature °C				
К	0 to +1100				
J	0 to +700				
Ν	0 to +1100				
R	0 to +1600				
S	0 to 1600				
В	+200 to +1700				
Т	-185 to +300				
E	0 to +800				
Chromel/AuFe	-272 to +300				

 Tabela 3-2. Listagem dos principais tipos de combinações de metais usados em termopares e seus intervalos de temperaturas.

A Figura 3-10 é um exemplo do efeito Seebeck, e é função da temperatura na junção e da composição dos dois metais. Todos os diferentes metais exibem esse efeito. As combinações mais comuns são listadas abaixo com suas principais características. Para pequenas temperaturas a voltagem Seebeck é linearmente proporcional a temperatura:

$$\Delta e_{AB} = \alpha \Delta T , \qquad 3-1$$

onde  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade, coeficiente de Seebeck.



Figura 3-10. Esquema de dois fios de metais similares unidos numa das extremidades que é aquecida surgindo uma corrente contínua. Esse fenômeno é chamado de Efeito Seebeck.

De forma direta, não é possível medir a voltagem de Seebeck porque primeiro, é preciso conectar o voltímetro ao termopar e, os fios do voltímetro criariam um novo circuito termopar.

Na Figura 3-11, um voltímetro está conectado através de um termopar tipo T *copper–constatan* (cobre e cobre/níquel) para se obter a voltagem de saída. O objetivo é ler no voltímetro apenas a voltagem em V<sub>1</sub>, mas por ter conectado um voltímetro para medir a saída da junção J<sub>1</sub>, criaram-se duas novas junções: J<sub>2</sub> e J<sub>3</sub>. Sendo J<sub>3</sub> uma junção *copper–copper*, isso não cria voltagem (V<sub>3</sub> = 0), mas J<sub>2</sub> é uma junção tipo T que adicionará uma voltagem V<sub>2</sub> em oposição a V<sub>1</sub>.

A voltagem resultante V será proporcional a diferença de temperatura entre  $J_1$  e  $J_2$ . Desse modo, não é possível encontrar a temperatura em  $J_1$ , a menos que primeiro se encontre a temperatura em  $J_2$ .



Figura 3-11. Conexão de um voltímetro aos terminais  $J_3$  e  $J_4$  através de um termopar tipo T (*copper Cu- constantan*). Em seguida os circuitos equivalentes.

Um caminho para se determinar a temperatura da junção  $J_2$  é colocar a junção dentro de um banho de gelo (ver Figura 3-12), forçando a temperatura para 0°C e estabelecendo  $J_2$  como a junção de referência. Sendo ambas as junções do terminal do voltímetro cobre–cobre, elas não criaram uma diferença de potencial e a leitura V do voltímetro será proporcional a diferença de temperatura entre  $J_1$  e  $J_2$ .



Figura 3-12. Esquema de um termopar tipo T com a junção J<sub>2</sub> imersa em um banho de gelo a 0 °C.

Agora na Figura 3-12, o voltímetro está lendo:

$$V = (V_1 - V_2) \cong \alpha(t_{J1} - t_{J2})$$

Especificando T<sub>J1</sub> em graus Celsius, tem-se:

$$T_{I1}(^{\circ}C) + 273,15 = t_{I1}$$

Daí, V torna-se

$$V = V_1 - V_2 = \alpha [(T_{J1} + 273, 15) - (T_{J2} + 273, 15)] = \alpha (T_{J1} - T_{J2})$$
$$V = \alpha T_{J1}$$

Os cálculos acima enfatizam que a voltagem da junção do banho de gelo,  $V_2$ , não é zero. Ela é uma função da temperatura absoluta.

Adicionando a voltagem do gelo como junção de referência, pode-se agora ter  $0^{\circ}$ C como referência para leitura de V. Esse método é muito acurado porque a temperatura do ponto de fusão do gelo pode ser precisamente controlada. O ponto de gelo é usado como um ponto de referência fundamental para termopares, então uma tabela pode ser usada para converter voltagem V para temperatura T<sub>J1</sub>. O termopar da Figura 3-12 é um exemplo único porque o fio de cobre é o mesmo metal dos terminais do voltímetro. Na maioria das vezes essa não será a situação real.



Banho de Gelo

Figura 3-13. Conexão de um voltímetro aos terminais de um termopar tipo T (*Ferro - constantan*). O bloco isotérmico é um isolante elétrico, porém é um bom condutor de calor e serve para deixar  $J_3$  e  $J_4$  na mesma temperatura.

Utilizando-se agora um termopar *Ferro – Constantan*. O fio de Ferro aumenta o número de junções de metais diferentes. A Figura 3-13 mostra um esquema desse termopar com um bloco isotérmico.

O bloco isotérmico é um isolante elétrico, porém, é um bom condutor de calor e serve para deixar  $J_3$  e  $J_4$  na mesma temperatura. A temperatura absoluta do bloco isotérmico é desprezível porque as duas junções Cu–Fe atuam em oposição. Além disso, no lugar do gelo coloca-se outro bloco isotérmico (ver Figura 3-14).



Figura 3-14. Bloco isotérmico substituindo o banho de gelo.

O novo bloco está na temperatura de referência  $T_{REF}$  e, como  $J_3$  e  $J_4$  estão na mesma temperatura, então:

$$V = \alpha (T_1 - T_{REF})$$
 3-2

Esse circuito ainda é inconveniente porque se deve conectar dois termopares. No entanto, é possível eliminar o fio extra Fe no conector negativo (LO) pela combinação da junção  $J_3$ ,  $J_4$  e a junção Fe–Constatam ( $J_{REF}$ ) unindo os dois blocos isotérmicos (ver Figura 3-15).



Figura 3-15. União das três junções J<sub>3</sub>, J<sub>4</sub> e J<sub>REF</sub> através do mesmo bloco isotérmico.

Aqui cabe usar uma lei empírica que diz que um terceiro metal (no caso o ferro) inserido entre dois metais diferentes de uma junção termopar não terá nenhum efeito na voltagem de saída conforme as duas junções formadas pelo metal adicional estão na mesma temperatura.



Figura 3-16. Esquema do circuito termopar tipo T com um bloco isotérmico na temperatura  $T_{REF}$ . As junções com o fio de cobrem não geram nenhum efeito na voltagem de saída.

Assim, elimina-se a necessidade do fio (Fe) no conector (LO) e novamente temos,  $V = \alpha (T_1 - T_{REF})$ . As junções J<sub>3</sub> e J<sub>4</sub> tomam o lugar do banho de gelo. Essas duas junções agora se tornam as junções de referência (ver Figura 3-16). Agora podemos medir diretamente a temperatura do bloco isotérmico (junção de referência) e usar a informação para computar a temperatura T<sub>J1</sub>.



Figura 3-17. Circuito final do termopar tipo T. Aqui as junções J<sub>3</sub> d J<sub>4</sub> tomam lugar do banho de gelo como referência e sua temperatura pode ser medida através de um termistor.

Um termistor<sup>I</sup> cuja resistência  $R_T$  é uma função da temperatura, nos fornece um caminho para medir a temperatura absoluta da junção de referência. Usando um voltímetro digital controlado por computador, procede-se da seguinte maneira:

- 1. Medir  $R_T$  para encontrar  $T_{REF}$  e converter  $T_{REF}$  em voltagem,  $V_{REF}$ .
- 2. Medir V e adicionar  $V_{REF}$  para encontrar  $V_1$  e converter  $V_1$  para a temperatura  $T_{J1}$ .

Esse procedimento é conhecido como *Software Compensation*. O sensor de temperatura do terminal isotérmico pode ser um dispositivo que tem uma característica proporcional a temperatura absoluta: uma resistência, um termistor ou um sensor de circuito integrado.

Uma pergunta lógica aqui é: se já há um dispositivo que meça a temperatura absoluta (como o termistor ou o sensor de circuito integrado), por que usar o termopar? A resposta mais importante é que outros dispositivos para medir temperatura, que não o termopar, só podem ser utilizados em intervalos de temperaturas específicas diferentemente do termopar que pode ser usado em um intervalo de temperatura bastante amplo. Além disso, termopares tornam-se especialmente convenientes quando se tem interesse em monitorar um grande número de pontos simultaneamente.

Software Compensation é a mais versátil técnica para medir com termopares. Muitos termopares podem ser conectados em um mesmo bloco e a técnica é independente do tipo de termopar escolhido. Quando se usa um sistema tipo feito em Zone Box – quando vários tipos de termopares são colocados em um mesmo bloco de junção

<sup>&</sup>lt;sup>I</sup> Semicondutores sensíveis a temperatura.

isotérmico – é cabível conectar o termopar como se faz com um par de fios teste. As conversões são realizadas por um computador.

No que tange o presente trabalho de mestrado, os experimentos foram conduzidos utilizando um termopar conhecido como Au-Chromel [composto de ouro (-) e cromo/níquel (+)] e um tipo E (composto de cobre/níquel (-) e cromo/níquel (+), conhecido como constantan-Chromel) com um sistema de Software Compensation no controlador de temperatura. O termopar tipo E foi usado para altas temperaturas (> 300 K) e o Au-Chromel foi usado para temperaturas abaixo de 300 K, pois nesses intervalos cada um desses termopares possui maior precisão.

## 3.6. Espectrômetro Raman e Configurações Ópticas

Antes de a luz chegar ao espectrômetro foi necessário um arranjo para otimizar a luz espalhada, já que o espalhamento Raman é intrinsecamente fraco. O feixe de laser foi propriamente focado na amostra e a radiação espalhada eficientemente coletada. O foco do laser na amostra pôde ser facilmente obtido por causa do pequeno diâmetro do feixe do laser, cerca de 200 micrometros. A óptica para a coleta da luz espalhada consiste de um sistema de lentes acromáticas com uma lente coletora e outra lente para focar na amostra.

Um ajuste preliminar do foco do feixe de entrada do laser no espectrômetro pode ser feito retirando o porta-amostra e observando a posição do foco em um fino pedaço de papel. O ponto focal é ajustado mudando a posição da lente. Um ajuste fino dessa lente pode ser feito pela observação do efeito de sua posição no sinal Raman. Neste trabalho de mestrado usou-se um pedaço de silício como amostra de teste para avaliar o sinal Raman.

Em um monocromador com grade única, fontes de luz externas que chegam ao espectrômetro podem sobrepor-se ao fraco sinal de Raman espalhado. Isso é causado principalmente pela luz espalhada não difratada a partir da grade de difração do espectrômetro. Essa luz não desejada poderia ser reduzida consideravelmente pelo arranjo de dois espectrômetros um depois do outro, de tal modo, que o segundo "limpasse" a luz oriunda do primeiro. Assim, a construção de um monocromador duplo foi feita. E a idéia se aperfeiçoou dando origem também a um monocromador triplo. Em nosso laboratório

usamos, para as medidas que fazem parte do escopo dessa dissertação de mestrado, um monocromador triplo Yobin–Yvon T64000. A Figura 3-18 mostra um esquema de um espectrômetro triplo que consiste de um espectrógrafo acoplado a um duplo monocromador. O feixe de luz do laser reflete em um espelho para a amostra, que se encontra dentro de um DISPLEX, a luz espalhada é coletada por uma lente que converge essa luz para dentro do espectrômetro. Em seguida, ela passa por um conjunto de espelhos e grades de difração que dispersam a luz selecionando apenas o espalhamento Raman. E por fim é coletada pelo CCD.



Figura 3-18. Esquema de um espectrógrafo acoplado a um monocromador duplo. Na figura o laser reflete em um espelho para a amostra, que se encontra dentro de um DISPLEX, a luz espalhada é coletada por uma lente que converge essa luz para dentro do espectrômetro. Daí, ela passa por um conjunto de espelhos e grades de difração que dispersam a luz selecionando apenas o espalhamento Raman. E por fim é coletada pelo CCD.

A grade de difração determina a resolução de um espectrômetro. Mais ranhuras por milímetro da grade de difração significam melhor dispersão e maior resolução. Contudo, o sinal perdido causado pelo aprimoramento da resolução pode ser compensado pela ampliação da largura da fenda de passagem do laser. Desse modo, o comprimento da

largura da fenda é importante para a obtenção da resolução máxima. Assim, larguras de fenda menores do que o necessário pode causar efeito semelhante à diminuição da potência do laser. Desse modo, ao calibrar o espectrômetro é necessário um ajuste para maximizar o espectro Raman. No modelo T64000 a resolução no modo triplo aditivo é  $< 0,15 \text{ cm}^{-1}$ . As grades de difração vão de 600 a 1800 ranhuras/mm cobrindo um intervalo espectral do ultra-violeta até próximo do infravermelho. Finalmente, uma última consideração é que a temperatura de um monocromador deve ser mantida constante ou a posição da banda espectral pode variar 3 cm<sup>-1</sup>.

#### 3.7. CCD

Como o sinal Raman é intrinsecamente fraco, o problema de detecção da luz espalhada e amplificação desse sinal são grandes. Há muitos anos os trabalhos eram feitos com detecção fotográfica usando longos tempos de exposição. Contudo, a análise era demorada e exigia bastante técnica. Essa situação foi alterada quando fontes de laser mais potentes e técnicas de detecção mais sensíveis foram criadas. Na década de 70 criou-se um dispositivo sensível o bastante para solucionar em parte o problema da detecção - o charge-coupled-device (CCD), ou dispositivo de carga acoplada. Em um CCD as imagens são formadas a partir de uma região fotoativa, ou seja, uma matriz de capacitores acoplados colocados em linha que estão em uma camada bidimensional. Essa camada de capacitores são semicondutores de silício. Por efeito fotoelétrico esses capacitores acumulam carga proporcional à luz incidente na região localizada. Uma vez que os capacitores sejam expostos a imagem (luz), um circuito de controle faz com que cada capacitor transfira a carga para seu vizinho. O último capacitor na linha "esvazia" sua carga dentro de um amplificar de carga que converte a carga em voltagem. Por repetição desse processo o circuito de controle converte todo o conteúdo do semicondutor em uma sequência de voltagens e isso é armazenado em algum dispositivo de memória.

No contexto deste trabalho usou-se um sistema de detecção CCD Jobin–Yvon modelo Symphony. Esse CCD funciona com 16 Bit por pixel e possui uma rede de 1024 x 256 pixels. O pixel é a menor unidade da informação da imagem.

#### 3.8. Preparação para as Medidas de Espalhamento Raman

Este trabalho de mestrado envolveu o estudo de duas famílias de compostos de perovskitas duplas  $Ba_2FeReO_6$  e  $Sr_2B'UO_6$  (B' = Ni, Co). Esse estudo se deu pelas técnicas de espalhamento Raman e difração de raios-X com luz síncrotron. Para cada técnica e em cada medida foi utilizado um conjunto de equipamentos. Esses equipamentos e suas configurações são citados a seguir juntamente com os procedimentos de preparação das amostras para as medidas.

No primeiro estudo desse trabalho, apresentado no capítulo 4, foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman. Três grupos de medidas foram realizados. Inicialmente foram feitas medidas de caráter comparativo e os espectros dessas medidas foram realizados no laboratório Raman do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) e excitados com uma linha de 488 nm de um laser de íon argônio (Ar<sup>+</sup>), modelo Coherent Innova 70, aplicando uma potência de 5 mW na superfície da amostra. O diâmetro do feixe na amostra foi de ~0.2 mm. Usou–se um espectrômetro de três grades Jobin Yvon T64000, onde as grades de difração estavam em 1800 ranhuras/ mm. Como sistema de baixa temperatura utilizou-se um criostato de ciclo de hélio aberto (Janis, modelo SVT).

Na busca de maiores detalhes sobre o comportamento dos fônons com a temperatura foi realizado um *grupo* 1 de medidas de espalhamento Raman no laboratório de espectroscopia Raman do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Usou–se um espectrômetro triplo Jobin Ivon T64000 com grade de difração de 1800 ranhuras / mm, mesmo modelo usado nas outras medidas. Os espectros foram excitados com uma linha de 514 nm de um laser de argônio (Ar<sup>+</sup>) Spectra Physics, com diâmetro do feixe na superfície da amostra de ~0,2 mm. Como sistema de baixa temperatura utilizou–se um criostato de ciclo fechado de hélio conhecido como DISPLEX.

Por último, para confirmar os resultados obtidos no *grupo* 1 foram realizadas mais medidas – um *grupo* 2 – feito no laboratório Raman do Grupo de propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) da Unicamp. Contudo, aqui foi utilizado para variar a temperatura um sistema com criostato de ciclo aberto de hélio (SVT) que funciona de 2 a 300 K. O aparato experimental aqui foi o mesmo das primeiras medidas de caráter comparativo. Além do laser de argônio, fez–se uma tentativa de obtenção dos espectros Raman utilizando um laser de He/Ne, contudo nenhum pico foi observado claramente. Maiores detalhes sobre o aparato experimental podem ser encontrados no capítulo 3.

No segundo estudo apresentado no capítulo 5 sobre as perovskitas duplas  $Sr_2B'UO_6$  (B' = Ni, Co), os espectros Raman foram realizados no laboratório Raman do GPOMS. Essas medidas foram feitas com um espectrômetro triplo Yobin–Yvon T64000, onde as grades de difração estavam em 1800 ranhuras/ mm. Os espectros Raman foram excitados com uma linha de 632,8 nm de um laser He/Ne com diâmetro do feixe na amostra de ~0,2 mm, aplicando uma potência de 0,5 mW na superfície da amostra. Como sistema de baixa temperatura foi usado um criostato de ciclo fechado de gás hélio (DISPLEX). Também, nesse sistema de perovskitas foram realizadas medidas de difração de raios-X em função da temperatura no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha de XPD com um DISPLEX como sistema de baixa temperatura.

Para as medidas de espalhamento Raman todas as amostras foram preparadas da seguinte maneira. A partir de uma amostra policristalina em forma de pastilha cortou – se com uma lâmina afiada um pequeno pedaço. Em um microscópio verificou–se a integridade da superfície recém cortada. Sendo este pedaço plano ou próximo disso, rapidamente, em alguns minutos, ele é fixada no porta– amostra dentro do criostato com graxa para vácuo, de maneira bastante cuidadosa, de modo que a superfície fresca – recém cortada – seja a região irradiada pelo feixe do laser. Em seguida o criostato é fechado e a bomba de vácuo ligada criando no mínimo 10<sup>-6</sup> torr.

Para as medidas de difração de raios-X no LNLS parte da amostra em forma de pastilha foi moída e o pó resultante foi colocado no porta–amostra dentro do criostato. Em seguida, foi feito vácuo no ambiente da amostra.

# 4. Estudo da Perovskita Dupla Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>

### 4.1. Espectros Raman: Comparação Inicial

Nesta seção é descrito o estudo das propriedades vibracionais da perovskita dupla Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> (BFRO), através de medidas de espalhamento Raman. As primeiras medidas de espectroscopia Raman nesse composto foram feitas em caráter de comparação inicial. Os espectros iniciais dessas amostras com os fônons de primeira ordem em temperatura ambiente (~294 K) e em baixa temperatura (~20 K) foram comparados buscando alguma alteração. Isso foi feito com o propósito de se estudar as vibrações da rede cristalina com mais detalhes em função da temperatura. Desse modo, comparando os espectros à temperatura ambiente e à baixa temperatura pode-se observar, em primeira vista, se houve alguma mudança nos fônons de primeira ordem. Todas as medidas nas amostras do composto BFRO foram realizadas na região fresca, recém quebrada para evitar decomposição. A amostra ficou exposta ao ambiente do laboratório apenas alguns minutos antes de ser colocada em ambiente a vácuo. Mais detalhes sobre a preparação para as medidas estão na <u>seção 3.8</u>.

De forma sistemática o espectro Raman da região fresca se repetiu com os mesmos picos nas três vezes em que se realizaram as medidas com pedaços de amostras diferentes e, também, medidas em diferentes regiões da amostra. Contudo, o mesmo não aconteceu com os espectros das regiões expostas por horas. Nenhuma análise foi feita de modo a descobrir a razão de tal fenômeno, mas algumas hipóteses podem ser lançadas, tais como decomposição da amostra ou, acúmulo de umidade ou até mesmo sujeira.

Através da análise comparativa entre o espectro Raman da amostra de perovskita dupla exposta a horas e o da amostra fresca, foram encontradas diferenças consideráveis nos mesmos. Dessa forma, para criar uma sistemática de medidas, foram feitos espectros de amostras de regiões expostas à atmosfera aberta por horas e de regiões frescas, de modo que as amostras de regiões frescas não entrassem em contato com sujeiras e fossem apenas submetidas a poucos minutos de exposição ao ambiente externo.

Tabela 4-1. Comparação entre os espectros Raman em temperatura ambiente das superfícies "fresca" e exposta da amostra de Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>. As freqüências em negrito surgem no espectro da superfície exposta.

Figura 4-1 (a) – Posição dos picos (cm <sup>-1</sup> )												
Exposta	693	633	585	510	398	370	339	261	188	150	132	108
Fresca			585	510	398	370	339				132	108

#### Figura 4-1 (b)

Exposta	981	928	902	882	860	833	703	678		
Fresca	981	928	902							



Figura 4-1.(a) e (b) Comparação entre o espectro Raman em temperatura ambiente (294K) da região exposta e a "fresca" onde percebe-se o surgimento de picos no espectro Raman da superfície exposta que não existem na superfície fresca. As setas marcam esses novos picos na superfície exposta.

A Figura 4-1 (a) e (b), exibe uma comparação entre os espectros Raman em temperatura ambiente para amostras de BFRO medidas em superfícies frescas e expostas. Nesta figura, fazendo um ajuste dos dados experimentais com picos Lorentzianos dados por:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \left( \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \right)$$
 4-1

e usando o programa OriginPro versão 8 – OriginLab, é possível obter as posições centrais dos picos ( $x_c$ ), a área integrada ou intensidade (A) e a largura de linha (w). Ao fazer uma comparação entre o espectro da região exposta e a fresca percebe-se a existência de picos no espectro da região exposta que não existem no espectro da região fresca. A Tabela 4-1 resume a posição dos picos dos espectros para região exposta e fresca. Na Figura 4-1 (a), podem ser vistos cinco picos – marcados por setas pretas – que não existem na região fresca – 693, 633, 261, 188, 150 cm<sup>-1</sup>. Na Figura 4-1 (b), são observado quatro picos na amostra exposta e que não existem na amostra fresca nas posições 1031, 882, 860 e 830 cm<sup>-1</sup>.

Observa-se a partir do espectro a 17 K que na Figura 4-2 (a) existem 9 picos na região de energia de primeira ordem nas posições 638, 617, 516, 406, 368, 341, 333, 135, 109 cm<sup>-1</sup>. Em perovskitas, a região de energia de primeira ordem é até 750 cm<sup>-1</sup>, geralmente<sup>1,16</sup>. Entretanto, na tabela 1-2, através do método de análise de grupo de fator são esperados 4 modos normais de vibração de primeira ordem ativos em Raman. Sendo assim, as medidas de espalhamento Raman realizadas em amostras desse composto feitas de forma sistemáticas, variando a temperatura e principalmente a posição do feixe na região da amostra, revelaram que os três picos marcados com setas nas posições 617, 516 e 405 cm<sup>-1</sup> não apresentaram mudanças significativas em suas intensidades relativas.



Figura 4-2. Espectro Raman na região de energia entre 70 e 1350 cm<sup>-1</sup> nas temperaturas 17 e 294 K. As setas indicam os modos normais de vibração ativos em Raman esperados para esse composto. Os demais picos são associados a impurezas.

Contudo, para os demais picos observou-se grandes mudanças em suas intensidades relativas dependendo da região da amostra irradiada pelo laser. Portanto, os picos marcados com setas representam os modos normais de vibração de primeira ordem ativos em Raman esperados para esse sistema, e os demais picos representam modos de vibração associados a impurezas. Essas impurezas foram detectadas por medidas de difração de raios-X síncrotron e difração de nêutrons<sup>13</sup>. A análise teórica prevê 4 modos ativos em Raman, como já mencionado, todavia a análise dos espectros revelou que existem três picos que representam os modos de vibração ativos em Raman, dessa maneira, o modo faltante deve ter uma intensidade presumivelmente fraca de modo que não podemos observá-lo com nossa sensibilidade experimental. Os três picos nas posições 981, 928, 902 cm<sup>-1</sup> também estão associados a impurezas, haja vista que suas intensidades relativas também variaram dependendo da região da amostra irradiada.

Pela análise comparativa dos espectros a 17 K e à temperatura ambiente na Figura 4-2, observa-se um grande deslocamento do pico mais intenso de 617 cm<sup>-1</sup> para 585 cm<sup>-1</sup> com o incremento da temperatura, onde o deslocamento é marcado pelas linhas tracejadas azuis nas duas temperaturas. Em perovskitas duplas como as utilizadas nesse estudo e as La<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> (ref. 26), (Sr, Ca)<sub>2</sub>Co(Te,W)O<sub>6</sub> (ref. 27) e (Sr, Ba)<sub>2</sub>MnWO<sub>6</sub> (ref. 28), esse modo mais intenso é característico e sua posição depende dos íons A, B' e B''. Além disso, um outro ponto semelhante entre essas perovskitas duplas é a similaridade entre os espectros Raman de primeira ordem com freqüências maiores do que 500 cm<sup>-1</sup> e que também são similares aos da manganita LaMnO<sub>3</sub>. Essa manganita possui o pico mais intenso associado a vibrações de estiramento dos oxigênios e, desse modo, podemos por analogia classificar o pico mais forte em 617 cm<sup>-1</sup> da figura 4-2 (a) como vibrações de estiramento Fe–O do octaedro FeO<sub>6</sub> e Re–O do octaedro ReO<sub>6</sub>. Embora nesse sistema cúbico não haja vibrações puras de oxigênio como pode ser observado na tabela 1-2 que resume a análise dos modos normais de vibração.

Assim sendo, os dados apresentados até aqui revelaram, para baixa temperatura e para temperatura ambiente, a existência no espectro Raman da amostra BFRO de um deslocamento gigante da freqüência do pico de maior intensidade. Esse resultado motivou uma maior investigação levando a estudar esse sistema de perovskita dupla com mais detalhes.

## 4.2. Dependência com a Temperatura

#### 4.2.1. Fônons na Região $\tilde{\nu} < 800 \text{ cm}^{-1} \text{ de Ba}_2\text{FeReO}_6$

Essa seção descreve os resultados e discussões à cerca das análises e interpretações das medidas de espalhamento Raman em função da temperatura realizadas no sistema de perovskitas duplas  $Ba_2FeReO_6$  para energias no intervalo  $100 \le \omega \le 800$  cm<sup>-1</sup>.



Figura 4-3. Medidas realizadas no grupo 1. Evolução do espectro Raman para várias temperaturas entre 22K e 435 K no intervalo de energia entre 100 e 740 cm<sup>-1</sup>. As setas marcam a posição do pico dominante responsável pelas vibrações de estiramento dos oxigênios e seu pico adjacente.

Como já mencionado, além do grupo de medidas de caráter inicial, dois outros grupos de medidas em função da temperatura foram realizados com detalhes em Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>. O grupo 1 foi realizado no laboratório de espectroscopia Raman do Grupo de

Propriedades Ópticas (GPO) e o grupo 2 de medidas realizado no laboratório Raman do Grupo de propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) da Unicamp.

A Figura 4-3 mostra a evolução espectral em relação à temperatura entre 22 e 435 K em um intervalo de energia entre 100 e 740 cm<sup>-1</sup> referentes ao grupo 1 de medidas.



Figura 4-4. (a) Deslocamento da freqüência do fônon dominante em relação à temperatura – quadriculados pretos. A linha sólida vermelha representa o comportamento convencional da freqüência com a temperatura para esse fônon. (b) Mostra o deslocamento da freqüência do fônon adjacente em relação a temperatura – quadriculados pretos. A linha sólida verde representa o comportamento convencional da freqüência com a temperatura para esse fônon.

Observando a Figura 4-3, as setas indicam as posições dos picos se deslocando à medida que a temperatura sofre um incremento. Para o modo de vibração de estiramento

do oxigênio na posição 605 cm<sup>-1</sup>, percebe-se um grande deslocamento entre 22 K e a temperatura de ordenamento magnético  $T_C \sim 305$  K, ocorrendo acima desta apenas um pequeno deslocamento para temperaturas superiores. A temperatura  $T_C$  é uma temperatura característica, pois como visto na literatura (ver o capítulo 1) esse sistema sofre uma pequena deformação estrutural passando de uma estrutura cúbica  $Fm\overline{3}m$  para uma tetragonal *14/mmm* em Ts = 309 (5) K, caracterizada por uma leve compressão do seu único eixo tetragonal, e um ordenamento magnético abaixo de  $T_C = 304$  (4) K. Esse modo em 605 cm<sup>-1</sup> sofre um alargamento com o incremento da temperatura e uma supressão da intensidade. Para altas temperaturas percebe - se que esse modo de primeira ordem se sobrepõe ao modo na posição 503 cm<sup>-1</sup>. Os dois fônons abaixo de 550 cm<sup>-1</sup> não sofrem deslocamentos significativos em suas posições em função da temperatura.

A Figura 4-4 (a) mostra o deslocamento da freqüência do fônon centrado em 605 cm<sup>-1</sup> em relação à temperatura. Os dados experimentais – quadriculados pretos – mostram uma variação de quase 20 cm<sup>-1</sup> na freqüência do fônon entre 22 K e 305 K e para temperaturas superiores um deslocamento proporcionalmente bem menor. A linha vermelha sólida representa um ajuste dos pontos experimentais para temperaturas superiores a  $T_C$  descrita pela equação 4-2 que leva em conta o processo de decaimento anarmônico de um fônon em dois ou três outro fônons<sup>29</sup>, dada por:

$$\omega(T) = \omega_0 - A \left( 1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2\kappa_B T}} - 1} \right) + B \left( 1 + \frac{3}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{3\kappa_B T}} - 1} + \frac{3}{\left[e^{\frac{\hbar\omega_0}{3\kappa_B T}} - 1\right]^2} \right),$$
4-2

onde  $\omega_0$  é freqüência harmônica do modo óptico, A e B são parâmetros ajustáveis.  $\omega(T)$  descreve a dependência com a temperatura da freqüência de um fônon. Desse modo, visualizamos que a freqüência sofre um desvio de ~10 cm<sup>-1</sup> abaixo de  $T_C$  em relação à dependência convencional dada por essa curva mostrada no gráfico como a linha sólida vermelha. Esse resultado mostra que há um efeito anômalo na freqüência do fônon de estiramento do oxigênio.

A figura 4-4 (b) mostra o deslocamento na freqüência do fônon em 503 cm<sup>-1</sup> em função da temperatura entre 22 K e 435 K. A linha verde sólida representa um ajuste dos pontos experimentais para temperaturas superiores a  $T_C$  pela a equação 4-2. A partir do ajuste não se observa nenhum comportamento fora do convencional para a freqüência desse fônon. Os dados experimentais estão em bom acordo com o ajuste para todo o intervalo de temperatura, mostrando que não há nenhum efeito anômalo para esse fônon.



Figura 4-5. Medidas realizadas no *grupo 2*. Evolução do espectro Raman para várias temperaturas entre 17 K e 293 K no intervalo de energia entre 50 e 750 cm<sup>-1</sup>. A linha tracejada azul representa a posição do pico dominante em 17 K e 293 K marcando seu deslocamento com a temperatura.

Como mencionado, além das medidas de espectroscopia Raman apresentadas até aqui foi realizado, também, um grupo 2 de medidas. A Figura 4-5 mostra a evolução espectral com temperatura para esse segundo grupo. As setas indicam a posição do fônon à 617 cm<sup>-1</sup> para 17 K onde se pode perceber um grande deslocamento na freqüência com o incremento da temperatura. Esse fônon representa o modo de vibração de estiramento

dos oxigênios. Contudo, como o aparato experimental usado (criostato de ciclo fechado de hélio, SVT) não permitia ir além da temperatura ambiente, o comportamento convencional da freqüência desse fônon na fase paramagnética ( $T > T_C$ ) não pode ser visto.

A Figura 4-6 (a) e (c) mostram o desvio da freqüência no intervalo de temperatura entre 17 e 293 K, para os fônons em 617 cm<sup>-1</sup> e 516 cm<sup>-1</sup>, de  $\sim$ 30 cm<sup>-1</sup> e  $\sim$ 16 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A freqüência foi encontrada através do ajuste dos dados experimentais feito com a curva Lorentziana dada pela equação 4-1.



Figura 4-6. (a) e (c) Deslocamento da freqüência dos fônons dominante (605 cm<sup>-1</sup>) e adjacente (503 cm<sup>-1</sup>), respectivamente, em relação à temperatura – quadriculados pretos. (b) e (d) Largura de linha dos fônons dominante e adjacente, respectivamente, em relação à temperatura – quadriculados pretos. A linha sólida azul representa o comportamento convencional da largura de linha com a temperatura para esses fônons.

Assim como a freqüência, a largura de linha nas Figura 4-6 (b) e (d) foram encontradas com o ajuste da curva 4-1. A análise da largura de linha do fônon em função da temperatura se dá através do alargamento deste, devido principalmente ao decaimento

anarmônico dos fônons. Assim sendo, os pontos experimentais foram ajustados levando em conta o processo de decaimento anarmônico em dois e três fônons, dado pela equação:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 - C \left( 1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar \omega_0}{2\kappa_B T}} - 1} \right) + D \left( 1 + \frac{3}{e^{\frac{\hbar \omega_0}{3\kappa_B T}} - 1} + \frac{3}{\left[e^{\frac{\hbar \omega_0}{3\kappa_B T}} - 1\right]^2} \right)$$
4-3

onde C e D são parâmetros ajustáveis de anamornicidade.

Os dados experimentais da largura de linha para os dois fônons foram bem ajustados pela equação 4-3 representada pela linha sólida azul. Esse ajuste é mostrado apenas como um guia para os olhos. Não se pode concluir se houve alguma anomalia na largura de linha desses fônons, haja vista que não foi possível a medida dos espectros na fase paramagnética.

A Figura 4-7 (a) mostra um comparativo entre as medidas de espectroscopia Raman em baixa temperatura, respectivamente 22 e 17K, dos grupos 1 e 2. Claramente, a largura dos picos observados é menor para a região 2, sugerindo flutuações da desordem de antisítios Fe/Re ao longo da amostra, e uma melhor qualidade desta superfície.



Figura 4-7. (a) Espectro Raman para as superfícies 1 e 2 a baixas temperaturas. (b) Desvio da freqüência do modo de estiramento do oxigênio em função da temperatura, mostrando anomalias na temperatura de ordenamento magnético,  $T_1 \sim 305$  K.

Na Figura 4-7 (b) é dada a freqüência do modo de estiramento do oxigênio em função da temperatura para os dois grupos de medidas, mostrando um desvio em relação ao comportamento anarmônico esperado (linha vermelha), entre 20 e 30 cm<sup>-1</sup> no intervalo de temperatura entre 22 e 300 K. A curva sólida vermelha é o comportamento convencional da freqüência. Observa-se que abaixo de  $T_C \sim 305$  K o desvio da freqüência se distancia do comportamento convencional nos dois grupos de medidas. A diferença entre os grupos de medidas se deve a qualidade da região medida na amostra.

Sendo assim, no grupo 2, onde houve um maior deslocamento da freqüência, também houve uma menor largura de linha. Portanto, o efeito mais proeminente observado no grupo 2 de medidas revela o comportamento mais exato para esse composto. Dessa forma, esse trabalho revela que a freqüência do modo normal de vibração de estiramento dos oxigênios sofre um desvio do comportamento convencional de  $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$  caracterizando um grande comportamento anômalo.

#### 4.3. Discussão

Como descrito acima, a grande anomalia do fônon de primeira ordem centrado em 617 cm<sup>-1</sup> do composto Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> é claramente observada abaixo de uma temperatura característica,  $T_C \sim 305$  K. Como visto no capítulo 1, a temperatura de  $T_S = 309$  (5) K marca a transição da fase tetragonal para a cúbica e, ainda, uma análise de NPD em baixa temperatura mostra um ordenamento ferrimagnético abaixo desta temperatura. Além disso, nota-se uma dependência da intensidade de nêutrons da reflexão magnética (101) proporcional a  $[\mu(Fe) - \mu(Re)]^2$ . Esses fatos sugerem que o deslocamento anômalo do fônon pode estar correlacionado ao magnetismo. Nesse caminho, duas propostas serão lançadas na tentativa de interpretar esse efeito. A primeira leva em conta um fortíssimo acoplamento entre o setor de spin e as vibrações de rede, isto é, o efeito observado seria uma manifestação da modulação da energia magnética pelas vibrações da rede – acoplamento spin-fônon. A segunda explicação leva em conta não só o acoplamento spin-fônon, mas também um acoplamento entre o momento orbital, o setor de spin e as vibrações da rede que somados resultaria no grande desvio anômalo na freqüência do fônon. As explicações serão apresentadas de forma independente.

1. Em geral, em materiais magnéticos, a mudança de freqüência com a temperatura de um fônon  $\alpha$  é dada pela seguinte equação<sup>30</sup>:

$$w_{\alpha}(T) - w_{\alpha}(T_0) \equiv \Delta w_{\alpha}(T) = (\Delta w_{\alpha})_{rede} + (\Delta w_{\alpha})_{anarm} + (\Delta w_{\alpha})_{ren} + (\Delta w_{\alpha})_{spin-fon}$$
**4-4**

O primeiro termo do lado direito da equação 4-4,  $(\Delta w_{\alpha})_{rede}$ , reflete a contribuição à freqüência do fônon devido à expansão/contração da cela unitária pela anarmonicidade e/ou efeitos de magnetostricção. Este termo da contribuição da rede não pode explicar o comportamento anômalo da freqüência dos fônons abaixo de  $T_C$ , uma vez que não foram reportados anomalias no volume da cela unitária nessa temperatura característica

relacionados à expansão/contração da rede. O segundo termo da equação 4-4,  $(\Delta w_{\alpha})_{anarm}$ , é a contribuição anarmônica intrínseca, ou seja, o deslocamento da freqüência anarmônica a volume constante. Também, esse termo da contribuição anarmônica pura não explica o comportamento anômalo da freqüência dos fônons abaixo de  $T_C$ , uma vez que essa contribuição não pode apresentar um comportamento de mudança abrupto na freqüência próximo de uma temperatura especifica. O terceiro termo da equação 4-4,  $(\Delta w_{\alpha})_{rev}$ , indica o efeito ao fônon  $\alpha$  de uma renormalização dos estados eletrônicos que possam ocorrer próximos a  $T_C$ . O sistema Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> não apresenta nenhum efeito de renormalização de estados eletrônicos<sup>31</sup> em  $T_C$ . Portanto, sugere-se que uma explicação provável para o comportamento anômalo da freqüência dos fônons abaixo de  $T_C$  seria devido ao acoplamento spin-fônon, dado pelo termo  $(\Delta w_{\alpha})_{sp-fon}$  da equação 4-4. De fato, é bem conhecido que ordem e/ou correlações magnéticas podem acoplar-se às freqüências dos fônons através de uma modulação da integral de troca pelas vibrações da rede cristalina<sup>30,32,33,34</sup>. O deslocamento da freqüência do fônon causado por este acoplamento é proporcional à função de correlação de pares de spin  $\Phi = \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$  e à derivada segunda da integral de troca em relação à coordenada normal do fônon,  $\lambda = \partial^2 J_{ii} / \partial x^{230,33,35}$ . O primeiro termo,  $\Phi$ , depende diretamente da estrutura magnética e correlações magnéticas dependentes da temperatura, enquanto que o segundo termo,  $\lambda$ , pode variar com os parâmetros estruturais, mas geralmente assume-se que seja independente da temperatura. Detalhes do acoplamento spin-fônon são descritos no Apêndice C. Em sistemas magnéticos convencionais, a função de correlação de spin  $\Phi$  é desprezível na fase paramagnética.

A anomalia encontrada na estrutura  $Ba_2FeReO_6$  de ~20 cm<sup>-1</sup> em relação ao comportamento convencional da freqüência do fônon de estiramento dos oxigênios é análoga com estudos realizados na manganita LaMnO<sub>3</sub><sup>36</sup> em uma vibração tipo estiramento do octaedro de oxigênios – metais de transição (Fe, Re). Entretanto, a magnitude do efeito aqui observado (cerca de 20 cm<sup>-1</sup>) é bem mais proeminente do que no composto LaMnO<sub>3</sub> (cerca de 6cm<sup>-1</sup>) que já é considerado um efeito muito grande. Cabe notar que a maioria dos materiais estudados na literatura apresentam anomalias de acoplamento spin-fônon que costumam ser da ordem de 1 cm<sup>-1</sup> (ref. 3030, 37, 38). Assim

cabe classificar a anomalia observada nesse trabalho como um acoplamento spin-fônon gigante.

A explicação de que o efeito anômalo da freqüência é a manifestação do acoplamento spin-fônon traz outras implicações. Esse acoplamento spin-fônon pose ser visto como uma sonda microscópica das interações de troca magnéticas entre Fe 3d e Re 5d. A principal explicação na literatura para essas interações de troca magnéticas é a interação de *Dupla Troca*<sup>12</sup> entre Fe (3d;  $t_{2g} \downarrow$ ) e Re (5d;  $t_{2g} \downarrow$ ).

Alguns reportes na literatura indicam um estado de valência coexistindo<sup>39, 40</sup> Fe<sup>2+</sup>/Re<sup>6+</sup> e Fe<sup>3+</sup>/Re<sup>5+</sup>. Esse estado misto de valência, a alta temperatura de Curie e o comportamento metálico do composto Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> sugerem que um mecanismo de dupla troca opere nesse composto assim como nos compostos à base de FeMo<sup>12</sup>. Assim, a relação entre os termos de hibridização pdd– $\pi$  (acoplamento entre os orbitais  $t_{2g}$ ), pdd– $\sigma$  (acoplamento entre os orbitais  $e_g$ ) e Tc deve ser entendida a partir do modelo de dupla troca de Zener. Nesse modelo,  $T_c$  é proporcional à diferença de energia entre o arranjo antiferromagnético dos íons magnéticos e o estado fundamental ferromagnético. Logo, tal diferença de energia deve ser proporcional à força de hibridização entre os orbitais contendo os portadores de carga delocalizados,  $T_C \sim V_{pdd-\pi(\sigma)}$ . Isto é,  $V_{pdd-\pi(\sigma)}$  responsabiliza-se pelo acoplamento indireto d-d através do estado p do oxigênio.

Em estudos feitos na família de perovskitas duplas à base FeRe encontrados na referência (12), quando se compara a relação dos valores de  $T_C$  em função do raio do íon A ( $r_A$ ) para Ba<sub>2-y</sub>Sr<sub>y</sub>FeReO<sub>6</sub>, uma característica importante foi observada: todos os compostos apresentaram estrutura cúbica e um forte crescimento linear de  $T_C$  quando o raio iônico decresce em acordo com o composto com mesma estrutura FeMo. Esse aumento pode ser, portanto, responsável pela modificação do mecanismo de hibridização pdd– $\pi$  (ligação covalente) que é determinado pelas distâncias Fe–O e Re–O. Entretanto, levando em conta que a estrutura eletrônica de Ba<sub>2-y</sub>Sr<sub>y</sub>FeReO<sub>6</sub> e Ba<sub>2-y</sub>Sr<sub>y</sub>FeMoO<sub>6</sub> e seus idênticos parâmetros de rede, é de se esperar uma maior  $T_C$  na estrutura cúbica à base de Re do que em Mo, por causa da contribuição do íon Re<sup>5+</sup>(5d<sup>2</sup>; $t_{2g} \downarrow^2$ ) para a banda de condução com dois elétrons por fórmula unitária, ao invés de um. Porém,  $T_C$  é quase a mesma nas duas estruturas. Sendo assim, para entender essa observação paradoxal, isto é, a não elevação de  $T_C$  nas estruturas cúbicas com Re em relação às com Mo, as

perovskitas duplas à base de Re deveriam cumprir o pré-requisito de que a degenerescência de  $t_{2g}$  e  $e_g$  seja aumentada por algum outro mecanismo. O mecanismo disponível de interação que eleva a degenerescência das sub-bandas  $t_{2g}$  é o forte acoplamento spin-órbita no sítio do Re. A interação spin-órbita fornece base para a divisão do nível  $t_{2g}$  Re que pode justificar um efetivo transporte de densidade de um elétron por fórmula unitária como ocorre em perovskitas duplas à base de Mo. Isso fecha a teoria de uma dupla troca nas perovskitas duplas à base de FeRe, assim, como nas à base de FeMo, explicando as interações ferromagnéticas e a condutividade existente.

Entretanto, o acoplamento spin-fônon gigante em nosso composto nos leva a questionamento sobre a explicação de que as interações de troca entre Fe 3d e Re 5d seja uma interação de dupla troca. A base para esse questionamento é fundamentada em um trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa<sup>41</sup>. Esse trabalho descreve um estudo por espectroscopia Raman do composto de perovskita manganita CaMnO<sub>3</sub> dopada com La. Esse estudo mostrou que a estrutura não dopada CaMnO<sub>3</sub> apresenta um endurecimento anômalo na freqüência do modo de vibração de estiramento dos oxigênios (pico centrado em 585 cm<sup>-1</sup>) abaixo da temperatura de ordenamento magnético  $T_N \sim 130$  K. Esse comportamento anômalo é a manifestação do acoplamento spin-fônon que nesse composto é da ordem de 5 cm<sup>-1</sup> em baixa temperatura. Na estrutura dopada Ca<sub>0.97</sub>La<sub>0.03</sub>MnO<sub>3</sub> o deslocamento anômalo na freqüência não é detectado implicando em um dramático enfraquecimento ou a extinção do acoplamento spin-fônon. Ambos os compostos mostram parâmetros de rede similares. O acoplamento spin-fônon é uma característica comum nesses sistemas e a supressão desse efeito no composto dopado sugere um mecanismo de acoplamento magnético, isto é, de troca que seja muito menos dependente das posições dos íons de oxigênio. O artigo conclui que esse mecanismo seria a interação de dupla troca.

Sendo assim, a explicação de que as interações magnéticas se dão pela dupla troca – que leva em conta elétrons itinerantes – no composto  $Ba_2FeReO_6$  é incompatível com o efeito de acoplamento spin – fônon gigante observado. Dessa maneira, é importante reforçar que as interações magnéticas são altamente dependentes da posição dos íons de oxigênio e dos ângulos de ligação entre estes e os metais de transição. Então, essas interações magnéticas se dão por algum mecanismo que leve em conta elétrons

localizados como a interação de super-troca ou, ainda, algum mecanismo "exótico" ainda a ser pensado.

2. A segunda interpretação sugerida para o deslocamento anômalo da freqüência do modo de vibração de estiramento dos oxigênios leva em conta a contribuição de mais um termo para a equação que dá o deslocamento da freqüência com a temperatura (eq. 4-4). Esse termo o acoplamento orbita–spin-fônon será discutido a seguir.

O artigo da referência 13 é um estudo da perovskita dupla Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>. As amostras para esse trabalho partiram de pedaços da mesma amostra estudadas no contexto deste trabalho de mestrado. Como mencionado anteriormente, existe um forte acoplamento spin–órbita no sítio do Re 5d. Nesse estudo, conclui–se que esse forte efeito aliado a significantes efeitos de correlação de Coulomb entre esses sítios é responsável por uma grande polarização dos elétrons de condução no meio metal Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> abaixo de  $T_C$  ~305 K. Dessa forma, é de se esperar que haja um acoplamento simultâneo entre órbita–spin-fônon (OSP) abaixo de  $T_C$ .

Não é a primeira vez que o modelo OSP é sugerido para explicar o desvio anômalo na freqüência do fônon de estiramento do oxigênio em estruturas tipo perovskita. Em um estudo<sup>42</sup> realizado na manganita LaMnO<sub>3</sub> (LMO) sugeriu-se que o modelo de acoplamento spin-fônon, descrito por *Granado et al.*<sup>30,43</sup>, necessitaria de outro possível termo de contribuição, além do  $\Delta \omega_{spin-Fôn}$ , para explicar o comportamento anômalo na freqüência do modo de estiramento do oxigênio centrado em ~610 cm<sup>-1</sup>. Essa manganita apresenta um ordenamento orbital e, associando isso ao fato de que há um acoplamento spin-fônon é de se esperar um acoplamento OSP. Baseando-se nisso, esse estudo faz uma interpretação quantitativa do comportamento anômalo deste fônon levando em conta a contribuição do acoplamento simultâneo OSP. O desvio na freqüência do fônon  $\Delta \omega_N(T)$  abaixo de  $T_N$  ~140 K é devido à contribuição de dois termos:

$$\Delta \omega_N(T) = \Delta \omega_{Spin-Fôn} + \Delta \omega_{OSP}, \qquad 4-5$$

onde  $\Delta \omega_{Spin-Fôn}$  é o termo de acoplamento spin-fônon e  $\Delta \omega_{OSP}$  é o termo de acoplamento OSP. Através de uma Hamiltoniana adequada e das constantes de força de cada

contribuição dos acoplamentos, uma equação é derivada para o desvio na freqüência.

A manganita LMO citada possui fortes similaridades com a estrutura BFRO estudada no presente trabalho de mestrado, tais como a posição do modo de vibração de estiramento dos oxigênios em ~610 cm<sup>-1</sup> e um ordenamento orbital na fase de ordenamento magnético, apesar da estrutura BFRO ter apenas um incipiente ordenamento orbital. Dessa forma, suportado pelo estudo que foi realizado em LMO e pelas similaridades com a estrutura BFRO pode-se sugerir que haja um termo a mais para contribuição no desvio da freqüência do modo de estiramento do oxigênio, isto é, que além do acoplamento spin-fônon existe também um acoplamento OSP.

Para a comprovação de qualquer uma das duas hipóteses estudos mais detalhados devem ser conduzidos.

#### 4.4. Conclusão

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas nos composto de perovskita dupla Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>. Dois grupos de medidas com detalhes na temperatura foram realizados e revelaram as mesmas informações de que há um comportamento anômalo na freqüência do fônon responsável pelas vibrações de estiramento dos oxigênios nos octaedros FeO<sub>6</sub> e ReO<sub>6</sub>. Esse comportamento é um endurecimento anômalo na freqüência desse fônon centrado que se desvia do comportamento anarmônico esperado (comportamento convencional com a temperatura) em cerca de 20 cm<sup>-1</sup>. Esse efeito é gigante quando comparado com outros estudos já relatados na literatura para perovskitas. Além disso, vale salientar que esse é um resultado interessante e intrigante, pois ainda não foi observado em outros compostos dessa classe um efeito tão proeminente.

Duas explicações foram sugeridas. A primeira é que esse deslocamento anômalo seria a manifestação de uma modulação da energia magnética pelas vibrações da rede conhecido como acoplamento spin-fônon. A segunda sugere que além do termo de acoplamento spin-fônon, outra contribuição deveria ser levada em conta, que é o acoplamento simultâneo OSP.

O acoplamento spin-fônon pode ser visto como uma sonda microscópica das interações de troca magnética. Dessa forma, sugere-se que as interações compatíveis com

o efeito gigante observado são altamente dependentes da posição dos íons de oxigênio e, por isso o mecanismo de dupla troca não é compatível com esse efeito gigante sobrando assim mecanismos de interação que levem em conta elétrons localizados como a supertroca ou, ainda, algum mecanismo "exótico".

## 5. Anomalias Vibracionais em Perovskitas Duplas Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> (B' = Ni, Co)

#### 5.1. Espectroscopia Raman

Esta seção é dedicada ao estudo das propriedades vibracionais de perovskitas duplas através de medidas de espalhamento Raman dos compostos  $Sr_2NiUO_6$ ,  $Sr_2CoUO_6$ . Medidas de espalhamento Raman envolvendo o composto  $Sr_2CoUO_6$  já foram realizadas por nosso grupo de pesquisa<sup>44</sup> e tais resultados foram motivadores para um novo estudo envolvendo essa classe de compostos.

Da mesma forma que se iniciaram os estudos das perovskitas duplas à base de Re, aqui os espectros Raman das amostras à base de B'U em temperatura ambiente (~300 K) e em baixa temperatura (~12 K) foram comparados buscando alguma alteração. Isso foi feito com o propósito de se estudar mais detalhadamente as vibrações da rede cristalina em função da temperatura. Além disso, é feita uma comparação entre as amostras à base de CoU e NiU nas regiões de baixa freqüência (<500 cm<sup>-1</sup>) e entre 600 e 800 cm<sup>-1</sup>.

Fazendo um ajuste dos espectros Raman com a forma Lorentziana (eq. 4-1), podem-se obter as posições dos picos relacionados com os modos de vibração de primeira ordem, sua largura de linha e a área integrada.

Analisando os espectros Raman de primeira ordem a 10 K para  $Sr_2NiUO_6$  [Figura 5-1 (a) (b)] observa-se 19 modos normais correspondentes às nas posições 109, 113, 122, 134, 144, 158, 168, 217, 244, 285, 313, 364, 376, 400, 429, 437, 485, 705, 745 cm<sup>-1</sup>. São esperados 24 modos normais de vibração (ver tabela 1-1), contudo alguns modos têm intensidades presumivelmente muito fracas ou superpostas para serem observados dentro de nossa sensibilidade experimental.



Figura 5-1. Comparação inicial do espectro Raman nas temperaturas 12 K e 292 K para o composto Sr<sub>2</sub>NiUO<sub>6</sub>.

Já nos espetros Raman de primeira ordem a 12 K para  $Sr_2CoUO_6$  (ver Figura 5-2) podem-se observar 21 modos Raman, os quais estão posicionados em 98, 108, 115, 132, 146, 155, 171, 214, 246, 256, 285, 316, 363, 374, 381, 407, 509, 576, 649, 736 cm<sup>-1</sup>. Assim como nos espectros de NiU, os modos restantes têm intensidades muito fracas ou superpostas e também não podem ser observados no espectro.



Figura 5-2. Extraída da referência 44. Comparação inicial do espectro Raman nas temperaturas 12 K e 300 K para o composto Sr<sub>2</sub>CoUO<sub>6</sub>.

O grande número de modos ativos em Raman é resultado da baixa simetria destes compostos (rede monoclínica) em relação à perovskita dupla ideal (cúbica) com grupo espacial  $Fm\overline{3}m$ , a qual apresenta quatro modos Raman.

Esse modo é totalmente simétrico, dessa maneira, tende a ter um sinal mais forte. O modo mais intenso (pico dominante) na perovskita à base de NiU e CoU se encontram nas posições 745 cm<sup>-1</sup> e 736 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse pico mais intenso é característico e sua posição depende dos íons A, B' e B".

Além disso, por analogia a manganita LaMnO<sub>3</sub> o pico mais forte em 745 cm<sup>-1</sup> da Figura 5-1 (b) pode ser classificado como vibrações de estiramento Ni–O do octaedro NiO<sub>6</sub>, U–O do octaedro UO<sub>6</sub> e o pico em 736 cm<sup>-1</sup> da Figura 5-2 (b) como vibrações de estiramento Co–O do octaedro CoO<sub>6</sub> e U–O do octaedro UO<sub>6</sub>.

A comparação dos espectros a 12 K e à temperatura ambiente para a amostra à base de NiU na Figura 5-1 (c), mostra que os dois modos de alta energia nas posições

1396 e 1469 cm<sup>-1</sup> sofrem uma supressão da intensidade à temperatura ambiente. Nas Figura 5-2 (c) e (d) dos espetros da amostra à base de CoU, mostra que os quatro picos de alta energia nas posições 986, 1021, 1377 e 1456 cm<sup>-1</sup> são fortemente suprimidos à temperatura ambiente. A análise do comportamento dos outros modos de vibração em ambas as perovskitas, nas figuras 5-1 (a) e 5-2 (a), mostram que todos os modos são fortemente suprimidos à temperatura ambiente.

Com esses resultados preliminares novas medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em função da temperatura a fim de se pesquisar com maiores detalhes o comportamento fonônico em função da temperatura desse sistema de perovskita dupla.

### 5.1.1. Fônons de baixa freqüência ( $\tilde{\nu} < 450 \text{ cm}^{-1}$ ) de Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> (B' = Ni, Co)

Devido aos resultados obtidos nas medidas de caráter inicial mostrados na seção anterior e pelos resultados já existentes para o sistema à base de CoU, buscou-se maior aprofundamento sobre o comportamento vibracional da perovskita à base de NiU.

A Figura 5-3 mostra os espectros Raman para várias temperaturas entre 10 K e 380 K na região entre 80 e 470 cm<sup>-1</sup> para o composto à base de NiU. Através de uma análise quantitativa com o ajuste dos dados pela curva Lorentziana (eq. 4-1) percebe-se que os picos sofrem um alargamento normal. Nessa região a 380 K, há uma tendência de formação de uma banda à medida que a temperatura sofre um incremento. Analisando a região próxima de 130 cm<sup>-1</sup>, nota-se a superposição de três picos a altas temperaturas formando uma banda centrada em 133 cm<sup>-1</sup>.
5. Anomalias Vibracionais em Perovskitas Duplas Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> (B' = Ni, Co)



Figura 5-3. Evolução do espectro Raman do composto Sr<sub>2</sub>NiUO<sub>6</sub> para várias temperaturas entre 10 K e 380 K no intervalo de energia entre 60 e 500 cm<sup>-1</sup>.

A Figura 5-4 (extraída da referência 44) mostra a evolução dos espectros Raman para a amostra à base de CoU em relação à temperatura entre 2.5 e 400 K na região de energia entre 60 e 440 cm<sup>-1</sup>. À medida que a temperatura aumenta percebe-se que os picos sofrem um alargamento. Esse alargamento provoca a superposição de três picos na região entre 350 e 440 cm<sup>-1</sup> que acaba por criar – em altas temperaturas – uma banda larga com centro em 362 cm<sup>-1</sup>. Ainda nessa figura as freqüências abaixo de ~300 cm<sup>-1</sup> sofrem uma forte atenuação da densidade espectral a uma temperatura de próxima de  $T_1 \sim 150$  K. Dessa maneira, comparando os resultados do comportamento vibracional abaixo de 450 cm<sup>-1</sup> para as amostras à base de NiU e CoU, percebe-se que ambas possuem um comportamento muito semelhante, cuja exceção é a temperatura característica  $T_1$  que não aparece nos espectros de NiU.



Figura 5-4. Extraída da referência 44. Evolução do espectro Raman do composto Sr<sub>2</sub>CoUO<sub>6</sub> para várias temperaturas entre 10 K e 380 K no intervalo de energia entre 60 e 500 cm<sup>-1</sup>.

## 5.1.2. Fônons de alta freqüência ( $\tilde{v} > 450 \text{ cm}^{-1}$ ) de Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> (B' = Ni, Co)

As muitas similaridades entre as amostras à base de Niu e CoU faz com que muitas vezes o segundo composto seja citado, uma vez que este já foi estudado em outro trabalho como mencionado anteriormente.

A análise dos dados de espalhamento Raman dos fônons com energia  $\tilde{v} > 450 \text{ cm}^{-1}$  para a amostra à base de NiU foi realizada. A Figura 5-5 mostra os espectros Raman em função da temperatura de 15 a 435 K em um intervalo de energia entre 650 e 802 cm<sup>-1</sup> para a amostra à base de NiU.



Figura 5-5. Evolução do espectro Raman para várias temperaturas entre 15 e 435 K para o pico dominante responsável pelas vibrações de estiramento do oxigênio.

Como discutido na <u>seção 4.1</u>, os modos de vibração de primeira ordem se encontram, geralmente, até 750 cm<sup>-1</sup> e nesse intervalo na região entre 500 e 750 cm<sup>-1</sup> há um pico mais intenso responsável pelas vibrações de estiramento dos oxigênios. Dessa forma, é observado que nesse intervalo de energia o fônon de primeira ordem dominante se encontra a 745 cm<sup>-1</sup>. Entretanto, esse modo não representa vibrações puramente de oxigênios, isto é, esse modo está presente em outros elementos da estrutura (ver tabela 1-1). Outros picos estão presentes nessa região, contudo possuem intensidades muito fracas. Sendo assim, a análise será focada no pico mais intenso. 5. Anomalias Vibracionais em Perovskitas Duplas Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> (B' = Ni, Co)



Figura 5-6. O ajuste com a curva lorentziana dos dados de espalhamento Raman para o pico dominante. (a) Desvio da área integrada – triângulo pretos – em relação ao comportamento convencional – linha sólida vermelha a partir de  $T^*$ . (b) Endurecimento anômalo na freqüência losangos pretos - em relação ao comportamento normal esperado – linha sólida vermelha partir de  $T^*$ . (c) A largura de linha – quadriculados pretos – que apresenta um bom acordo com o comportamento esperado – linha sólida vermelha.

Fazendo um ajuste dos dados experimentais com a curva Lorentziana (equação. 4-1) para o pico centrado em 745 cm<sup>-1</sup> foi possível obter os parâmetros característicos desse modo Raman – freqüência, largura de linha e intensidade. Como ilustrado na Figura 5-6 (a), a intensidade decresce rapidamente à medida que a temperatura aumenta, contudo esse comportamento cessa a uma temperatura  $T^* \sim 300$  K, ponto onde a intensidade passa a diminuir timidamente com o aumento da temperatura.



Figura 5-7. (a) Evolução do espectro Raman para os picos de alta ordem em 1396 e 1469 cm<sup>-1</sup> para várias temperaturas entre 16 e 435 K. A linha tracejada azul mostra a posição dos picos em 16 K. (b) Comportamento da área integrada (intensidade) com a temperatura.

Assim, como na intensidade desse modo de primeira ordem, na Figura 5-6 (b) percebe-se um efeito anômalo, também, na freqüência desse fônon com a temperatura. Seguindo a curva sólida em vermelho, que representa a dependência normal anarmônica ajustada pela equação 4-2, observa-se que os dados experimentais até  $T^*$  revelam um endurecimento do modo com o aumento da temperatura, comportamento esse que não se ajusta a curva do comportamento normal. Dados experimentais e comportamento normal anarmônico só irão se encontrar para temperaturas maiores do que  $T^*$ . Na Figura 5-6 (c), existe uma boa concordância entre a curva dada pela equação 4-3 e os dados experimentais. Em vista disso, conclui-se que a largura de linha para o fônon de primeira ordem em 745 cm<sup>-1</sup> não apresenta nenhum comportamento anômalo em função da temperatura e muito menos próximo da temperatura  $T^*$ .

Analisando agora os fônons de alta ordem para a amostra à base de NiU, a Figura 5-7 (a) mostra a região entre 1303 e 1598 cm<sup>-1</sup> dos espectros Raman para várias temperaturas no intervalo de 16 a 435 K. À medida que há um aumento da temperatura os

fônons de alta ordem nas posições em 1396 e 1469 cm<sup>-1</sup> sofrem um decréscimo na intensidade e um alargamento a altas temperaturas, porém ainda podem ser visualizados a 435 K. Para obter uma análise quantitativa da supressão das intensidades desses fônons a Figura 5-7 (b) mostra a área integrada somada dos dois fônons para cada temperatura. Há um grande decréscimo da intensidade à medida que a temperatura aumenta e, a partir de  $T^*$  há um desvio desse comportamento. Outra observação importante é que as posições desses picos não se alteram em função da temperatura de forma significativa. Na Figura 5-7 (a) mostra as linhas tracejadas azuis que marcam as posições dos picos a 16 K. Nem visualmente nem por analise quantitativa foram observados desvios significativos na posição desses picos.

Assim, para esse sistema monoclínico  $Sr_2NiUO_6$  observa-se um comportamento anômalo na intensidade dos modos de primeira ordem e alta ordem acontecendo a uma mesma temperatura  $T^* \sim 300$  K. Somando esse comportamento ao amolecimento anômalo do modo de 745 cm<sup>-1</sup> abaixo de  $T^*$ , pode-se sugerir que uma possível transição de fase estrutural e/ou eletrônica ocorra nessa temperatura.

Os dados apresentados até aqui motivaram uma maior investigação. Como a espectroscopia Raman revelou uma pequena variação  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$  da freqüência do pico de maior intensidade para perovskitas tipo B'U e, ainda, uma forte supressão dos picos na região < 450 cm<sup>-1</sup>, então, talvez a difração de raios-X de pó com luz síncrotron pudesse revelar uma transição estrutural ou uma anomalia dependente da temperatura.

### 5.2. Difração de Raios–X de Pó

As medidas de difração de raios-X em função da temperatura das amostras de  $Sr_2CoUO_6$  e  $Sr_2NiUO_6$  foram feitas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha XPD. Como sistema de baixa temperatura utilizou–se um criostato de ciclo fechado de gás hélio. Mais detalhes sobre a preparação para as medidas se encontram na seção 3.8.

A Figura 5-8 mostra os dados de difração de raios-X sendo a intensidade o eixo vertical e o ângulo de espalhamento 2θ o eixo horizontal. A linha sólida verde é o ajuste calculado dos dados experimentais (+) em vermelho, os traços abaixo dos dados experimentais são as posições dos picos e a linha rosa é a diferença entre os dados

experimentais e o ajuste. Os dados foram refinados pelo método de *Rietveld* utilizando o programa GSAS (EXPGUI). Os dados de XPD mostram uma estrutura cristalizada com simetria monoclínica ( $P 2_1/n$ ).



Figura 5-8. Difratograma para  $Sr_2NiUO_6$ . A linha sólida verde é o ajuste calculado dos dados experimentais (+) em vermelho, os traços abaixo dos dados experimentais são as posições dos picos e a linha rosa é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste feito por refinamento de Rietveld mostrando um bom acordo

A Figura 5-9 mostra os parâmetros de rede a, b e c'= $\sqrt{c}$  e o ângulo *beta* em função da temperatura para a amostra de Sr<sub>2</sub>NiUO<sub>6</sub>. Observa-se que com o incremento da temperatura os parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*') tendem a aumentar como era esperado devido à dilatação da rede. Enquanto isso o ângulo *beta* também aumenta com o aumento da temperatura seguindo a mesma tendência da dilatação da rede.



Figura 5-9. Comportamento dos parâmetros refinados a, b e c' e o ângulo *beta* com a temperatura para o composto Sr<sub>2</sub>NiUO<sub>6</sub>.

A análise dos dados para a amostra à base de NiU mostra que nenhuma mudança indicativa de transição de fase estrutural ou anomalia foi percebida nos parâmetros de rede a,  $b \in c'$  e no ângulo beta em relação à temperatura  $T^*$  como mostrado na Figura 5-9.



Figura 5-10. Difratograma para  $Sr_2CoUO_6$ . A linha sólida verde é o ajuste calculado dos dados experimentais (+) em vermelho, os traços abaixo dos dados experimentais são as posições dos picos e a linha rosa é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste feito por refinamento de Rietveld.

Vale salientar que nenhuma desordem entre os sítios Ni e U foi verificada no refinamento. Durante o processe de refinamento dos dados de difração de raios-X, para se verificar se há desordem entre sítios, são criados dois novos sítios para B' e U. Todavia, esses novos sítios apresentaram "ocupância" zero durante todo o refinamento, revelando que não há desordem entre sítios.

A Figura 5-10 mostra os dados de difração de raios-X sendo a intensidade o eixo vertical e o ângulo de espalhamento  $2\theta$  o eixo horizontal. A linha verde é o ajuste calculado dos dados experimentais (+) em vermelho, os traços abaixo dos dados experimentais são as posições dos picos e a linha rosa é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste feito por refinamento de Rietveld mostrando um bom acordo.

A Figura 5-11 mostra os parâmetros de rede a,b e c'= $\sqrt{c}$  e o ângulo *beta* em função da temperatura para a amostra de Sr<sub>2</sub>CoUO<sub>6</sub>. Para o ajuste dos dados foi utilizado os mesmos procedimentos daqueles realizados na amostra à base de NiU, i. e., os dados foram refinados pelo método de Rietveld e os parâmetros ajustados foram os mesmos nos dois compostos. Esse refinamento mostrou, também, uma estrutura cristalina com simetria monoclínica (*P* 2<sub>1</sub>/*n*).



Figura 5-11. Comportamento dos parâmetros refinados *a*, *b* e *c*' e o ângulo *beta* com a temperatura para o composto  $Sr_2CoUO_6$ .

Analisando a Figura 5-11, observa-se que com o incremento da temperatura os parâmetros de rede (a, b, c') tendem a aumentar como era esperado devido à dilatação da rede. Nesse caminho os parâmetros a e b parecem mostrar uma tendência de convergir em altas temperaturas. Enquanto isso o ângulo *beta* decresce com o aumento da temperatura no sentido dos ângulos cúbicos, i. e., 90°. Entretanto, nenhuma anomalia foi observada próximo à  $T^*$ .

Pela análise dos dados, não foram observadas mudanças anômalas nos parâmetros de rede (*a*, *b*, *c*') e nem no ângulo *beta*. Portanto, os dados de difração de raios-X não revelam nenhuma informação diferente do comportamento esperado em função da temperatura para as amostras à base de B'U.

### 5.3. Conclusão

As medidas de espalhamento Raman revelaram modificações relevantes do peso espectral, isto é, uma forte supressão da área integrada (intensidade) e um alargamento dos picos que levou a uma sobreposição de alguns picos a altas temperaturas. A análise do fônon responsável pelas vibrações de estiramento do oxigênio centrado em ~740 cm<sup>-1</sup> revelou um amolecimento anômalo da freqüência abaixo de  $T^* \sim 300$  K. Dessa forma,  $T^*$ pode ser vista como uma temperatura característica para a família de perovskitas duplas  $Sr_2B'UO_6$  (B' = Ni, Co). Esse resultado indicou que a anomalia poderia ser tanto de origem estrutural quanto eletrônica e para se investigar a existência de possíveis anomalias estruturais próximas de T\* medidas de difração de raios-X com luz síncrotron foram realizadas. Entretanto, os dados de difração de raios-X analisados por refinamento de Rietveld não revelaram nenhuma anomalia. Logo, conclui-se que as anomalias encontradas em Espalhamento Raman são de origem eletrônica, haja vista que os dados de difração de raios-X não revelaram nenhuma anomalia estrutural. Como visto no capítulo de 1, essa família de perovskitas duplas apresenta uma desproporção de carga parcial  $B^{2+} + U^{6+} \leftrightarrow B^{3+} + U^{5+}$ . Como essa desproporção pode variar com a temperatura sugere-se que a anomalia na freqüência do fônon considerado possa estar associada a esta desproporção de carga parcial.

# **Conclusões Gerais**

Nesta dissertação foram apresentados estudos sobre dois sistemas de perovskitas duplas,  $Ba_2FeReO_6$  e  $Sr_2B'UO_6$  (B' = Ni, Co). No primeiro sistema, o comportamento vibracional foi estudo por espectroscopia Raman e o segundo por difração de raios-X e espectroscopia Raman.

Para o estudo do sistema à base de Re foram realizados três grupos de medidas, sendo que as medidas iniciais foram feitas em caráter comparativo entre as temperaturas ~20 K e ~300 K. Já os outros dois grupos foram realizados para várias temperaturas entre 15 e 435 K. Estes resultados mostraram que a freqüência do pico centrado em 617 cm<sup>-1</sup>, responsável pelas vibrações de estiramento do oxigênio nos octaedros FeO<sub>6</sub> e ReO<sub>6</sub>, sofre um desvio anômalo bastante proeminente em relação ao comportamento convencional de ~20 cm<sup>-1</sup>. Sugere-se que, possivelmente, esse desvio se manifeste devido ao acoplamento spin–fônon, onde as vibrações da rede modulam a energia de troca magnética entre Fe 3d e Re 5d. Dessa forma, o acoplamento spin-fônon pode ser visto como uma sonda microscópica das interações de troca magnética. De acordo com essa interpretação, as interações de troca entre Fe 3d e Re 5d não poderiam ter sua origem em elétrons itinerantes como no caso da dupla troca, diferindo da principal explicação na literatura a qual propõe que essas interações acontecem via mecanismo de dupla troca.

Outra possível explicação para tal resultado seria que além do acoplamento spin-fônon haveria outra de contribuição relevante devido ao acoplamento órbita–spin–fônon (OSP), já que esse composto apresenta um ordenamento orbital incipiente.

Dessa maneira, é importante enfatizar que o efeito anômalo na freqüência do modo de estiramento do oxigênio encontrado aqui mostra uma física bastante interessante e ainda não reportada na literatura para esses compostos. Esse foi o principal resultado deste trabalho.

A família de compostos  $Sr_2B'UO_6$  (B'= Ni, Co) também foi estudada por espectroscopia Raman e difração de raios-X de pó de alta resolução. A primeira técnica mostrou que o fônon de estiramento dos oxigênios centrado em 745 cm<sup>-1</sup> sofre um amolecimento anômalo de ~1 cm<sup>-1</sup> com o decréscimo da temperatura. Isso acontece a partir de  $T^* \sim 300$  K, mostrando que essa temperatura é um ponto característico para esses compostos e, portanto, esse efeito anômalo conduziu o trabalho no sentido de se pesquisar tais anomalias estruturais e/ou eletrônicas. Com o objetivo desta pesquisa, medidas de difração de raios-X com luz síncrotron foram feitas em busca de anomalias estruturais. Entretanto, nenhuma anomalia estrutural foi encontrada, sobrando a explicação de que essa anomalia tem origem eletrônica. Essa família de perovskitas apresenta uma desproporção de carga parcial  $B^{2+} + U^{6+} \leftarrow \Rightarrow B^{3+} + U^{5+}$ . Como essa desproporção pode variar com a temperatura, sugere-se que a anomalia na freqüência do fônon considerado possa estar associada a mudanças na desproporção de carga parcial em  $T^*$ .

## A Detalhes do Crescimento das Amostras

As amostras de perovskita dupla Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> foram preparadas por Pinacca<sup>1</sup> e colaboradores na forma de um pó policristalino por meio de reações de estado sólido de acordo com os procedimentos descritos nas referências 2 e 3. Para isso, utilizou-se como materiais de partida quantidades estequiométricas de SrCO<sub>3</sub>, B'CO<sub>3</sub> e UO<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>. Esses reagentes. foram misturados, moídos e tranferidos para um tubo de platina, onde permaneceram por 12 horas, em atmosfera aberta e a uma temperatura de 600 °C. Em seguida, o material foi calcinado a 900 °C por mais 12 horas. Para finalizar, o produto foi reaquecido a 1150 °C, por 12 horas, tempo de reação que foi dividido em três intervalos para que a mistura reacional fosse pelo menos três vezes novamente triturada. O material resultante foi identificado e caracterizado por difração de raios-X, confirmando que os mesmos apresentavam estrutura policristalina.

As amostras de perovskita dupla Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> também foram sintetizadas por métodos de reação de estado sólido por Prellier e colaboradores<sup>45,46</sup>. Inicialmente foi preparado um óxido precursor de composição Ba<sub>2</sub>RO<sub>5.5</sub>, partindo-se de quantidades estequiométricas dos compostos BaCO<sub>3</sub> e R<sub>2</sub>O<sub>7</sub> que foram submetidos a uma temperatura de 1000 °C por 2 horas em atmosfera aberta. Em seguida, o óxido resultante foi misturado a quantidades específicas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe em pó. Em seguida, pastilhas dessa mistura foram aquecidas em um tubo de sílica selado a vácuo por quatro dias à temperatura de 910 °C. Para finalizar, o material resultante foi submetido a um novo tratamento onde se elevou à temperatura do sistema à 960 °C ao mesmo tempo que sessões de trituramento eram realizadas sobre a amostra. Esse procedimento resultou na formação da perovskita dupla Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> desejada. Medidas<sup>13</sup> de difração de Raios-X síncrotron e de nêutrons revelaram uma fase de impureza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> da ordem de 2,1 (1)%.

<sup>&</sup>lt;sup>I</sup>.Departamento de Química. Faculdade de Química, Bioquímica e Farmácia da Universidade Nacional de São Luis- Argentina.

# B Modos Normais e Vibração nos Compostos Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> e Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>

A determinação das regras de seleção pela aplicação direta do grupo de fator é um método análogo à técnica padrão para moléculas livres<sup>47</sup>, enquanto que as diferenças entre grupo pontual e grupo de fator devem estar em mente. A análise de simetria é feita por aplicação de todas as operações de simetria do grupo de fator para cada átomo na célula unitária e, reduzindo a representação obtida para assim, determinar o número de modos normais pertencentes a cada representação irredutível. Para se desenvolver a análise de grupo de fator são necessárias algumas definições<sup>48</sup> para que se chegue de forma operacional às vibrações em um sólido, bem como suas atividades nos espectros Raman e Infravermelho.

- Z', é o número de moléculas por célula de Bravais = Z (número de moléculas na célula unitária cristalográfica)/unidades repetidas na célula. Esse número Z, grupo espacial, parâmetros de rede, distâncias interplanares, etc., são informações que podem ser obtidas de uma tabela de dados de difração de raios-X, tal como *International Table for Crystallography*.
- 2.  $t_L$ , número de translações associado a uma espécie de simetria local L. É obtido diretamente da tabela de caracteres.
- *R<sub>L</sub>*, número de rotações de uma espécie de simetria local L. Também é obtido diretamente da tabela de caracteres.
- 4.  $f_L$ , número de vibrações associada a uma espécie de simetria local L. É calculada por  $f_L = nt_L$ , onde *n* é o número de átomos num conjunto equivalente (conjunto de equipontos). Este número é obtido da tabela de grupos locais de simetria para os 230 grupos espaciais e tabela de Wyckoff.

5. 
$$a_L = \frac{J_L}{\sum_F C_F^L}$$
, onde  $C_F^L$  é a degenerescência de espécie de simetria do grupo de fator

que está correlacionada com a espécie de simetria local L.

$$6. \quad a_F = \sum_L a_L \; .$$

- 7.  $\Gamma_i = \sum_F a_{Fi}$ , onde  $\Gamma_i$  indica o número de graus de liberdade do átomo ou grupo atômico *i* e *F* indica a espécie de simetria do grupo de fator.
- 8.  $\Gamma_{cristal} = \sum_{i} \Gamma_{i}$ , número de graus de liberdade do cristal.
- 9.  $\Gamma_{vibracional} = \Gamma_{cristal} \Gamma_{acústico}$ .

As tabelas seguintes que apresentam os modos normais de vibração esperados para as estruturas cristalinas  $Sr_2NiUO_6$ ,  $Sr_2CoUO_6$  e  $Ba_2FeReO_6$ , respectivamente. A análise foi feita pelo método de análise de grupo de fator.

#### $Sr_2B'UO_6$ (B' = Ni, Co)

Grupo espacial P2<sub>1</sub>/n -  $C_{2h}^5$ 

Tabela B- 1. Análise teórica dos modos normais de vibração do composto Sr<sub>2</sub>B'UO<sub>6</sub> pelo método de análise de grupo de sítio nuclear.

Sr							
$f_L$ (n=4)	t <sub>L</sub>	C <sub>1</sub> (L)	$C_{2h}\left(F\right)$	$C_F^L$	$\sum_F C_F^L$	$a_L$	$a_F$
12	3	$A(T_x, T_y, T_z)$	Ag	1	4	3	3
			A <sub>u</sub>	1	4	3	3
			Bg	1	4	3	3
			B <sub>u</sub>	1	4	3	3
$\Gamma_{Sr} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$							
B' (Ni, Co) e	e U						
<i>n</i> =2		Ci (L)	$C_{2h}(F)$				
6	3	$A_{u}\left(T_{x},T_{y},T_{z}\right)$	$A_u$	1	2	3	3
			$B_u$	1	2	3	3
$\Gamma_{B,U} = 6 A_{\rm u}$	+ 6 B <sub>u</sub>						

0								
		$\mathbf{C}_{1}\left(\mathbf{L}\right)$	$C_{2h}\left(F ight)$					
36	3	$A(T_x, T_y, T_z)$	Ag	1	4	9	9	
			A <sub>u</sub>	1	4	9	9	
			$\mathbf{B}_{\mathrm{g}}$	1	4	9	9	
			B <sub>u</sub>	1	4	9	9	
$\Gamma_o = 9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u$								
$\Gamma_{Cristal} = 12 \text{ A}_{g} + 18 \text{ A}_{u} + 12 \text{ B}_{g} + 18 \text{ B}_{u}$								
$\Gamma_{Vib} = 12 A_g + 17 A_u + 12 B_g + 16 B_u$								
Raman ativos: $12 A_g (x^2, y^2, z^2, xy) + 12 B_g (xz, yz)$								
Infravermelhos ativos: 17 $A_u$ + 16 $B_u$								
$Acústicos = A_u + 2 B_u$								

### B. Modos Normais e Vibração nos Compostos Sr2B'UO6 e Ba2FeReO6

### Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>

Grupo espacial  $Fm\overline{3}m - O_h^5$ 

Tabela B- 2. Análise teórica dos modos normais de vibração do composto Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub> pelo método de análise de grupo de sítio nuclear.

Fe, Re							
$f_L$ (n=1)	t <sub>L</sub>	$O_{h}(L)$	$O_{h}(F)$	$C_F^L$	$\sum_F C_F^L$	$a_L$	$a_F$
3	3	$F_{1u}(T_x, T_y, T_z)$	$F_{1u}$	3	3	1	1
$\Gamma_{Fe,Re} = 4 F_{1u}$							
Ba							
<b>Ba</b> <i>n</i> = 2		T <sub>d</sub> (L)	$\mathbf{O}_{\mathbf{h}}\left(\mathbf{F} ight)$				
<b>Ba</b> n = 2 6	3	<b>T</b> <sub>d</sub> (L) F <sub>2</sub>	<b>O</b> <sub>h</sub> (F) F <sub>2g</sub>	3	6	1	1
<b>Ba</b> n = 2 6	3	<b>T</b> <sub>d</sub> (L) F <sub>2</sub>	<b>O</b> <sub>h</sub> (F) F <sub>2g</sub> F <sub>1u</sub>	3 3	6 6	1	1

0								
<i>n</i> = 6		$C_{4v}$	O <sub>h</sub>					
6	1	$A_1(T_z)$	A <sub>1g</sub>	1	6	1	1	
			Eg	2	6	1	1	
12	2	$E(T_x, T_y)$	$F_{1u}$	3	6	1	1	
			$F_{1g}$	3	12	1	1	
			F <sub>2g</sub>	3	12	1	1	
			$F_{2u}$	3	12	1	1	
$\Gamma_o = 1A_{1g} + 1 E_g + 1 F_{1u} + 1 F_{1g} + 1 F_{2g} + 1 F_{2u}$								
$\Gamma_{Cristal} = 1A_{1g} + 1_{Eg} + 6 F_{1u} + 1 F_{1g} + 2 F_{2g} + 1 F_{2u}$								
$\Gamma_{Vib} = 1A_{1g} + 1_{Eg} + 3_{F_{1u}} + 1_{F_{1g}} + 2_{F_{2g}} + 1_{F_{2u}}$								
Raman ativos = $1 A_{1g}(xx, yy, zz) + 1 E_g(xx + yy - 2zz, xx - yy) + 2 F_{2g}(xy, yz, xz)$								
Infravermelho ativos : $F_{1u}$								
Acústicos = $3 F_{1u}$								

## B. Modos Normais e Vibração nos Compostos Sr2B'UO6 e Ba2FeReO6

# C Acoplamento Spin–Fônon

Uma visão intuitiva do acoplamento spin-fônon pode ser dada a partir do esquema da Figura D-1, onde é representada a interação de dois íons magnéticos 1 e 2 separados por um íon não magnético. Neste caso, os íons magnéticos com distribuições de cargas não superpostas interagem entre eles, uma vez que cada íon magnético está superposto ao mesmo íon não magnético. Esta interação magnética é chamada de supertroca. Portanto, pode-se dizer que a interação de troca entre os spins 1 e 2, dada pelo coeficiente de troca J<sub>12</sub>, é mediada pelo íon não magnético. Agora, no sólido, as vibrações da rede causam uma modulação do coeficiente de troca magnético devido às mudanças nas distâncias inter-iônicas e ângulos de ligação. Isto leva a um acoplamento spin-fônon, que se manifesta também como uma modificação nas freqüências de certas vibrações devido a esta modulação na energia magnética. Vale notar que não somente o mecanismo de supertroca ilustrado na Figura D-1 pode levar a um acoplamento spin-fônon, mas também outros mecanismos, por exemplo, os mediados por elétrons de condução como no mecanismo de dupla troca.



Figura C-1. Esquema da interação magnética entre os spins 1 e 2 de supertroca.

Uma descrição matemática do acoplamento spin-fônon também pode ser dada<sup>5</sup>. Em materiais magnéticos, a mudança da freqüência de um fônon  $\alpha$  com a temperatura pode ser escrita como:

$$w_{\alpha}(T) - w_{\alpha}(T_0) \equiv \Delta w_{\alpha}(T) = (\Delta w_{\alpha})_{rede} + (\Delta w_{\alpha})_{anarm} + (\Delta w_{\alpha})_{ren} + (\Delta w_{\alpha})_{spin-fon}$$
C-1

O primeiro termo do lado direito da Equação C-1,  $(\Delta w_{\alpha})_{rede}$ , é a contribuição para a freqüência do fônon da mudança das energias de ligação química devida à expansão ou contração da rede. Normalmente, é aproximada pela lei de Grüneisen:

$$\left(\frac{\Delta w_{\alpha}}{w_{\alpha}}\right)_{rede} = -\gamma_{\alpha} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)$$
C-2

onde V é o volume da cela unitária,  $\gamma_{\alpha}$  é o parâmetro de Grüneisen para o modo normal  $\alpha$ , normalmente positivo. A rigor, A Equação C-2 é aplicável a cristais com simetria cúbica ou para redes cristalinas que se expandem isotropicamente. Portanto, a lei de Grüneisen nem sempre se aplica, e em geral a possibilidade de desvios de freqüências de fônons devido a anomalias na rede deve ser considerada, mesmo na ausência de uma mudança no volume da cela unitária. Note que a expansão ou contração na rede devido a efeitos magnéticos, de anarmonicidade, ou mudança na densidade eletrônica estão todos incluídos em  $(\Delta w_{\alpha})_{rede}$ .O segundo termo da Equação C-1,  $(\Delta w_{\alpha})_{anarm}$ , é a contribuição anarmônica intrínseca, i.e., o desvio de frequência devido a efeitos de anarmonicidade a volume constante. O termo  $(\Delta w_{\alpha})_{ren}$  se refere ao efeito no fônon  $\alpha$  de uma renormalização dos estados eletrônicos em alguma temperatura crítica [Kim et al., 1996]. Finalmente, a contribuição spin-fônon,  $(\Delta w_{\alpha})_{spin-fôn}$ , que é o objeto de estudo da seção que apresenta os resultados e discussões sobre o sistema Ba<sub>2</sub>FeReO<sub>6</sub>, é causada pela

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> A descrição de acoplamento spin-fônon foi retirada da Tese de Doutorado do Professor Eduardo Granado Monteiro da Silva intitulada "Estudos de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Manganitas", 2000. Instituto de Física, IFGW, Unicamp.

modulação da energia de acoplamento de spins do sistema pelo fônon  $\alpha$ . Essa contribuição foi formalmente considerada pela primeira vez por Baltensperger e Helman <sup>49</sup> para o caso específico da estrutura do óxido de Európio. Nas linhas abaixo, é esboçada uma generalização dessa interação para uma estrutura cristalina qualquer, assumindo uma forma específica para as interações magnéticas envolvidas, no caso um Hamiltoniano de Heisenberg.

Seja assim uma energia de troca da forma:

$$H^{spin} \approx -\sum_{i,j>i} J_{ij} \left\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \right\rangle, \qquad C-3$$

onde  $J_{ij}$  é a integral de troca entre dois íons magnéticos, que pode ser direta ou intermediada por íons que se situem entre os dois íons magnéticos i e j. A somatória em i é feita sobre todos os íons magnéticos enquanto que a somatória em j é feita tal que cada par não seja considerado duas vezes. Finalmente,  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$  é a função escalar média de correlação de spin. O formalismo que se segue pode ser facilmente generalizado para uma interação de troca com outra forma, por exemplo, a energia de Dzyaloshinsky-Moriya, desde que contenha uma integral que possa ser modulada por deslocamentos atômicos (exclui-se, assim, qualquer tipo de acoplamento via elétrons de condução delocalizados). A integral de troca  $J_{ij}$  na Equação C.3 depende, em última análise, da posição espacial dos íons magnéticos *i* e *j*, bem como da posição de qualquer outro íon, magnético ou não, que participe dos caminhos da integral de troca entre os íons *i* e *j*. A variação da integral  $J_{ij}$  com a posição de qualquer um dado íon k pode ser obtida através de uma expansão de Taylor em função da posição nuclear deste íon<sup>6</sup>:

$$\Delta J_{ij}(\vec{u}_k) = \left[\vec{u}_k \cdot \vec{\nabla}_k\right] J_{ij} + \frac{1}{2!} \left[\vec{u}_k \cdot \vec{\nabla}_k\right]^2 J_{ij} + \dots, \qquad C-4$$

onde  $\vec{u}_k$  é o vetor deslocamento em relação à posição de equilíbrio do íon k a uma dada

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Assumindo-se válida a aproximação adiabática.

temperatura tomada como referência. Este vetor pode ser separado em uma componente estática, devida a mudanças nas posições de equilíbrio com a temperatura, e uma componente dinâmica, devida a flutuações nas posições de equilíbrio pelas vibrações:

$$\vec{u}_k = \vec{u}_k^0 + \vec{u}_k(t),$$
 C-5

onde  $\vec{u}_k^0$  e  $\vec{u}_k(t)$  são os deslocamentos estáticos e dinâmicos, respectivamente, do íon k. Assim, a Equação C.5 pode ser separada em contribuições estáticas e harmônicas:

$$\Delta J_{ij}(\vec{u}_{k}(t)) = \left[\vec{u}_{k}^{0} \cdot \vec{\nabla}_{k}\right] J_{ij} + \frac{1}{2} \left[\vec{u}_{k}^{0} \cdot \vec{\nabla}_{k}\right]^{2} J_{ij} + \frac{1}{2} \left[\vec{u}_{k}(t) \cdot \vec{\nabla}_{k}\right]^{2} J_{ij} + \dots$$
 C-6

Note que termos cujas médias temporais se anulam foram descartados da equação acima. Os termos estáticos do lado direito da Equação C-6 dão origem a uma pequena acomodação na posição de equilíbrio de alguns íons em torno da temperatura de ordenamento de spin, à qual se denomina tensão de troca, ou *exchange striction*<sup>7</sup>. Esse efeito contribui na mudança da frequência dos fônons apenas indiretamente, através do termo  $(\Delta w_{\alpha})_{rede}$  da Equação C-1. Por outro lado, o termo dinâmico na Equação C-6 será responsável por um acoplamento spin-fônon, como demonstrado a seguir. Desta equação, temos que a variação da integral de troca devido a deslocamentos harmônicos de todos os íons do cristal é dada por:

onde a somatória se dá sobre todos os íons do cristal. Assim, a variação da energia de troca dada pela Equação C-3 devido às vibrações na rede será:

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Esse efeito é diferente do efeito de magnetostrição (magnetostriction), que se origina no termo de interação spin-órbita do Hamiltoniano intra-atômico.

$$\Delta H^{sp-f\partial n} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j>i} \sum_{k} \left[ \vec{u}_{k}(t) \cdot \vec{\nabla}_{k} \right]^{2} J_{ij} \left\langle \vec{S}_{i} \cdot \vec{S}_{j} \right\rangle = -\frac{1}{2} \left( \sum_{k} \left[ \vec{u}_{k}(t) \cdot \vec{\nabla}_{k} \right]^{2} \right) \left( \sum_{i,j>i} J_{ij} \left\langle \vec{S}_{i} \cdot \vec{S}_{j} \right\rangle \right) C - 8$$

Como  $\Delta H^{sp-fon}$  envolve somente termos quadráticos do deslocamento de cada íon, este termo pode ser escrito na forma:

$$\Delta H^{sp-fon} = -\frac{1}{2} \left( \sum_{k} \vec{u}_{k}(t) \vec{D}_{k}^{spin} \vec{u}_{k}(t) \right)$$
C-9

onde  $D_k^{spin}$  é um tensor 3 x 3, cujas componentes são derivadas segundas das integrais de troca,  $J_{ij}$ , com respeito a coordenadas cartesianas do íon k vezes a respectiva função de correlação de spin,  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ , somados em *i* e *j* para os íons magnéticos, ou seja:

$$\left(\vec{D}_{k}^{spin}\right)_{l,m} = -\sum_{i,j>i} \frac{\partial^{2} J_{ij}}{\partial (u_{k})_{l} \partial (u_{k})_{m}} \left\langle \vec{S}_{i} \cdot \vec{S}_{j} \right\rangle$$
C-10

Neste ponto fica bem claro que o termo  $\Delta H^{sp-fon}$  será responsável, além de uma variação da energia de acoplamento magnético, por uma mudança na energia elástica do cristal, e, em última análise, por uma mudança nas autofrequências de alguns fônons. De fato, o potencial elástico dos íons pode ser escrito, em uma aproximação harmônica, na forma<sup>8</sup>:

$$U^{elas} = \frac{1}{2} \sum \vec{u}_{k}(t) \vec{D}_{k,k'}^{elast} \vec{u}_{k'}(t)$$
 C-11

sendo que

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Ashcroft e Mermin, 1976, Cap. 22.

$$\vec{D}_{k,k'}^{elast} = \delta_{k,k'} \sum_{k''} \vec{\Phi}_{k,k'} + \vec{\Phi}_{k,k'}$$

$$\left(\Phi_{k,k'}\right)_{l,m} = \frac{\partial^2 \phi_{k,k'}}{\partial (r_{k,k'})_l \partial (r_{k,k'})_m}$$
C-12

onde  $\phi_{k,k'}$  é a energia potencial de ligação entre o íon k e o íon k', e  $(r_{k,k'})$  é a componente l do vetor posição entre os íons k e k'. Assim, o potencial harmônico total será dado por:

$$U^{harm} = U^{elast} + \Delta H^{sp-fon} = \frac{1}{2} \sum \vec{u}_{k}(t) \left( \vec{D}_{k,k}^{elast} + \vec{D}_{k}^{spin} \right) \vec{u}_{k}(t) + \frac{1}{2} \sum \vec{u}_{k}(t) \vec{D}_{k,k'}^{elast} \vec{u}_{k'}(t)$$
 C-13

Como os elementos do tensor  $\vec{D}_k^{spin}$  são compostos por termos proporcionais a  $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ , fica claro que esse tensor se anula para temperaturas bem acima da temperatura de ordenamento magnético do material (T >> Tc), e possui componentes não-nulos para T < Tc. Assim, espera-se que as freqüências de alguns modos de vibração, que participam do acoplamento magnético, sofram desvios a T < Tc. Note que se, para um dado modo normal de vibração, o valor médio no tempo de  $\Delta H^{sp-fon}$  (ver Equação C-9) for negativo a T < Tc, então este fônon estará contribuindo para estabilizar o acoplamento magnético. Por outro lado, a energia potencial média, e conseqüentemente a energia cinética média deste fônon serão reduzidas, e este se amolecerá a T < Tc. Assim, vale a associação:

amolecimento do fônon  $\Leftrightarrow$  estabilização do ordenamento magnético pela vibração, endurecimento do fônon  $\Leftrightarrow$  desestabilização do ordenamento magnético pela vibração. As equações de movimento para o íon k são dadas por:

$$M_{k}\ddot{\vec{u}} = -\vec{\nabla}_{k}U^{harm} = -\sum \left(\vec{D}_{k,k'}^{elast} + \delta_{k',k}\vec{D}_{k}^{spin}\right)\vec{u}_{k'}$$
C-14

Ao buscar soluções na forma de ondas planas, tem-se:

$$\vec{u}_k(t) = \varepsilon_k \exp i(\vec{K} \cdot \vec{R} - wt)$$
 C-15

onde *R* são vetores da rede de Brillouin, e  $\varepsilon_k$  são vetores que são idênticos para átomos que ocupam o mesmo ponto em celas unitárias distintas, isto é,  $\varepsilon_k = \varepsilon_{k'}$  se  $\vec{r}_k = \vec{r}_{k'} + \vec{R}$ . Ficamos com o seguinte conjunto de 3N equações, onde N é o número de íons por cela unitária:

$$M_k w^2 \varepsilon_k = \sum_{k''=l}^N \left( \vec{D}_{k,k''}^{elast}(\vec{K}) + \delta_{k'',k} \vec{D}_k^{spin} \right) \varepsilon_{k''}, \qquad \text{C-16}$$

onde

$$\vec{D}_{k,k^{"}}^{elast}(\vec{K}) \equiv \sum \vec{D}_{k,k^{'}(\vec{R},k^{"})}^{elast}$$
C-17

Nas Equações C-16 e C-17, o índice k' denota um íon dentro da cela unitária e, portanto, pode variar de 1 a N, ao passo que o índice k' indica qualquer íon do cristal, que pode ser identificado sem ambigüidades a partir dos índices R e k'', ou seja, k' = k'(R,k''). Pode-se escrever a Equação C-16 em uma forma mais compacta:

$$\left(\vec{D}^{elast} + \vec{D}^{spin}\right)\varepsilon = w^2\varepsilon,$$
 C-18

onde o vetor  $\varepsilon$  com 3N elementos é formado pelos N vetores  $\varepsilon_k$ ,  $\vec{D}^{spin}$  e  $\vec{D}^{elast}$  são formados pelos tensores  $\frac{1}{M_k}\vec{D}_k^{spin}$  e  $\frac{1}{M_k}\vec{D}_{k,k}^{elast}(\vec{K})$ . Note que  $\vec{D}^{spin}$  é um tensor bloco diagonal. Diagonalizando o tensor  $\vec{D}^{elast} + \vec{D}^{spin}$ , obtém-se seus autovalores (freqüências ao quadrado) e autovetores (modos normais de vibração) no centro da zona de Brillouin. Pode-se separar a contribuição do termo de spin à freqüência de um determinado fônon, considerando esta contribuição é muito menor que a do termo elástico. Da Equação C-16, obtém-se:

$$w_{\alpha}^{2} = \hat{\varepsilon}_{\alpha} \vec{D}^{elast} \hat{\varepsilon}_{\alpha} + \hat{\varepsilon}_{\alpha} \vec{D}^{spin} \hat{\varepsilon}_{\alpha}, \qquad C-19$$

onde o índice  $\alpha$  refere a um fônon em particular, e  $\hat{\varepsilon}_{\alpha} \cdot \hat{\varepsilon}_{\alpha} = 1$ . Assim, a mudança na freqüência de um fônon  $\alpha$  devido ao acoplamento Spin-Fônon será dada por:

$$\Delta w_{\alpha}^{sp-f\hat{o}n} = \frac{1}{2w_{\alpha}} \hat{\varepsilon}_{\alpha} \vec{D}^{spin} \hat{\varepsilon}_{\alpha}.$$
 C-20

# Referências

- 1 Y. Yang, J.Y.Sun, K.Zhu, Y.L.Liu, J.Chen, X.R.Xing. Phys. B. 404, 171 (2009).
- 2 G. H. Jonker, J. H. van Santen. Physica 16, 337 (1950).
- 3 C. Zenner. Phys. Rev. 82, 403 (1951).
- 4 J. Longo and R. J. Ward. J. Am. Chem. Soc. 83, 2816 (1961).
- 5 A W Sleight, J Longo and R Ward. Inorg. Chem. 1, 245 (1962).
- 6 K-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura. Nature **395**, 677 (1998).
- 7 T.H. Kim, M. Uehara, S.W. Cheong, S. Lee. Appl. Phys. Lett. 74, 1737 (1999).

8 M.S. Augsburger, M.C. Viola, J.C. Pedregosa, A. Muñoz, J.A. Alonso, and R.E. Carbonio. Chem. Mater. **15**, 993 (2005).

- 9 M.C. Viola, M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso, J.L. Martínez, J.M. De Paoli, S. Pagola, J.C. Pedregosa, M.T. Fernández Diaz, and R.E. Carbonio. Chem Mater. **15**, 1655 (2003).
- 10 M. Gateshki, J.M. Igartua, and Hernández-Bocanegra. J. Phys.: Condensed Matter **15**, 6199 (2003).
- 11 D. L. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto. J. Raman Spectroscopy 10, 253. (1981).
- 12 D. Serrata, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra. J. Phys. Condens. Matter 19, 023201 (2007).

13 C. Azimonte, J. C. Cezar, E. Granado, Q. Huang, J. W. Lynn. J. C. P. Campoy, J. Gopalakrishnan, K. Ramesha. Phys. Rev. Lett. **98**, 017204 (2004).

- 14 K. Oikawa, T. Kamiyama, H. Kato, Y. Tokura. J. Phys. Soc. Jpn. 72, 1411 (2003).
- 15 J. Gopalakrishnan, A. Chattopadhyay. S. B. Ogale, T. Venkatesan, R. L. Greene, A. J.

Millis, K. Ramesha, B. Hannoyer, G. Marest. Phys. Rev. B 62, 9538 (2000).

- 16 E. Granado, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Gopalakrishnan, R. L. Greene, K. Ramesha. Phys. Rev. B **66**, 064409 (2002).
- 17 R. Pinacca, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, A. Muñoz, J. A. Alonso, J. Martínez, R. E. Carbonio. Dalton Trans. **447**, (2005).
- 18 R. M. Pinacca, M. C. Viola, J. C. Pedregosa, M. J. Martínez-Lope, R. E. Carbonio, J. A. Alonso. J. Sol. State Chem. 180, 1582 (2007).

19 Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, Solid State Physics. Ed. Harcourt: Orlando (1976).

20 Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics. Ed.Wiley: New York (2004).

21 D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. 19, 153 (1965).

- 22 F. F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr., S. W. Kycia, D. Bruno, R. Droppa Jr. J. Synchrotron Rad. 13, 46 (2006).
- 23 F. Pobell. Matter and Methods at Low Temperature. Ed. Springer (2007).
- 24 C. Enss, S. Hunklinger. Low Temperatures Physics. Ed Springer (2005).
- 25 B. D. Power. High Vacuum Pumping Equipament. Ed Chapman and Hall. (1966).
- 26 M. N. Iliev, M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, H. Guo, A. Gupta. Phys. Rev. B **75**, 104118. (2007).
- 27 A. P. Ayala, I. Guedes, E. N. Silva, M. S. Augsburger, M. Del C. Viola, J. C. Pedregosa. J. Appl. Phys. **101**, 123511 (2007).
- 28 Y. Fujiota, J. Frantti, M. Kkihana. J. Phys. Chem. B 108, 17012. (2004).
- 29 M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro. Phys. Rev. B 28, 1928 (1983).
- 30 E. Granado, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. D. Sanchez,
- A. Carneiro, and S. B. Oseroff. Phys. Rev. B 60, 11879 (1999).
- 31 W Prellier, V Smolyaninova, Amlan Biswas, C Galley, R L Greene, K Ramesha and J Gopalakrishnan. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 965 (2000).
- 32 E. Granado, P. G. Pagliuso, J. A. Sanjurjo, c. Rettori, M. A. Subramanian, S. -W. Cheong, and S. B. Oseroff. Phys. Rev. B **60**, 6513 (1999).

33 W. Baltensperger and J. S. Helman, Helv. Phys. Acta 41, 668 (1968).

34 A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, V. N. Popov, and M. M. Gospodinov. J. Phys.:Condens. Matter **16**, 809 (2004).

35 A. B. Sushkov, O. Tchernyshyov, W. Ratcliff II, S. W. Cheong, and H. D. Drew. Phys. Rev. Lett. **94**, 137202 (2005).

36 E. Granado, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, and I. Torriani. Phys. Rev. B 60, 17 (1999).

37 A. F. García-Flores, E. Granado, H. Martinho, C. Rettori, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, S. B. Oseroff, S. Park and S.-W. Cheong. J. Appl. Phys. **101**, 09M106 (2007).

38 A.B. Sushkov, O. Tchernyshyov, W. Ratcliff II, S.W. Cheong, and H.D. Drew. Phys. Rev. Lett. **94**, 137202 (2005).

39 T. Alamelu, U. V. Varadaraju, M. Venkatesan, A. P. Douvalis and J. M. D. J. Coey. J. Appl. Phys. **91**, 8909 (2002).

40 F. Sriti, N. Nguyen, C. Martin, A. Ducouret and B. Raveau. J. Magn. Magn. Mater. **250**, 123 (2002).

41 E. Granado, N.O. Moreno, H. Martinho,1 A. García, J. A. Sanjurjo, I. Torriani, C. Rettori, J. J. Neumeier, and S. B. Oseroff. Phys. Rev. Lett. **86**, 23 (2001).

42 Jiasi Xu, Jung H. Park, and Hyun M. Jang. Phys. Rev. B 75, 012409 (2007).

43 E. Granado, N. O. Moreno, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong, and Y. Tokura. Phys. Rev. B 58, 11435 (1998).

44 A. F. García Flores, Tese - Acoplamento Spin – Fônon em Sistemas Magneticamente Frustrados. Ed. IFGW – Unicamp (2007).

45 W. Prellier, V. Smolyaninova, A. Biswas, C. Galley, R. L. Greene, K. Ramesha and J. Gopalakrishnan. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 965 (2000).

46 J. Gopalakrishnan , A. Chattopadhyay, S. B. Ogale, T. Venkatesan, and R. L. Greene,

A. J. Millis, K. Ramesha, B. Hannoyer, G. Marest. Phys. Rev. B 62, 9538 (2000).

47 A. B. Nascimento, W. N. Brito. Elemento da Teoria de Grupo. Ed. UFPB (1981).

48 A. Bristoli, J. H. Nicola. Aplicações da Teoria de Grupos em Espectroscopia de Raman e do Infravermelho. Secretária – Geral da Organização dos Estados Americanos. (1980).

49 W. Baltensperger, J. S. Helman. Helv. Phys. Acta. 41, 668 (1968).