

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

Dissertação de Mestrado

Ulisses Ferreira Kaneko

**SONDANDO ESTRUTURAS CRISTALINAS E
INTERAÇÕES MAGNÉTICAS EM PEROVSKITAS
COM ESPECTROSCOPIA RAMAN**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA
UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE EM FÍSICA

**Orientador: Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro
da Silva**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO ULISSES FERREIRA KANEKO, E ORIENTADA PELO PROF. DR.



EDUARDO GRANADO MONTEIRO DA SILVA

Campinas – SP

13 de Abril 2012

Projeto financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

K131s	Kaneko, Ulisses Ferreira, 1984- Sondando estruturas cristalinas e interações magnéticas em perovskitas em espectroscopia Raman / Ulisses Ferreira Kaneko. -- Campinas, SP : [s.n.], 2012. Orientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”. 1. Raman, Espectroscopia de. 2. Perovskita. 3. Spin-Elétron-Fônon. I. Silva, Eduardo Granado Monteiro da, 1974- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.
-------	---

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Probing crystal structures and magnetic interactions in perovskites using Raman spectroscopy

Palavras-chave em inglês:

Raman spectroscopy

Perovskite

Spin-Electron-Phonon

Área de Concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Eduardo Granado Monteiro da Silva [Orientador]

Roberto Luiz Moreira

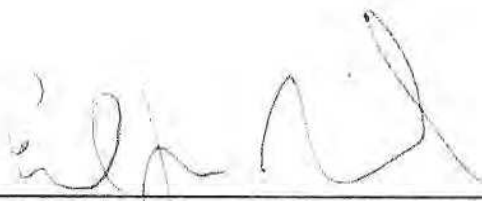
Carlos Rettori

Data da Defesa: 13-04-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ULISSES FERREIRA KANEKO – R.A. 036325** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13 / 04 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva - Orientador do Candidato
DEQ/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira – DF/UFMG



Prof. Dr. Carlos Rettori – DEQ/IFGW/UNICAMP

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha avó Dirce a qual sou grato por todo seu amor, paciência e suporte ao longo de toda minha vida. Sem ela, certamente o meu caminho seria mais difícil. Gostaria de deixar estampado aqui que a amo.

AGRADECIMENTOS

A minha querida esposa, Débora, que me acompanha nestes últimos onze anos de minha vida.

Aos meus pais, Márcia e Edgard, que apesar da distância nunca os esqueci.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva, pela amizade, pela oportunidade e pela experiência com a qual me ajudou a conduzir esse trabalho. Agradeço sua disponibilidade em todos os momentos que necessitei.

Aos meus colegas de sala e Laboratório, Fábio Ardito, pelo seu senso crítico que não deixa escapar nada, Ali García-Flores, pela sua experiência e suas “magic hands” e ao Paulo Gomes, pelas suas críticas construtivas em todos os meus trabalhos. Ao Hiro pelos conselhos e companhia. Entre outras qualidades, a amizade desse grupo foi fundamental para o bom andamento do meu trabalho.

Ao Técnico do nosso grupo Zairo Crispim, que nos presta ajuda indispensável no Laboratório.

Aos funcionários, Celso Alves, Valéria Zandona e Ayres Cunha, além da amizade, pela eficiência com que nos ajudam no dia-a-dia.

À todos os outros colegas que não citei aqui mas que ao longo da minha graduação e do meu mestrado fizeram parte da minha vida.

Ao Prof. Delton, promessa é dívida!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo auxílio financeiro para este projeto.

RESUMO

Essa dissertação de Mestrado descreve medidas de Espectroscopia Raman realizadas em dois sistemas de perovskitas, Sr_2CrReO_6 e $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Na perovskita dupla Sr_2CrReO_6 foram feitas medidas em um intervalo de temperaturas entre 30 K e 700 K. Foi observado um endurecimento anômalo e recorde do modo de respiração dos octaedros de oxigênio sobre os metais de transição abaixo da temperatura de ordenamento ferrimagnético dos spins de Cr e Re , $T_c \sim 600$ K. Tal fenômeno é explicado em termos de uma nova excitação coletiva à qual atribuímos o nome de "spin-elétron-fônon". No sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ é feita uma série de medidas para $x=0.0, 0.2, 0.3, 0.4$ e 0.5 . Para cada valor de x foi variada a temperatura de 30 K até 300 K e o mostramos que a mudança de temperatura não induz nenhuma transição de fase estrutural. No entanto, o espectro Raman mostra uma evolução em função de x que é interpretada como uma transição de fase causada por um aumento da desordem ocupacional nos sítios de Ti e Mn induzida pela dopagem de La .

ABSTRACT

This Master's thesis describes Raman spectroscopy measurements performed on two perovskite systems, Sr_2CrReO_6 and $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. In the double perovskite Sr_2CrReO_6 Raman spectra were measured as a function of temperature in the range from 30 K to 700 K. A record-high anomalous hardening at the frequency of breathing mode of the oxygen octahedra over the transition-metals ions was observed below the ferrimagnetic ordering temperature of the Cr and Re spins. This phenomenon is explained in terms of a new collective excitation which we term "spin-electron-phonon". In the system $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ a series of Raman spectra was measured for $x = 0.0; 0.2; 0.3; 0.4$ and 0.5 . For each composition the temperature was varied from 30 K to 300 K and we showed that, at least in the studied range temperature variation does not induce any structural transition. However, the Raman spectrum shows an evolution with x which is interpreted as a phase transition caused by increase in occupational disorder in the Ti and Mn sites induced by La doping.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	10
INTRODUÇÃO	13
1. INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA RAMAN	16
1.1 REVISÃO HISTÓRICA	16
1.1.1 A VIDA E CARREIRA DE RAMAN	16
1.1.2 ORIGENS DO EFEITO RAMAN	17
1.1.3 A IMPORTÂNCIA DE SÉRGIO PEREIRA DA SILVA PORTO NA ESPECTROSCOPIA RAMAN	18
1.2 INTRODUÇÃO AO ESPALHAMENTO RAMAN	18
1.2.1 MOMENTO DE DIPOLO OSCILANTE E SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL DE ESPALHAMENTO	20
1.3 APARATO EXPERIMENTAL	25
2. ESTUDO DA PEROVSKITA DUPLA Sr_2CrReO_6	28
2.1 FUNDAMENTOS	28
2.2 MOTIVAÇÃO	32
2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM Sr_2CrReO_6	32
2.3.1 RESULTADOS PRELIMINARES	35
2.3.2 TRATAMENTO TÉRMICO (ANNEALING)	36
2.3.3 ESPECTROS RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	38
2.3.4 ANOMALIA NA FREQUÊNCIA DO FÔNON A_{1g}	41
2.4 DISCUSSÃO	43
2.5 CONCLUSÃO	47
3. O SISTEMA $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$	49
3.1 O SISTEMA $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$	49
3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$	53
3.2.1 ANÁLISE DE GRUPO FATOR	54
3.2.2 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR	56
3.2.3 SÉRIE EM CONCENTRAÇÃO	58

3.2.4 SÉRIE EM TEMPERATURA.....	60
3.3 DISCUSSÃO.....	62
3.4 CONCLUSÃO.....	63
4. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS.....	64
APÊNDICE A – TENSORES RAMAN.....	65
APÊNDICE B – PUBLICAÇÃO.....	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fotografia de C. V. Raman extraído de (R. Singh, 2002).....	16
Figura 1.2 – Ilustração dos níveis de energia envolvidos no espalhamento Raman. Após absorver um fóton incidente ω_i um elétron parte do nível fundamental (Rayleigh e Stokes) ou de um nível de energia vibracional maior que $v = 0$ (anti-Stokes) até um estado virtual (indicado pelas linhas tracejadas entre E_0 e E_1). O elétron retorna a um nível vibracional maior que $v=0$ no caso Stokes emitindo um fóton de frequência menor que ω_i , e retorna para o nível fundamental nos casos Rayleigh e anti-Stokes, emitindo fótons de mesma frequência e frequência maior respectivamente. A figura foi adaptada de (J. R. Ferraro, 1994).....	19
Figura 1.3 – Espectro Raman de CCl_4 com a linha de excitação de 488.0 nm, figura extraída de (J. R. Ferraro, 1994).....	22
Figura 1.4 – Esquema da montagem do aparato experimental utilizado em todas as medidas de espectroscopia Raman desse trabalho de Mestrado.....	26
Figura 2.1 - Estrutura Cristalina ideal da perovskita dupla Sr_2CrReO_6 na fase cúbica	29
Figura 2.2 – Níveis de energia calculados para o sistema Sr_2CrReO_6 no qual o nível de Fermi é descrito por um orbital híbrido $3d^3-2p-5d^2$. Os orbitais t_{2g} “spin-down” se acoplam através de um orbital 2p o que permite a passagem de um elétron “spin-down” de um sítio para o outro através de um processo de dupla troca.....	30
Figura 2.3 – Três modos vibracionais permitidos para a simetria cúbica $Fm\bar{3}m$ nas perovskitas Sr_2CrReO_6 e Ba_2FeReO_6 . (a) Modo de estiramento simétrico (b) modo de estiramento anti-simétrico e (c) modo de torção.....	31
Figura 2.4 – Difratoograma da perovskita dupla Sr_2CrReO_6 . A linha vermelha é o ajuste calculado a partir dos dados experimentais marcados com (x), a linha azul que está abaixo dos (x) é a diferença entre o refinamento e os dados experimentais.....	33
Figura 2.5 – Magnetização de uma amostra de $(1,20 \pm 0,01)$ mg perovskita dupla Sr_2CrReO_6 (a) em função da temperatura (b) em função do campo magnético.....	34
Figura 2.6 – Magnetização em função (a) da Temperatura, figura extraída de (J. M. De Teresa, 2005) e (b) em função do campo magnético, figura extraída de (H. Kato, 2004).....	35
Figura 2.7 – Verificação inicial por espectroscopia Raman da amostra Sr_2CrReO_6 para duas amostras em duas temperaturas selecionadas. (a) Espectros Raman da amostra 1	

em 30K e em temperatura ambiente (b) Espectros da amostra 2 em 30K e em temperatura ambiente.....	36
Figura 2.8 - Espectros Raman em temperatura ambiente de duas amostras de $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ em diferentes pontos da superfície (a) antes do tratamento térmico (b) após o tratamento térmico. Os espectros mostrados em (b) se divide em amostra 1, sobre a qual mediu-se em uma superfície igual à medida antes do tratamento térmico e amostra 2, sobre a qual mediu-se em uma nova superfície após uma nova quebra da amostra policristalina.....	37
Figura 2.9 - Comparação entre espectros Raman da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ de medidas realizadas antes e depois do tratamento térmico. Na amostra após o tratamento térmico a medida foi realizada em uma superfície fresca.....	38
Figura 2.10 - Série de espectros Raman da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ em função da temperatura. A figura apresenta o deslocamento na frequência do fônon A_{1g}	40
Figura 2.11 - Visualização detalhada do deslocamento na frequência do fônon A_{1g} da perovskita $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ para duas temperaturas selecionadas.....	41
Figura 2.12 - Gráficos (a) da frequência e (b) da largura de linha do fônon A_{1g} em função da temperatura. As linhas sólidas representam o comportamento esperado devido ao decaimento anarmônico do fônon em dois ou três fônons.....	42
Figura 2.13 - Estrutura cristalina da perovskita dupla $A_2\text{MReO}_6$, para $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ e $M = \text{Fe}, \text{Cr}$. As setas J_1 e J_2 representam o par de sítios que contribuem na integral de troca. Três dos quatro possíveis modos de vibração são apresentados.....	45
Figura 3.1 - Estrutura cristalina da perovskita tipo-3C BaTiO_3 com grupo espacial $P4mm$. Os parâmetros cristalinos foram extraídos de (S. Wada, 2000).....	50
Figura 3.2 - Estrutura cristalina da perovskita tipo-2h BaMnO_3 de grupo espacial $P6_3/mmc$. Os parâmetros cristalinos foram extraídos de (E. J. Cussen, 2000).....	51
Figura 3.3 - Estrutura cristalina da perovskita do tipo 12-R $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ que apresenta cadeias de três octaedros de face compartilhada ao longo do eixo-c conectados octaedros vértices compartilhados. Os íons Mn^{4+} ocupam o octaedro central nos trímeros de faces compartilhadas e 50% dos octaedros extremos nesses trímeros. Os íons Ti^{4+} ocupam os octaedros de vértices compartilhados e também 50% dos octaedros extremos nos trímeros de faces compartilhadas.....	52
Figura 3.4 - Susceptibilidade Magnética de baixa temperatura do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ para $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ e 0.5 . As medidas foram realizadas pelo Prof. R. L. Serrano.....	54

Figura 3.5 - Espectro Raman do composto $\text{BaTi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ em 30K do lote RLS18. As setas pretas apresentam um pico de algum modo Raman-Ativo. A figura apresenta 19 setas indicando picos e possíveis picos.....	56
Figura 3.6 - Espectros Raman em diferentes pontos da superfície do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ medidos em cerca de 30K e em temperatura ambiente para concentrações de La de (a) e (b) $x = 0.0\text{i}$, (c) e (d) $x = 0.0\text{ii}$, (e) e (f) $x=0.2$, (g) e (h) $x=0.3$, (i) e (j) $x=0.4$, (k) e (l) $x = 0.5$ de La.....	58
Figura 3.7 - Evolução do espectro Raman em função da concentração de La para (a) $T = 300\text{K}$ e (b) $T = 30\text{K}$. As concentrações 0.0i e 0.0ii significam que os compostos são de batches diferentes.....	59
Figura 3.8 - Séries de espectros Raman do composto $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ em função da temperatura para concentrações (a) $x = 0.0$ (RLS18), (b) $x = 0.0$ (RLS45), (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, (e) $x = 0.4$, (f) $x = 0.5$	61
Figura 3.9 - Difratoograma do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$. Medidas realizadas pelo grupo do Prof. R. L. Serrano.....	62

INTRODUÇÃO

Os óxidos de metais de transição são sistemas físicos de grande interesse atual, por apresentarem uma ampla variedade de fenômenos de interesse tecnológico e interpretações complexas, como supercondutividade a altas temperaturas críticas, magnetorresistência colossal, acoplamento magnetoelétrico além da possibilidade de haver novos estados fundamentais ainda desconhecidos. Nestas famílias de materiais, estes fenômenos têm sido recorrentemente associados ao grau de liberdade de spin dos elétrons dos íons de metal de transição, com alguma participação em alguns casos de suas interações com o grau de liberdade orbital (acoplamento spin-órbita) e com vibrações da rede (acoplamento spin-fônon). Para uma melhor compreensão destes sistemas, faz-se necessário o desenvolvimento de ferramentas capazes de sondar estas interações elementares.

Espectroscopia Raman é tida atualmente como uma importante técnica de caracterização estrutural, além de fornecer informações relevantes sobre o comportamento dinâmico dos elétrons de condução, bem como dos momentos magnéticos de um dado material de interesse. Primeiramente, o espectro fonônico é função da estrutura atômica e do grau de ordem cristalina, sendo sensível a pequenos deslocamentos atômicos que podem ocorrer em transições estruturais sutis. Já o espectro Raman eletrônico pode dar informações sobre a dinâmica de baixa energia (meV) dos elétrons de condução, sendo sensível a fenômenos como formação do gap supercondutor e outros fenômenos em sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Finalmente, efeitos magnéticos são observados diretamente através de excitações de ondas de spin (mágnons) ou indiretamente através do acoplamento entre o ordenamento de spin e a frequência de certos fônons (acoplamento spin-fônon).

No caso particular do acoplamento spin-fônon, as vibrações da rede modulam as integrais de troca magnética entre íons magnéticos próximos, sendo que o termo de modulação é proporcional ao grau de correlação de spins, $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$. À medida que o material é resfriado abaixo da temperatura de ordenamento magnético, o termo de modulação vai aumentando, causando impactos nas frequências dos modos normais de vibração. Cada modo normal de vibração se acopla com as correlações magnéticas com sinal e magnitude distintos, e as mudanças nas frequências observadas em todos os modos é uma assinatura clara do mecanismo de acoplamento magnético no material, além de ser capaz de revelar a presença de correlações magnéticas de curto

alcance acima da temperatura crítica de ordenamento. O uso deste acoplamento como sonda microscópica do magnetismo em materiais tem sido usada mais intensamente após trabalhos iniciais realizados por nosso grupo (E. Granado A. G., 1999) e (E. Granado N. O., 2001).

Os sistemas físicos de interesse são aqueles pertencentes à classe das perovskitas. Nesse trabalho de mestrado foram estudados dois sistemas através da técnica de espectroscopia Raman. O primeiro sistema, uma perovskita dupla Sr_2CrReO_6 é um material meio-metálico que possui uma alta temperatura de ordenamento magnético $T_C \approx 600K$. Por ser um sistema spin-polarizado e ter T_C bem acima da temperatura ambiente, este material vem sendo extensivamente estudado devido as suas potencialidades como candidato a fazer parte do cenário da spintrônica. O segundo sistema trabalhado tem como estrutura base a perovskita hexagonal $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, que é um material dielétrico a temperatura ambiente, dopado de *La*. O sistema resultante, $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, foi proposto devido a sua potencialidade de ser um sistema multiferróico.

Esse trabalho de Mestrado foi essencialmente um trabalho experimental no qual se pretendeu inicialmente ambientar-se ao laboratório e com isso ganhar autonomia no processo de extração das medidas. Superada essa etapa foi possível realizar as medidas que compõem o núcleo dessa dissertação que está dividida em quatro capítulos e um apêndice que inclui um artigo científico de título: "Spin-Electron-Phonon Excitation in Re-based Half Metallic Double Perovskites" aceito para publicação na "Physical Review Letters". O artigo foi resultado de investigações no sistema Ba_2FeReO_6 realizado em um trabalho de Mestrado do nosso grupo por (A. F. L. Moreira, 2009), o trabalho de pós doutoramento de A. F. García-Flores, também do nosso grupo e da investigação no sistema Sr_2CrReO_6 que está descrita no presente trabalho de Mestrado.

No capítulo 1 é apresentada uma revisão histórica sobre o trabalho de C. V. Raman e as origens do efeito Raman. Em seguida é feita uma descrição quantitativa do efeito Raman com o objetivo de explicar o espectro resultante de um experimento de espalhamento Raman. Finalmente, é mostrado um esquema do aparato experimental utilizado em todas as medidas que serão discutidas nesse trabalho. No capítulo 2 é apresentado um estudo sobre a perovskita dupla Sr_2CrReO_6 no qual se apresenta suas principais propriedades. Em seguida é feito um comentário sobre a principal motivação que culminou na investigação da perovskita a base de Re. Na seção 2.3.3 são mostrados os espectros Raman em função da temperatura do fônon A_{1g} e finalmente é

feito uma discussão a respeito da anomalia observada na frequência de tal fônon. No capítulo 3 é feita uma introdução ao tema dos materiais multiferróicos e em seguida discutimos o sistema base desse capítulo, a perovskita $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Em seguida é realizada uma análise de grupo fator para estimar a quantidade de picos esperados para o espectro Raman da perovskita base. O espectro Raman da perovskita base é apresentado na seção 3.2.2. Após apresentamos uma série de espectros Raman para o sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ para $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4$ para duas temperaturas selecionadas (30K e 300K) e uma série de espectros Raman para cada fração x disponível em função da temperatura, num intervalo de 30K até 300K. Ocorre uma transição de fase estrutural no sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ devido à dopagem com La que independe do intervalo de temperatura estudado.

1. INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA RAMAN

Neste Capítulo apresentaremos um breve relato histórico da vida e carreira científica do físico indiano C. V. Raman (R. Singh, 2002). Mostraremos como ele argumentava as idéias sobre a natureza quântica da luz no experimento de Compton e como esse fato o levou a descobrir aquilo que ficou conhecido como efeito Raman. Também será descrita uma introdução teórica a respeito do espalhamento inelástico que leva o nome de efeito Raman. Por fim é feita uma descrição do aparato experimental utilizado nas medidas Raman descritas nesse trabalho.

1.1 REVISÃO HISTÓRICA

1.1.1 A VIDA E CARREIRA DE RAMAN

Prêmio Nobel de 1930 pelo que ficou conhecido como efeito Raman, Chandrasenkhar Venkata Raman (1888 – 1970) nasceu no sudoeste da Índia e estudou na antiga cidade de Madras, atual Chennai, lugar onde obteve seus títulos de “Bachelor of Arts” (B.A.) e “Master of Arts” nos anos de 1904 e 1907 respectivamente.



Figura 1.1 – Fotografia de C. V. Raman extraído de (R. Singh, 2002).

Devido seu talento para pesquisa o caminho natural, e fortemente incentivado por seus professores, era continuar seus estudos na Inglaterra. Contudo, após uma avaliação médica, Raman foi informado que morreria de tuberculose caso fosse para Europa.

Devido a esse fato, Raman permaneceu na Índia e passou em um exame para trabalhar no *Departamento Financeiro Indiano* como funcionário de banco em 1907 na cidade de Calcutá. Nesta mesma época de sua vida se tornou membro do “Indian Association for the Cultivation of Science” (IACS), uma associação que tinha como objetivo a pesquisa e que a partir de 1926 tornou-se a atual “Indian Journal of Physics”.

Em 1914 foi oferecida a Raman a cadeira de Professor Palit de Física da Universidade de Calcutá, posição que ele aceitou mediante a exigência de um aumento no salário que lhe foi oferecido, salário que seria metade do que ele ganhava como bancário, além disso, Raman exigiu que ele fosse nomeado Diretor Palit do Laboratório de Física e que uma certa quantia de rupias fosse colocada a sua disposição para que ele pudesse montar seu aparato experimental. Todas as exigências de Raman foram cumpridas exceto sua nomeação como Diretor Palit.

Após ter recebido seu maior prêmio, o Nobel, em 1930 Raman foi nomeado diretor do “Indian Institute of Science” (IIS) em 1933 na cidade de Bangalore, cargo que ocupou até sua demissão em 1937 após várias disputas com os membros do IIS, permanecendo na instituição como Professor até sua aposentadoria em 1948. Raman retirou-se da IIS e montou o seu próprio centro de pesquisa, conhecido atualmente como “Raman Research Institute” onde trabalhou até sua morte em 1970.

1.1.2 ORIGENS DO EFEITO RAMAN

Em 1923 Arthur H. Compton observou um deslocamento no comprimento de onda de raios x ao interagir com elétrons, esse espalhamento inelástico de fótons de raios-x ficou conhecido como Efeito Compton e demonstrou a necessidade de se adotar o novo paradigma que surgia até então, o quantum.

Raman era contrário à ideia de abandonar a teoria clássica do eletromagnetismo de Maxwell, tanto que em 1928 ele interpretou em um artigo o deslocamento Compton utilizando a teórica Clássica do Eletromagnetismo e também montou seu próprio equipamento para medir e estudar o efeito Compton (C. V. Raman, 1928). No entanto, deve-se salientar que Raman não era contrário a ideia da natureza quântica da luz, mas apenas contestava a tendência de colocar o experimento Compton como prova definitiva da natureza corpuscular da luz.

Foi o envolvimento de Raman nas questões inerentes ao experimento de Compton bem como sua habilidade como experimental que o levaram até a descoberta de um efeito parecido quando ele e Krishnan trabalhavam em um projeto análogo ao experimento de Compton, no entanto, utilizando luz visível. O efeito, previsto

teoricamente por A. Smekal consistia em assumir que a luz tinha uma natureza quântica e que o espalhamento de um feixe monocromático de luz deveria conter o comprimento de onda do feixe original bem como comprimentos de onda maiores e menores que o do feixe original.

Raman enviou dois artigos para a revista *Nature* em fevereiro e março de 1928 comunicando seu achado, porém apenas mostrou os espectros obtidos em um seminário na Índia alguns dias após ter enviado os artigos. O seminário ministrado naquela palestra acabou se tornando uma publicação da revista *Indian Journal of Physics* a qual Raman garantiu o envio para milhares de cientistas espalhados pelo mundo. Em pouco mais de um mês, os espectros de Raman foram reproduzido por um físico alemão, P. Pringsheim que foi o primeiro cientista a utilizar o termo Efeito Raman. Devido à relevância do efeito, C. V. Raman recebeu sua maior honraria que foi o prêmio Nobel em 1930.

1.1.3 A IMPORTÂNCIA DE SÉRGIO PEREIRA DA SILVA PORTO NA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Nascido em 19 de janeiro de 1926, Sérgio Porto se graduou em Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 1947. Recebeu seu Ph.D na Universidade de John Hopkins nos EUA pelo seu trabalho em moléculas de H e H₂O em 1954. Devido o seu interesse em espectroscopia Raman Sérgio Porto foi pioneiro em reconhecer e utilizar lasers como fonte de excitação na década de 60. Foi a partir desse momento na história que a espectroscopia Raman pode ser utilizada como uma poderosa técnica para investigar excitações elementares em sólidos e líquidos.

Em 1974, Sérgio Porto Fundou o Departamento de Eletrônica Quântica e particularmente o laboratório de espectroscopia Raman onde foram realizadas todas as medidas de espectroscopia dessa dissertação.

Além da sua dedicação à ciência Sérgio Porto também era apaixonado por futebol e ironicamente acabou falecendo durante uma partida de futebol na Sibéria em junho de 1979.

1.2 INTRODUÇÃO AO ESPALHAMENTO RAMAN

O efeito Raman ocorre em um experimento de espalhamento no qual se incide um laser de frequência ω_i sobre um material que por sua vez sintoniza frequências espalhadas $\omega_{Stokes} = \omega_i - \omega$ e $\omega_{anti-Stokes} = \omega_i + \omega$ além daquela incidente $\omega_{Rayleigh} = \omega_i$. O espectro Raman, portanto, consiste de um espalhamento Rayleigh, quando não há alteração entre a frequência incidente e espalhada, ou seja, quando ocorre um

espalhamento elástico e consiste de dois espalhamentos inelásticos, o espalhamento Stokes quando a frequência espalhada sofre um decréscimo de ω e o anti-Stokes quando ocorre um acréscimo de ω na frequência espalhada.

Antes de falarmos do espectro Raman e como entender a presença do espalhamento inelástico, devemos entender ao menos de maneira simplificada como o material modula a frequência do fóton incidente, que é espalhado com frequências diferentes da original. Podemos ganhar alguma proficiência no assunto recorrendo à teoria de espalhamento de partículas.

De acordo com a teoria Clássica do espalhamento o problema essencial é encontrar o ângulo de espalhamento dado o parâmetro de impacto de uma partícula incidente em relação ao seu centro espalhador. Assumindo que não há dependência azimutal no espalhamento, as partículas que incidem dentro de uma seção de choque diferencial $d\sigma$ serão espalhadas dentro de um correspondente ângulo sólido diferencial $d\Omega$, e a relação entre essas duas quantidades é a grandeza denominada *seção de choque diferencial* $D(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega}$. Em linhas gerais, a seção de choque total que é obtida integrando $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ em todos os ângulos sólidos é a área total do feixe incidente que é espalhada pelo alvo. A idéia clássica de seção de choque diferencial aplica-se para experimentos nos quais duas partículas de fato se tocam, por exemplo, duas bolas de bilhar, mas também se aplica a experimentos como o de um feixe de prótons sendo atirados contra um núcleo pesado e nesse caso não necessariamente precisam se tocar.

A seção de choque diferencial também é utilizada pela teoria quântica do espalhamento de partículas, no entanto sua definição envolve probabilidades. Nesse tipo de abordagem temos que uma frente de ondas planas atinge o alvo e a radiação resultante do espalhamento é descrita por ondas esféricas que se afastam do centro espalhador. A função de onda após o espalhamento para um ponto longe o suficiente do centro espalhador é $\psi(r, \theta) \propto f(\theta) \frac{e^{ikz}}{r}$, onde $f(\theta)$ é conhecida como *amplitude de espalhamento*, que fornece a probabilidade de espalhamento em uma determinada direção θ e também podemos relacionar esta quantidade a seção de choque diferencial $D(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$.

Através dessa pequena revisão sobre o espalhamento de partículas verificamos que nas visões clássica e quântica, a seção de choque diferencial é uma quantidade útil na descrição do problema de espalhamento e a seguir mostraremos que a partir de

uma seção de choque diferencial adicionado ao conceito de momento de dipolo oscilante é possível descrever o espalhamento Raman.

1.2.1 MOMENTO DE DIPOLO OSCILANTE E SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL DE ESPALHAMENTO

Se uma molécula possui um momento de dipolo $\mathbf{M}$ induzido por um campo elétrico oscilante $E_i e^{i\omega_i t}$, podemos relacionar estas quantidades através do *tensor polarizabilidade* α e da direção de polarização do campo elétrico incidente $\mathbf{e}_i$ da seguinte maneira:

$$\mathbf{M} = \alpha \cdot \mathbf{e}_i E_i e^{i\omega_i t} \quad \text{Eq. (1.1)}$$

Sabemos através da Eletrodinâmica Clássica que tal dipolo oscilante emite radiação na mesma frequência do campo elétrico incidente e a potência emitida por esse dipolo por unidade de ângulo sólido é mostrada na Eq.(1.2) (L. D. Landau, 1975), onde $\mathbf{e}_s$ é a direção da polarização do fóton espalhado:

$$\frac{dW_s}{d\Omega} = \frac{\omega_i^4}{(4\pi)^2 \epsilon_0 c^3} |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{M}|^2 \quad \text{Eq. (1.2)}$$

Substituindo Eq.(1.1) na Eq.(1.2) e após alguma manipulação (M. Cardona, 1982), obtemos a seguinte seção de choque diferencial:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega_i^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 c^4} |\mathbf{e}_s \cdot \alpha \cdot \mathbf{e}_i|^2 \quad \text{Eq. (1.3)}$$

Uma molécula pode vibrar de maneira extremamente complexa e de difícil visualização. No entanto, tal vibração complexa pode ser descrita através de superposições de movimentos mais simples chamados modos normais dados por $\eta e^{-i\omega t}$, onde η é a amplitude do modo e ω sua frequência. O fato é que esses modos normais podem alterar a configuração de cargas da molécula e, portanto, o tensor polarizabilidade α . Se α depende desses modos normais podemos fazer a seguinte expansão (M. Cardona, 1982):

$$\begin{aligned} \alpha(\omega_i, \eta) = & \alpha(\omega_i) + \frac{\partial \alpha}{\partial \eta} \eta e^{-i\omega t} + \frac{\partial \alpha}{\partial \eta^*} \eta^* e^{i\omega t} \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \eta^2} \eta^2 e^{-2i\omega t} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \eta^{*2}} \eta^{*2} e^{2i\omega t} \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \eta \partial \eta^*} (\eta \eta^* + \eta^* \eta) + \dots \end{aligned} \quad \text{Eq. (1.4)}$$

Substituindo os três primeiros termos da Eq.(1.4) na Eq.(1.1) ficaremos com:

$$\mathbf{M} = \alpha \cdot \mathbf{e}_i E_i e^{i\omega_i t} + \frac{\partial \alpha}{\partial \eta} \mathbf{e}_i \eta E_i e^{i(\omega_i - \omega)t} + \frac{\partial \alpha}{\partial \eta^*} \mathbf{e}_i \eta^* E_i e^{i(\omega_i + \omega)t} \quad \text{Eq. (1.5)}$$

A Eq.(1.5) mostra que o momento de dipolo oscila com ω_i e se $\frac{\partial \alpha}{\partial \eta} \neq 0$ (quando o modo é ativo em Raman), oscilará com $(\omega_i \pm \omega)$. De acordo com as Eqs.(1.2) e (1.3) o dipolo oscilante emitirá radiação nessas três frequências e isso mostra a origem de uma linha Rayleigh (ω_i), uma Stokes ($\omega_i - \omega$) e uma anti-Stokes ($\omega_i + \omega$) no espectro Raman.

Para ilustrar o que foi discutido acima, podemos pensar que a molécula possui estados vibracionais entre seu estado fundamental e o primeiro estado excitado como esquematizado na Figura 1.2 figura abaixo.

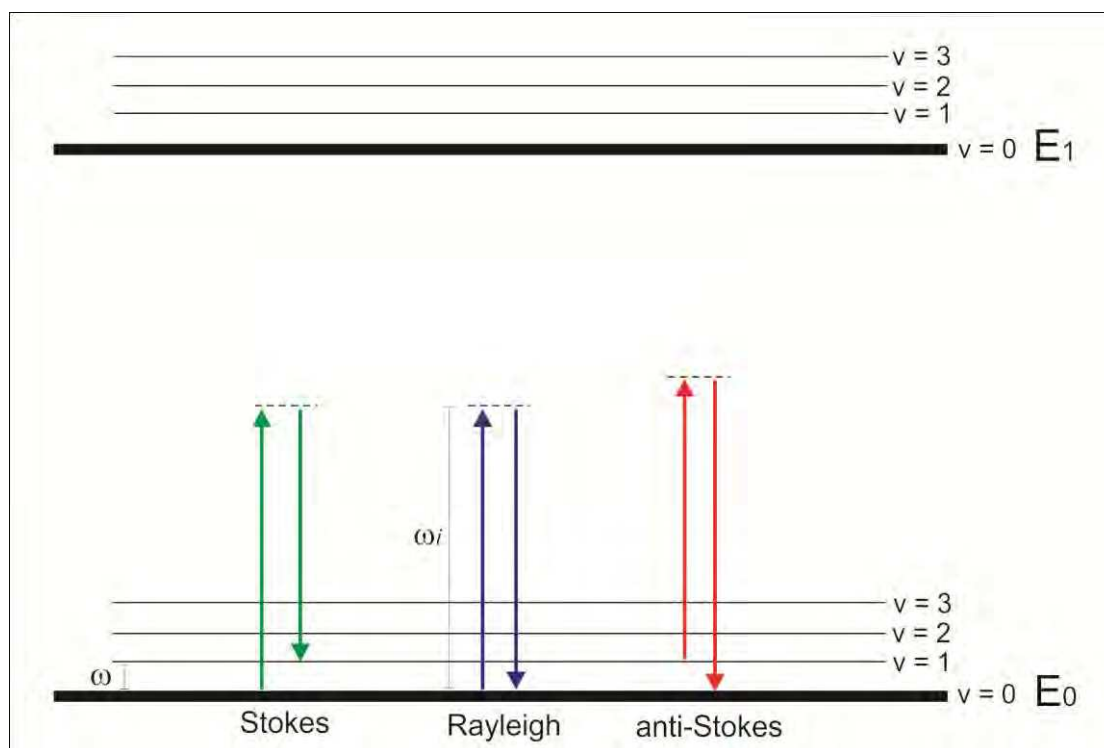


Figura 1.2 – Ilustração dos níveis de energia envolvidos no espalhamento Raman. Após absorver um fóton incidente ω_i um elétron parte do nível fundamental (Rayleigh e Stokes) ou de um nível de energia vibracional maior que $v = 0$ (anti-Stokes) até um estado virtual (indicado pelas linhas tracejadas entre E_0 e E_1). O elétron retorna a um nível vibracional maior que $v=0$ no caso Stokes emitindo um fóton de frequência menor que ω_i , e retorna para o nível fundamental nos casos Rayleigh e anti-Stokes, emitindo fótons de mesma frequência e frequência maior respectivamente. A figura foi adaptada de **(J. R. Ferraro, 1994)**.

Em espectroscopia Raman não ressonante, a linha de excitação ω_i é escolhida de maneira que sua energia não ultrapasse o primeiro estado excitado e a transição eletrônica será do estado fundamental ou de um estado próximo até um estado virtual ilustrado com linhas pontilhadas na Figura 1.2. Para o espalhamento Rayleigh, um elétron do nível E_0 absorve um fóton incidente ω_i e é promovido para o estado virtual,

em seguida o elétron retorna ao estado fundamental emitindo um fóton ω_i . No espalhamento Stokes, após absorção de um fóton ω_i , o elétron também é promovido do estado fundamental E_0 ao estado virtual, no entanto ele decai para um estado vibracional acima do estado fundamental de frequência ω , o fóton emitido terá uma frequência $\omega_i - \omega$ e haverá a criação de um fônon de frequência ω . Já no espalhamento anti-Stokes, a molécula já se encontra em um estado vibracional acima do estado fundamental de frequência ω e após a absorção de um fóton de frequência ω_i o elétron é promovido para um estado virtual e em seguida decai para o estado fundamental da molécula emitindo um fóton de frequência $\omega_i + \omega$. Um exemplo de espectro Raman, com as linhas Rayleigh, Stokes e anti-Stokes e apresentado na Figura 1.3.

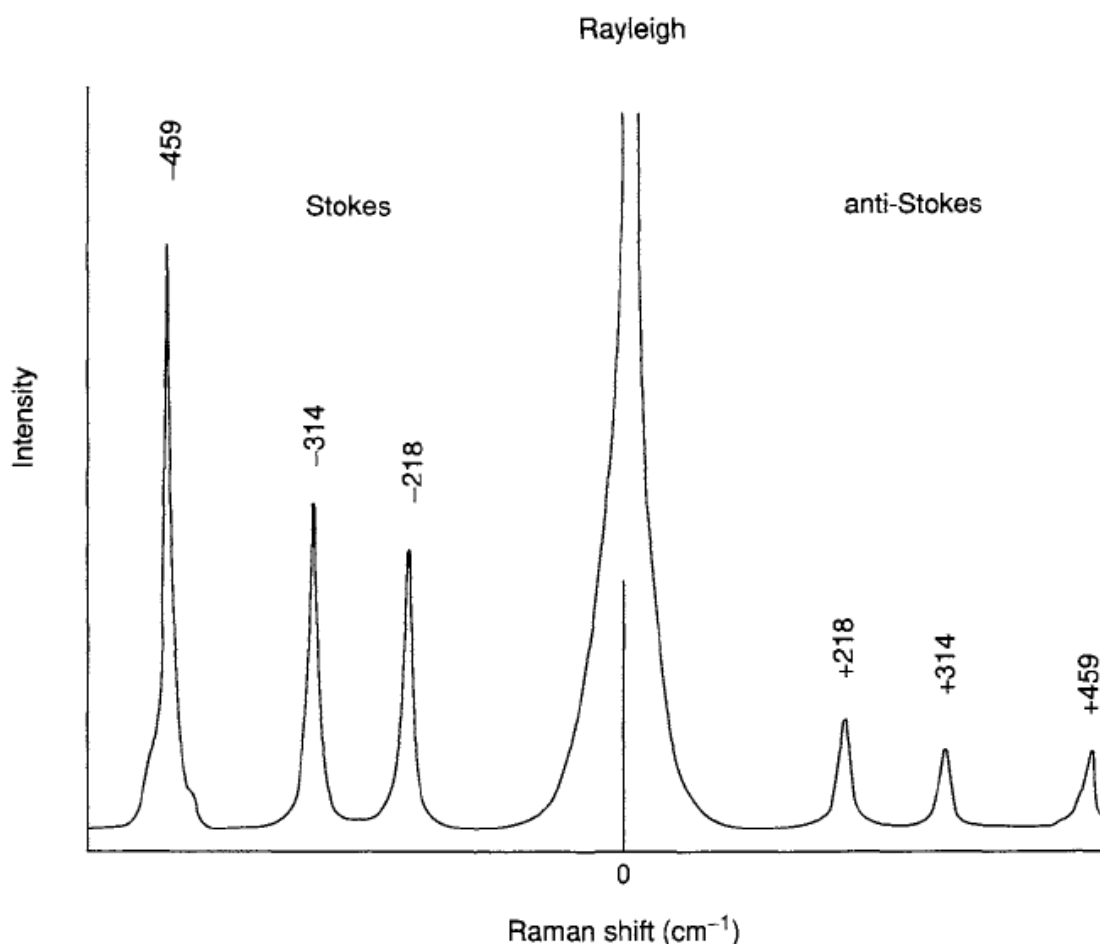


Figura 1.3 – Espectro Raman de CCl_4 com a linha de excitação de 488.0 nm, figura extraída de (J. R. Ferraro, 1994).

Discutimos até agora o espalhamento Raman através de uma molécula e as origens das linhas Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. Contudo, como observado no espectro apresentado na Figura 1.3, a intensidade da linha Stokes é maior que da anti-

Stokes e isso não é explicado pelo momento de dipolo induzido pelo campo. Para N partículas ou células unitárias como num cristal podemos escrever uma função susceptibilidade definida como o momento de dipolo por unidade de volume por unidade de campo, da seguinte maneira:

$$\varepsilon_0 \chi(\mathbf{r}) = \sum_{R_j}^N \alpha(\mathbf{R}_j) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad \text{Eq. (1.6)}$$

Semelhantemente ao discutido em (M. Cardona, 1982) podemos escrever a seguinte seção de choque, utilizando as Eqs. (1.6) e (1.3):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\omega^4 V^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 c^4} |\hat{e}_s \cdot \chi \cdot \hat{e}_i|^2 \quad \text{Eq. (1.7)}$$

Fazendo uma expansão de χ em η semelhante à feita na Eq. (1.4) e após alguns passos matemáticos que também podem ser encontrados em (M. Cardona, 1982), podemos escrever as seguintes seções de choque:

$$\frac{d\sigma_S}{d\Omega} = \frac{\omega^4 V}{(4\pi\varepsilon_0)^2 c^4} \left| \hat{e}_s \cdot \frac{\partial \chi'}{\partial \eta} \cdot \hat{e}_i \right|^2 (n+1) \frac{\hbar}{2\omega_V} \quad (\text{Stokes}) \quad \text{Eq. (1.8a)}$$

$$\frac{d\sigma_{as}}{d\Omega} = \frac{\omega^4 V}{(4\pi\varepsilon_0)^2 c^4} \left| \hat{e}_s \cdot \frac{\partial \chi'}{\partial \eta} \cdot \hat{e}_i \right|^2 (n) \frac{\hbar}{2\omega_V} \quad (\text{anti-Stokes}) \quad \text{Eq. (1.8b)}$$

Onde, $n = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$ é o fator estatístico de Bose-Einstein e tal fator é tão relevante quanto mais próximo o estado está do nível fundamental. Como mostra a Figura 1.2, a linha Stokes tem sua origem no estado fundamental diferentemente da linha anti-Stokes que se inicia em um estado vibracional acima do fundamental. Portanto, como a intensidade do espectro é proporcional à seção de choque diferencial, devido à maior densidade populacional do estado fundamental a intensidade da linha Stokes será maior que a da linha anti-Stokes. É comum em espectroscopia Raman apresentar apenas o lado Stokes do espectro devido ao fato de os dois espalhamentos, Stokes e anti-Stokes, fornecerem a mesma informação espectral. Vale mencionar que a razão das intensidades Stokes/anti-Stokes de uma excitação pode fornecer uma medida da temperatura da amostra, o que pode ser útil quando se pretende estimar o efeito de aquecimento local da superfície da amostra pela fonte de luz.

Apenas por completeza, podemos adicionar mais um ingrediente na seção de choque da Eq. (1.8a), uma função Δ de alguma forma de linha (geralmente Lorentziana) que leve em conta o alargamento de um pico centrado em ω_R :

$$\frac{\partial^2 \sigma_S}{d\Omega d\omega_R} = \frac{\omega^4 V}{(4\pi\varepsilon_0)^2 c^4} \left| \hat{e}_s \cdot \frac{\partial \chi'}{\partial \eta} \cdot \hat{e}_i \right|^2 \Delta(\omega - \omega_R) (n+1) \frac{\hbar}{2\omega_V} \quad \text{Eq. (1.9)}$$

Devemos comentar que a seção de choque diferencial apresentada na Eq. (1.9) permite que outras excitações elementares além dos fônons possam ter participação

no espalhamento Raman. Dessa forma, qualquer excitação elementar cuja amplitude η altere apropriadamente a função susceptibilidade χ' causará o espalhamento inelástico necessário para a observação do efeito Raman. Dois exemplos de tais excitações elementares são os mágnons e os pares de Cooper. Para obter uma regra de seleção para o espalhamento da luz em cristais baseada na seção de choque de espalhamento diferencial, sem se preocupar com intensidades absolutas, podemos recorrer ao auxílio do tensor Raman $\mathbf{R}$ que é uma quantidade proporcional à $\frac{\partial \chi'}{\partial \eta}$. Os tensores Raman são obtidos a partir das representações irredutíveis dos 32 grupos pontuais e podem ser encontrados no Apêndice A adaptado de (W. Hayes, 1978).

Dessa forma, a seção de choque diferencial de espalhamento será proporcional ao tensor Raman como se segue:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_i|^2 \quad \text{Eq. (1.10)}$$

Um modo Raman ativo de um cristal será permitido pela regra de seleção acima se $\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_i \neq 0$, e esse fato dependerá da escolha das direções das polarizações incidente ($\mathbf{e}_i$) e espalhada ($\mathbf{e}_s$) em relação aos eixos cristalinos da amostra. Para exemplificar podemos utilizar os tensores Raman para um cristal que tenha simetria $I4/mmm$:

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; B_{1g} = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; B_{2g} = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; E_g = \begin{pmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{pmatrix}; E_g = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & g & 0 \end{pmatrix} \quad \text{Eq. (1.11)}$$

Considerando um exemplo em que os fótons incidem com polarização paralela ao eixo-a ($\mathbf{e}_x$) e apenas os fótons espalhados com polarizações paralelas ao eixo-b ($\mathbf{e}_y$) são selecionados para análise no espectrômetro. Com essas informações podemos fazer os seguintes cálculos:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_y \cdot A_{1g} \cdot \mathbf{e}_x &= (0 \ 1 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \\ \mathbf{e}_y \cdot B_{1g} \cdot \mathbf{e}_x &= (0 \ 1 \ 0) \cdot \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0 \\ \mathbf{e}_y \cdot B_{2g} \cdot \mathbf{e}_x &= e \\ \mathbf{e}_y \cdot E_g \cdot \mathbf{e}_x &= 0 \end{aligned} \quad \text{Eq. (1.12)}$$

Como observado na Eq. (1.12), para a escolha das polarizações incidente e espalhada estando no plano-ab, apenas o modo B_{2g} será visualizado no espectro Raman.

1.3 APARATO EXPERIMENTAL

Os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho de mestrado estão instalados no Laboratório Raman do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) localizado no Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) - UNICAMP. A Figura 1.4 mostra um esquema da montagem do aparato experimental utilizado em todas as medidas desse trabalho.

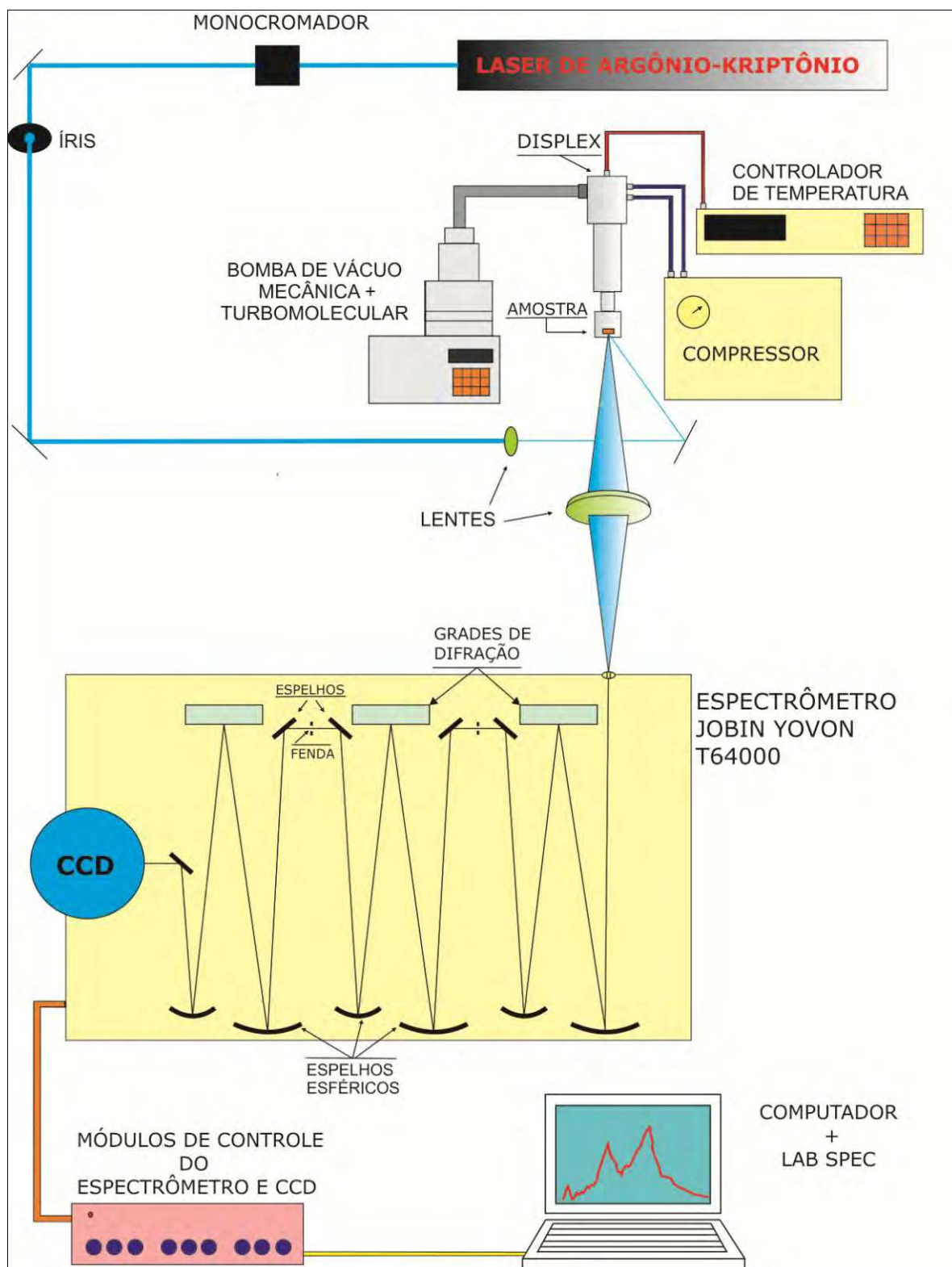


Figura 1.4 – Esquema da montagem do aparato experimental utilizado em todas as medidas de espectroscopia Raman desse trabalho de Mestrado.

Foi utilizado um *LASER* de argônio-kriptônio como fonte de excitação da amostra sintonizado na linha 488.0 nm em todas as medidas, embora outras linhas de excitação possam ser sintonizadas. O feixe de luz passa por um monocromador onde linhas de plasma e outros comprimentos de onda são filtrados, e em seguida um jogo de espelhos conduz o feixe do laser, que passa por uma íris para mais um estágio de filtragem, até uma lente convergente que focaliza o feixe, com a ajuda de mais um espelho, em foco de aproximadamente $100\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro na amostra dentro de um criostato de ciclo fechado de He (Displex), que é evacuado por uma bomba de vácuo mecânica acoplada a uma bomba de vácuo turbomolecular. O feixe espalhado pela amostra é coletado por uma lente convergente que leva o feixe até o espectrômetro Jobin Yvon T64000 que foi preparado para trabalhar no modo triplo subtrativo com grades de difração de 1800 ranhuras/mm . As duas primeiras grades têm a função de extrair o feixe proveniente do espalhamento elástico de modo que a terceira grade fique encarregada de abrir o feixe do espalhamento inelástico resultante em uma matriz de capacitores conhecida por *charged-coupled-device* (CCD) que é refrigerado com nitrogênio líquido. O sinal é levado do CCD até módulo que por sua vez entrega um sinal amplificado a um computador no qual o software LabSpec processará um espectro Raman. Nas medidas com variação de temperatura foi utilizado um controlador de temperatura Lake Shore Model DRC-93CA equipado com um termopar do tipo E com os terminais, cobre/níquel (-) e cromo/níquel (+), conhecido como *constantan/Chromel*.

2. ESTUDO DA PEROVSKITA DUPLA Sr_2CrReO_6

Nesse capítulo apresentamos um estudo experimental sobre a perovskita dupla Sr_2CrReO_6 . Na seção 2.1 é feita uma descrição das propriedades estruturais e como esse ambiente propicia um ordenamento magnético de longo alcance na perovskita dupla e também apresentamos os modos normais de vibração permitidos pela simetria do grupo espacial da amostra. Na seção 2.2 resumimos qual foi a motivação para a realização desse estudo. Na seção 2.3 apresentamos uma caracterização estrutural através de medidas de difração de raios-X e uma caracterização magnética por um utilizando um “Vibrational Sample Magnetometer” (VSM). Além disso, apresentamos os espectros Raman do sistema. Na seção 2.4 fazemos uma discussão acerca de uma nova excitação coletiva observada. Por fim, na seção 2.5 é feita uma conclusão de todo o estudo sobre a perovskita dupla Sr_2CrReO_6 que foi realizado nesse trabalho de mestrado.

2.1 FUNDAMENTOS

As perovskitas duplas com fórmula estrutural $A_2MM'O_6$ contendo átomos do tipo ($A = \text{Terra Rara ou alcalino terroso}$) e ($M, M' = \text{Metais de transição}$) são formados por dois tipos de octaedros de oxigênios. Um octaedro possui um átomo M o seu centro enquanto o outro possui um átomo M' no seu centro. Cada octaedro de oxigênio, juntamente com seu átomo central M , se liga a outros seis octaedros com átomo central M' . Finalmente, os interstícios resultantes desse tipo de estrutura, são preenchidos pelos átomos A , que servem como reservatório de carga para os octaedros. A estrutura perovskita dupla mais simples do ponto de vista estrutural é a cúbica de grupo espacial $Fm\bar{3}m$, como $Ba_2MM'O_6$, com $MM' = (Fe, Re); (Fe, Mo)$, no entanto, distorções em relação a estrutura cúbica podem ocorrer devido a pressões estéricas e variação de temperatura. Assim podem ser observadas estruturas perovskitas duplas tetragonais de grupo espacial $I4/m$, como $Sr_2MM'O_6$, com $MM' = (Cr, Re); (Fe, Re)$, e monoclinicas de grupo espacial $P2_1/n$, como $Ca_2MM'O_6$, com $MM' = (Cr, Re); (Fe, Re)$. Em comum esses materiais apresentam altas temperaturas de transição magnética, e têm sido amplamente estudados devido ao fato de que seus elétrons de condução possuem um único canal de spin resultado de um estado fundamental meio-metálico ferrimagnético o que faz desses materiais candidatos à construção de dispositivos spintrônicos.

Dentre esses materiais a perovskita dupla que apresenta maior temperatura de transição magnética é o Sr_2CrReO_6 . É um material paramagnético e sua estrutura

cristalina é cúbica ($Fm\bar{3}m$) acima de $T_c = 600\text{ K}$, temperatura em que o material sofre uma transição ferrimagnética. Esse material também apresenta uma transição estrutural para a fase tetragonal ($I4/m$) abaixo $T_s = 260\text{ K}$. A Figura 2.1 mostra um esquema ideal da perovskita dupla Sr_2CrReO_6 na sua fase cúbica.

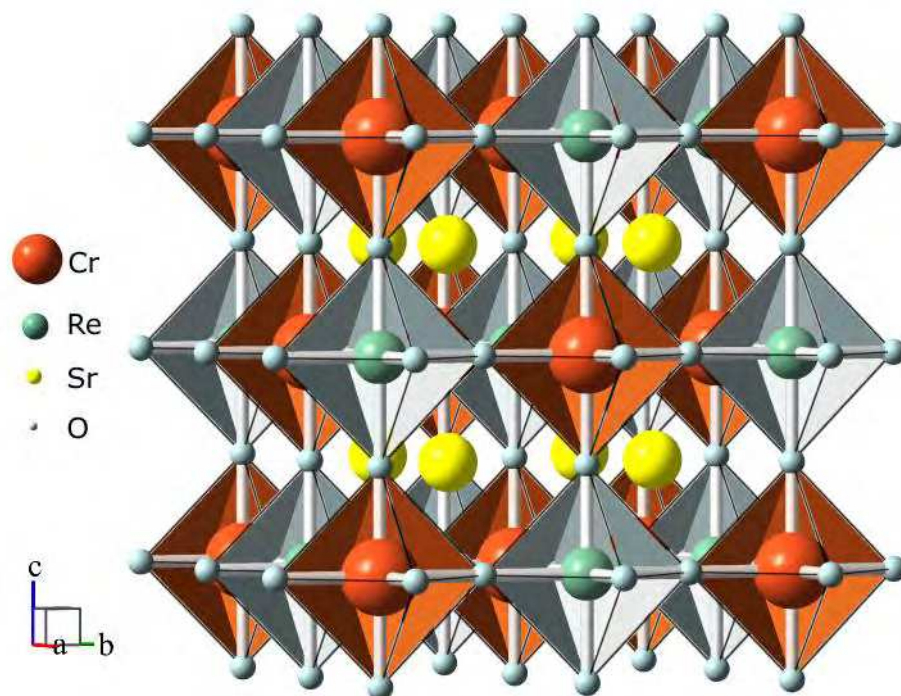


Figura 2.1 - Estrutura Cristalina ideal da perovskita dupla Sr_2CrReO_6 na fase cúbica.

O acoplamento ferrimagnético na perovskita dupla Sr_2CrReO_6 é favorecido pelo mecanismo de dupla-troca no qual é necessário que íons de transição estejam em uma configuração de valência mista Cr^{3+}/Cr^{2+} e Re^{5+}/Re^{6+} . Nessa imagem iônica ocorrerá a hibridização dos orbitais $3d$ do Cr e $5d$ do Re ligados por um orbital $2p$ do oxigênio. O campo cristalino propiciado pelo ambiente octaédrico da perovskita quebra a degenerescência do orbital d em dois níveis um nível fundamental (triplete) t_{2g} , cujos lóbulos da nuvem eletrônica estão localizados entre os eixos cristalinos e um estado excitado (dubleto) e_g , no qual os lóbulos se alinham aos eixos coordenados. Além do campo cristalino, interações intra-atômicas de troca de Hund também dividem um estado em um canal de spin $\uparrow$ e um canal de spin $\downarrow$ (S. Blundell, 2001). Com essa duas idéias podemos entender o caráter meio metálico e o ferrimagnetismo observado na perovskita dupla Sr_2CrReO_6 através de um diagrama de níveis de energia, apresentado na Figura 2.2 extraído de (D. Serrate, 2007).

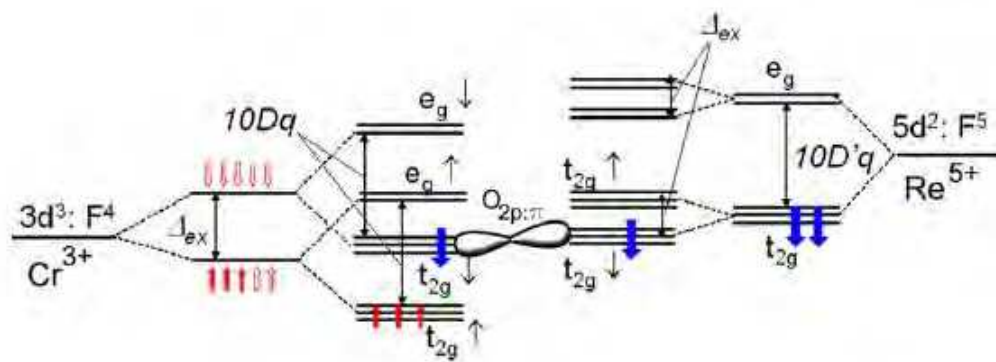


Figura 2.2 – Níveis de energia calculados para o sistema $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ no qual o nível de Fermi é descrito por um orbital híbrido $3d^3-2p-5d^2$. Os orbitais t_{2g} “spin-down” se acoplam através de um orbital $2p$ o que permite a passagem de um elétron “spin-down” de um sítio para o outro através de um processo de dupla troca.

A interação intra-atômica no sítio do íon Cr^{3+} , o qual apresenta três spins $\uparrow$, é maior que no sítio do íon Re^{5+} , que aloca dois spins $\downarrow$. Isso faz com que a separação de níveis Δ_{ex} , seja maior no orbital $3d^3$ que no orbital $5d^2$. A magnitude de separação dos níveis t_{2g} e e_g , devido ao campo cristalino, é semelhante em ambos os íons de transição. Nessa configuração, os canais $(t_{2g} \downarrow; \text{Cr}^{3+})$ e $(t_{2g} \downarrow; \text{Re}^{5+})$ praticamente se alinham, permitindo a passagem (hopping) de um elétron $t_{2g} \downarrow$, do íon de Re para o íon de Cr através de um orbital $2p_\pi$ do oxigênio e esse mecanismo propicia um ordenamento ferrimagnético devido a uma interação de dupla-troca com estados de valência mista $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ e $\text{Re}^{5+}/\text{Re}^{6+}$.

Até aqui foi apresentado a estrutura cristalina na perovskita $\text{Sr}_2\text{ReCrO}_6$ e como seu ambiente propicia o surgimento de um ordenamento magnético de longo alcance. Através da espectroscopia Raman é possível obter mais informações a respeito do material investigando os modos Raman-ativos de vibração permitidos pela simetria grupo espacial. Na fase cúbica ($Fm\bar{3}m$), a perovskita em questão apresenta quatro modos Raman-ativos, $A_{1g} + E_g + 2T_{2g}$. A Figura 2.3 mostra os três modos de vibrações relacionados com os deslocamentos dos íons O^{2-} . O modo T_{2g} ausente é relacionado com os deslocamentos dos íons de Sr .

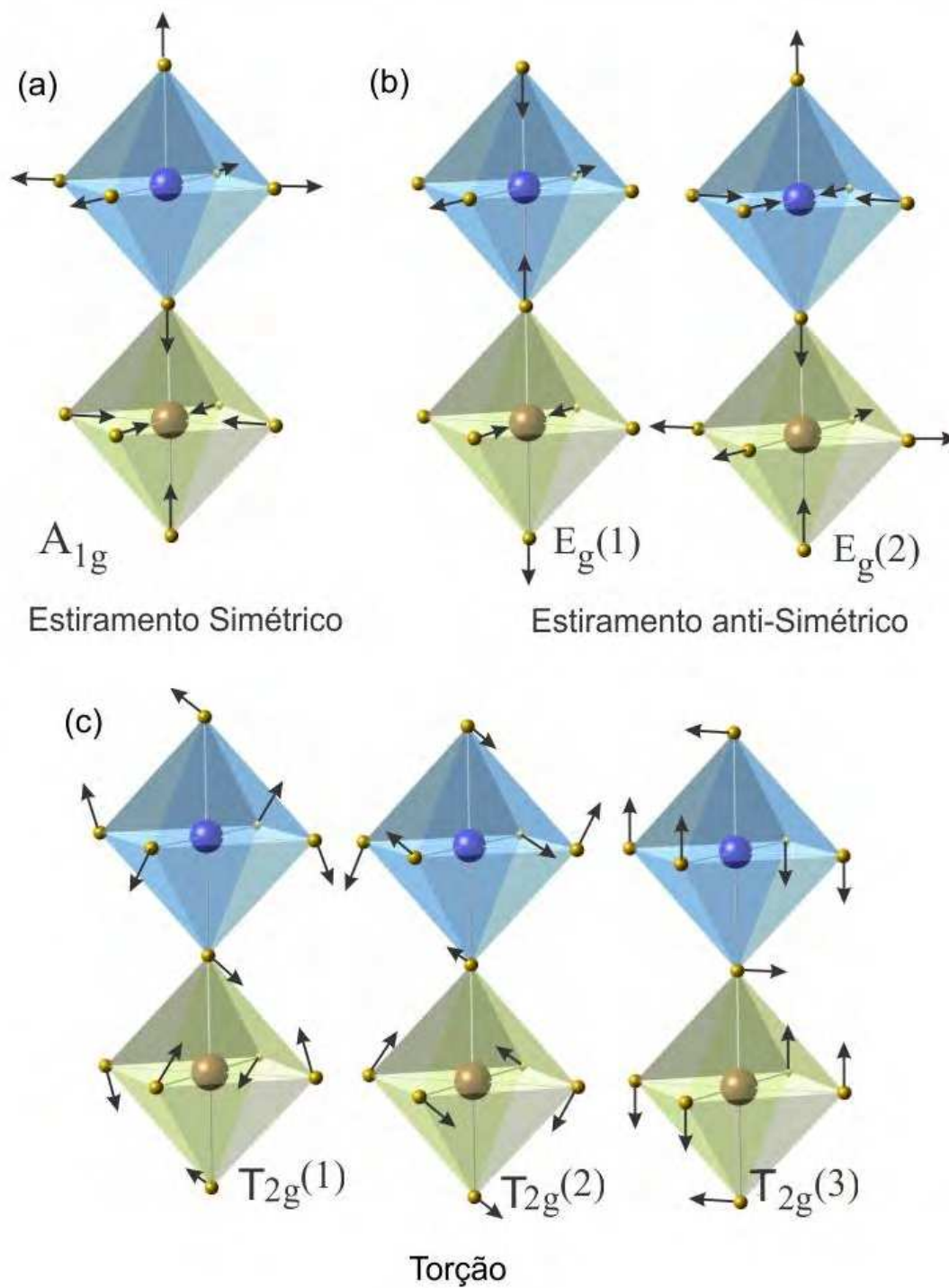


Figura 2.3 – Três modos vibracionais permitidos para a simetria cúbica $Fm\bar{3}m$ nas perovskitas Sr_2CrReO_6 e Ba_2FeReO_6 . (a) Modo de estiramento simétrico (b) modo de estiramento anti-simétrico e (c) modo de torção.

De posse dessas informações podemos dar início ao estudo da perovskita dupla Sr_2CrReO_6 utilizando como sonda a espectroscopia Raman. O ordenamento magnético

apresentado na Figura 2.2 pode ter forte correlação com os fônons permitidos pela simetria do cristal e esse fato é sempre uma motivação inicial quando se estuda o espectro Raman dessas perovskitas duplas.

2.2 MOTIVAÇÃO

Em 2009, o Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) realizou medidas de espectroscopia Raman e difração de raios-X com luz síncroton no sistema Ba_2FeReO_6 (A. F. L. Moreira, 2009). As medidas de espectroscopia Raman nesse sistema prosseguiram durante o trabalho de pós-doutoramento de A. F. García-Flores 2010-2011. A perovskita dupla Ba_2FeReO_6 é um sistema cúbico-paramagnético acima de 305 K. Em torno dessa temperatura, ocorre no sistema uma transição estrutural e uma transição magnética e o material passa de cúbico($Fm\bar{3}m$)-paramagnético para tetragonal ($I4/m$)-ferrimagnético. A análise dos espectros Raman do sistema estudado, em função da temperatura, revelou que o pico em torno de 600 cm^{-1} teve sua posição deslocada de aproximadamente 20 cm^{-1} entre 25 K e a temperatura ambiente. Como as transições, magnética e estrutural, ocorrem em um mesmo intervalo de temperatura não se pode concluir se tal anomalia era de origem magnética ou devida à distorção na rede. Contudo, duas hipóteses foram lançadas a fim de explicar o fenômeno, a primeira relacionada a um acoplamento *spin-fônon gigante*, já que o desvio relacionado a esse acoplamento mencionados na literatura não passam de 6 cm^{-1} . A segunda hipótese seria adicionar os momentos, orbital e de spin, do elétron no mecanismo físico responsável pela anomalia através de um novo acoplamento *spin-elétron-fônon*. Uma maneira de resolver a ambigüidade relacionada à proximidade das temperaturas das transições, magnética e estrutural, seria estudar uma perovskita dupla pertencente à mesma família do Ba_2FeReO_6 cujas tais temperaturas sejam diferentes o suficiente para que possamos correlacionar a anomalia com uma dessas duas transições marcantes. E é nesse contexto que se decidiu estudar nesse trabalho de mestrado a perovskita dupla Sr_2CrReO_6 a qual possui temperaturas de transição, magnética e estrutural, respectivamente com os seguintes valores: $T_C \sim 600\text{ K}$ e $T_S \sim 260\text{ K}$ (J. M. De Teresa, 2005).

2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM Sr_2CrReO_6

As amostras de Sr_2CrReO_6 foram crescidas pelo Prof. M. T. D. Orlando, do Departamento de Física (DFIS) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) partindo de uma mistura de pós de SrO , Cr_2O_3 , ReO_2 and ReO_3 na proporção 2 : 0.5 :

0.4 : 0.6 que foi moída e pastilhada em atmosfera de Ar. A mistura foi envolta por folha de ouro e selada em um tubo de quartzo evacuado. A amostra resultante foi sinterizada por um total de 154 h a 1030 °C com duas moagens intermediárias.

A Figura 2.4 apresenta o difratograma da perovskita dupla Sr_2CrReO_6 . As medidas de difração de raios-X e sua análise foram realizadas na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por Hirotoishi Terashita e Eduardo Granado. O comprimento de onda utilizado foi 1.2390 Å. Foi feito um refinamento dos dos parâmetros estruturais utilizando o grupo espacial $Fm\bar{3}m$ através do *Método de Rietveld* utilizando o programa GSAS. O parâmetro de rede refinado foi Angstroms $a = 7.8172$ Å. Foi obtida boa concordância com os dados experimentais.

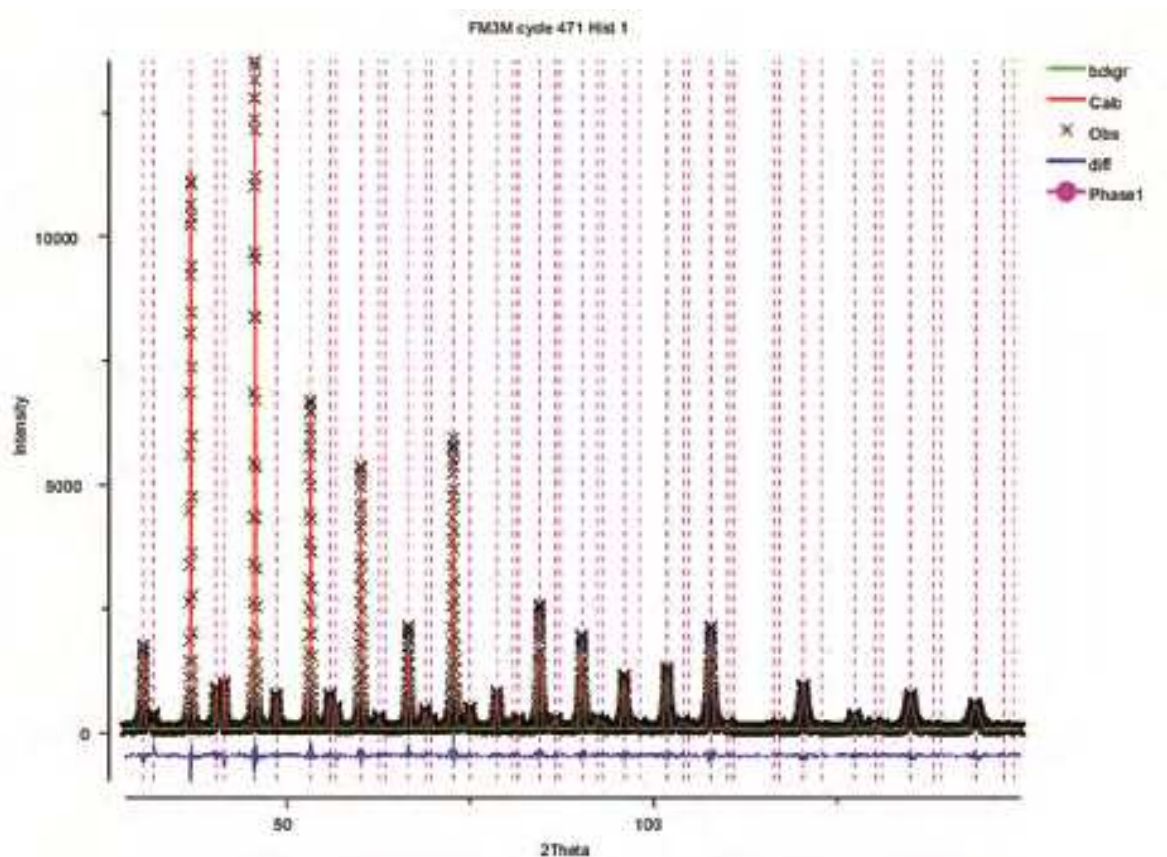


Figura 2.4 – Difratograma da perovskita dupla Sr_2CrReO_6 . A linha vermelha é o ajuste calculado a partir dos dados experimentais marcados com (x), a linha azul que está abaixo de (x) é a diferença entre o refinamento e os dados experimentais.

Para caracterizar o comportamento da magnetização da perovskita Sr_2CrReO_6 em função da temperatura entre 300 K e 730 K e em função do campo magnético em temperatura ambiente foi utilizado um LakeShore Vibrating Sample Magnetometer (VSM). O princípio de funcionamento desse equipamento é baseado na Lei de Faraday, que estabelece que a variação no fluxo magnético através de uma bobina causará a

indução de uma força eletromotriz nesta bobina. A amostra é fixada em uma das extremidades de um tubo de quartzo. A outra extremidade é fixada em um oscilador. O tubo é colocado entre os polos de um eletroímã que gera um campo magnético uniforme perpendicular ao eixo do cilindro a fim de magnetizar a amostra. O tubo vibra na direção do seu eixo causando variação do fluxo magnético em uma bobina estática.

O resultado da medida de magnetização em função da temperatura da perovskita dupla Sr_2CrReO_6 pode ser visto na Figura 2.5.

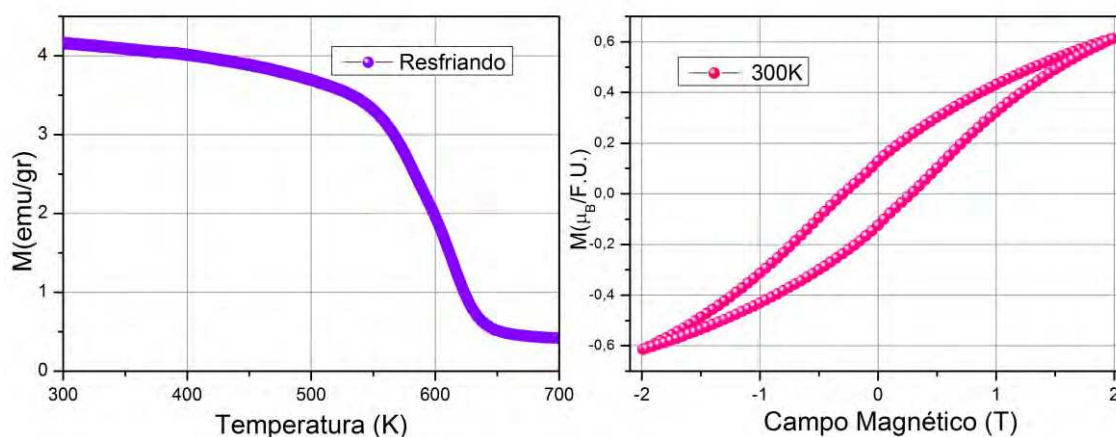


Figura 2.5 – Magnetização de uma amostra de $(12,00 \pm 0,01)mg$ da perovskita dupla Sr_2CrReO_6 (a) em função da temperatura (b) em função do campo magnético.

A Figura 2.5.a mostra que ocorre um ordenamento magnético de longo alcance na perovskita dupla Sr_2CrReO_6 em torno da temperatura de Curie $T_C \approx 600 K$ e a Figura 2.5.b mostra uma magnetização espontânea que é característica em materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, esses comportamentos podem ser comparados com os da Figura 2.6 extraída de (J. M. Michaelik, 2008).

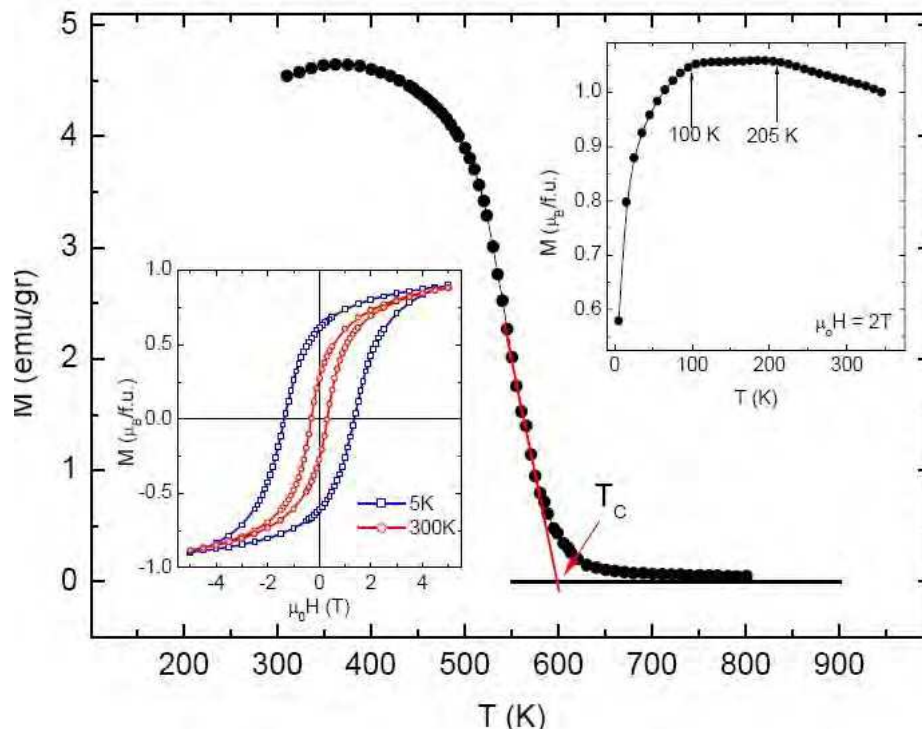


Figura 2.6 – Magnetização em função da Temperatura em função do campo magnético, figura extraída de (J. M. Michaelik, 2008).

2.3.1 RESULTADOS PRELIMINARES

Para uma verificação inicial da amostra através de espectroscopia Raman, foram feitas de maneira sistemática medidas em diferentes pontos de uma superfície fresca¹ em temperatura ambiente e também a 30K. Desse modo é possível observar a dependência do espectro em relação ao ponto da superfície da amostra e nos revela se a amostra apresenta homogeneidade adequada para o estudo através de espectroscopia Raman. Além disso, é possível verificar alteração no espectro dos fônons ou no espectro eletrônico, induzida pela variação da temperatura e deste modo esse estudo inicial serve como motivação para decidir qual o plano de medidas a serem realizadas num estudo mais detalhado. O estudo inicial realizado sobre a perovskita dupla Sr_2CrReO_6 (Figura 2.7), no qual foram utilizadas duas amostras, previamente quebradas cujos espectros foram obtidos em uma superfície fresca da amostra em posições diferentes, mostra que de maneira geral os espectros apresentam dependência com a posição da superfície. Contudo, o pico em torno de 600 cm^{-1} , que é relacionado ao modo de estiramento simétrico A_{1g} (Figura 2.3) dos octaedros ReO_6 e CrO_6 , aparece consistentemente em todos os espectros com alguma diferença de

¹ Superfície fresca seria aquela que foi obtida a partir da quebra de uma amostra.

intensidade e como indicado pelas setas na Figura 2.7. Além disso, esse pico mostra uma variação da posição central do pico entre 30K e a temperatura ambiente.

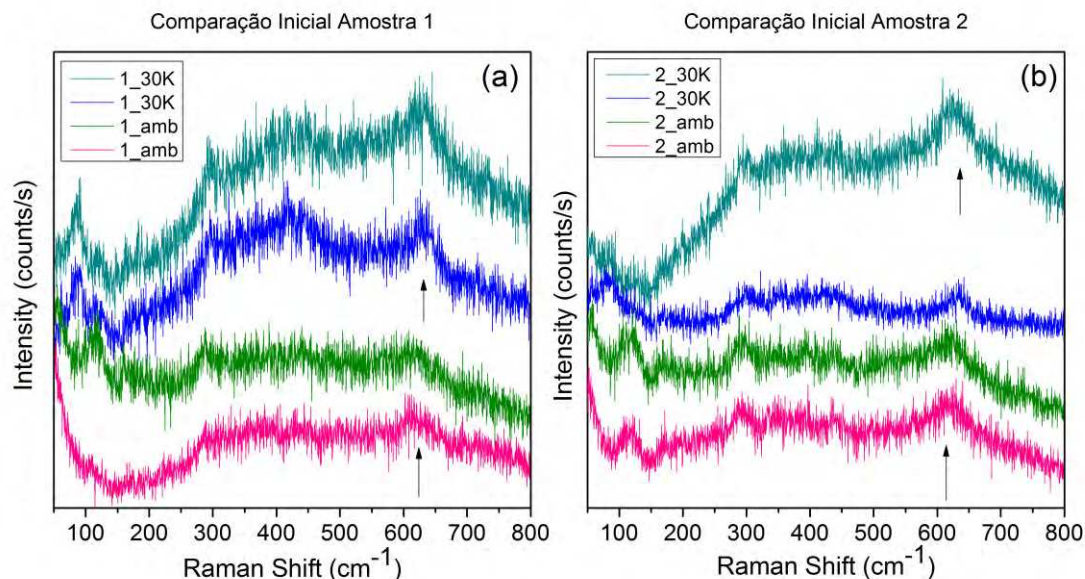


Figura 2.7 – Verificação inicial por espectroscopia Raman da amostra $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ para duas amostras em duas temperaturas selecionadas. (a) Espectros Raman da amostra 1 em 30K e em temperatura ambiente (b) Espectros da amostra 2 em 30K e em temperatura ambiente. Espectros obtidos com 2x10min de tempo de integração.

2.3.2 TRATAMENTO TÉRMICO (ANNELING)

Os espectros Raman apresentados na Figura 2.7 não são adequados para um estudo detalhado de todos os modos de vibração permitidos pela simetria do cristal, pois os mesmos não são observados com intensidades reprodutíveis. No entanto, a presença do pico em torno de 600 cm^{-1} , nos permite investigar sua dependência com a temperatura e assim verificar se o modo apresenta a anomalia observada em $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ e se tal anomalia em $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ pode ser correlacionada a uma transição estrutural ou a um ordenamento magnético, para enfim discutir a respeito do mecanismo físico responsável pelo deslocamento anômalo na frequência.

Cerâmicas tais como as citadas até aqui possuem a peculiaridade de liberar moléculas de água ou outras impurezas previamente adsorvidas quando são aquecidas a algumas centenas de kelvins acima da temperatura ambiente o que pode ser prejudicial para a aquisição de dados já que as amostras são alocadas no dedo frio de um criostato o qual possui uma janela de quartzo que permite o acesso do laser. As

impurezas que são “evaporadas” da amostra acabam sujando a janela prejudicando definitivamente as medidas. Uma maneira de evitar tal problema é fazer um tratamento térmico (annealing) pelo qual a amostra deve ficar por um determinado tempo² numa temperatura igual à maior temperatura a ser utilizada no criostato.

A Figura 2.8 apresenta os espectros Raman comparando as medidas realizadas em temperatura ambiente em ambiente de vácuo no criostato de ciclo fechado de He antes e depois do tratamento térmico. A Figura 2.8.a mostra os espectros Raman extraídos de duas amostras (am1 e am2) em uma superfície fresca. Já a Figura 2.8.b mostra os espectros Raman das mesmas amostras após passarem por um tratamento térmico (annealing) por isso são denominadas (am*1 e am*2). Para am*1, os espectros foram obtidos em uma mesma superfície que havia sido medida em am1. Já a amostra am*2 passou por mais um processo de quebra e os espectros foram obtidos de uma nova superfície fresca.

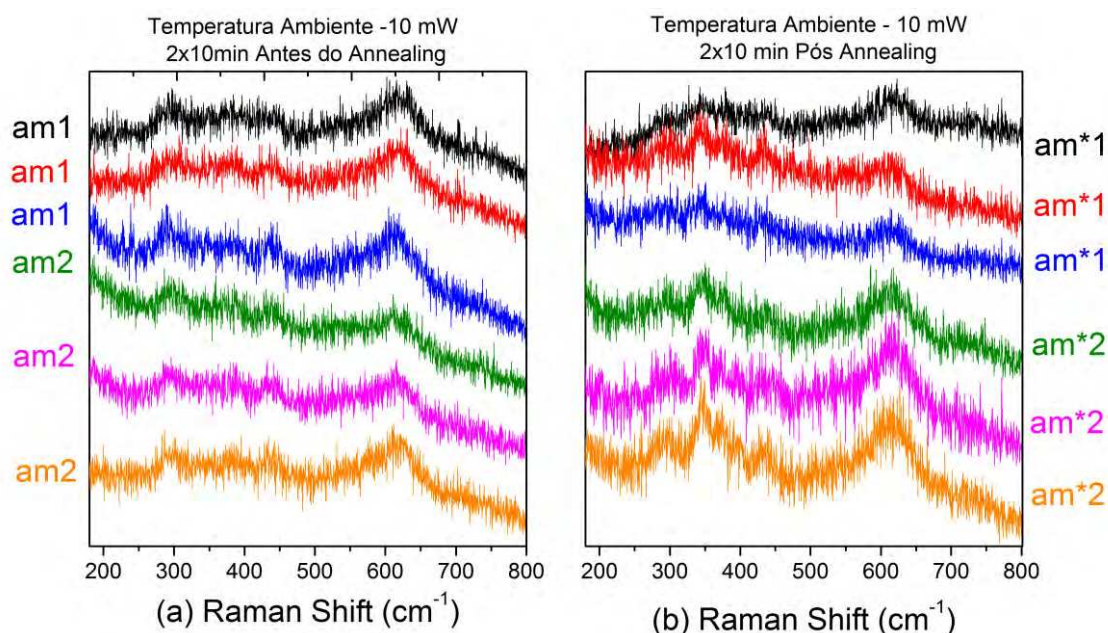


Figura 2.8 - Espectros Raman em temperatura ambiente de duas amostras de $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ em diferentes pontos da superfície (a) antes do tratamento térmico (b) após o tratamento térmico. Os espectros mostrados em (b) se dividem em amostra 1, sobre a qual mediu-se em uma superfície igual à medida antes do tratamento térmico e amostra 2, sobre a qual mediu-se em uma nova superfície após uma nova quebra da amostra policristalina.

A comparação dos espectros na Figura 2.9, mostra que o tratamento térmico induziu a formação de um pico em torno de 350 cm^{-1} que não havia na amostra antes

² A amostra $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ permaneceu por 24 horas em um forno aquecido à 700K.

do tratamento. O aparecimento do pico extra em 350 cm^{-1} com o tratamento térmico é intrigante e ainda não foi bem compreendido, podendo ser devido a uma mudança no nível de desordem catiônica nos sítios de *Cr* e *Re*, ou ao crescimento de uma fase de impureza. O fônon de interesse em torno de 600 cm^{-1} se mostrou consistentemente sem nenhuma mudança observável em sua posição após o tratamento térmico (vide Figura 2.9). Além disso, houve um aumento na intensidade do pico de interesse em torno de 600 cm^{-1} que é útil na análise dos espectros uma vez que um fônon decai em dois ou três fônons com o aumento da temperatura e consequentemente tem sua intensidade diminuída além de sua largura de linha aumentada. Após este estudo inicial na amostra de $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ escolheu-se medir a amostra previamente quebrada e posteriormente tratada termicamente (am* 2).

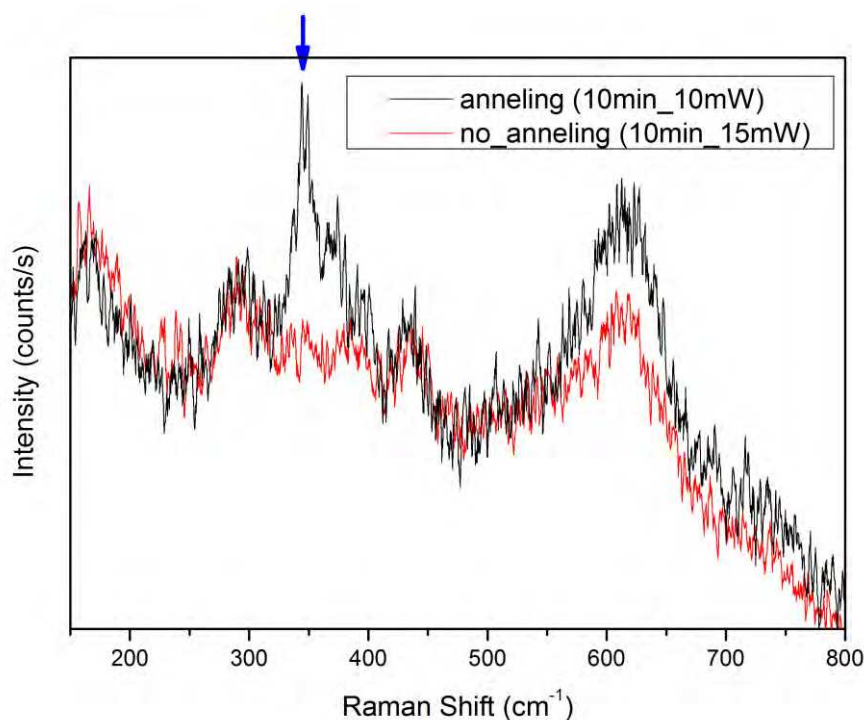


Figura 2.9 – Comparação entre espectros Raman da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ de medidas realizadas antes e depois do tratamento térmico. Na amostra após o tratamento térmico a medida foi realizada em uma superfície fresca.

2.3.3 ESPECTROS RAMAN EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Os estudos prévios realizados sobre a amostra de $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ e descritos nas subseções anteriores nos forneceram subsídios para conhecer a forma geral da linha

do espectro Raman bem como nos assegurar que o pico em torno de 600 cm^{-1} é de fato um fônon, já que é um modo vibracional característico dessa família de perovskitas. Uma maneira de complementar tal estudo prévio é realizar medidas do espectro Raman em função da temperatura e procurar por informações a respeito da dinâmica do material sólido através dos fônons.

As medidas em função da temperatura, apresentadas na Figura 2.10, foram realizadas em duas etapas, onde foram medidos espectros Raman entre 30 K e 370 K na primeira etapa e entre 400 K e 730 K numa segunda etapa.

Os dados da primeira etapa de medidas apresentam o pico induzido após o tratamento térmico em torno de 350 cm^{-1} , pico que é ausente nos espectros da segunda etapa de medidas.

Foram realizadas algumas tentativas de subir a temperatura até 700 K antes de medir a série da segunda etapa e todas elas com a amostra dentro do criostato. Aparentemente um novo tratamento térmico pelo qual a amostra passou durante esse processo, alterou novamente a forma do espectro abaixo de 400 cm^{-1} mas manteve o pico de interesse nesse estudo em torno de 600 cm^{-1} .

Uma primeira análise dos espectros em função da temperatura apresenta um grande deslocamento do fônon A_{1g} conforme a temperatura muda de 30 K para 700 K , indicado pela linha tracejada na Figura 2.10 que serve como referência para os olhos.

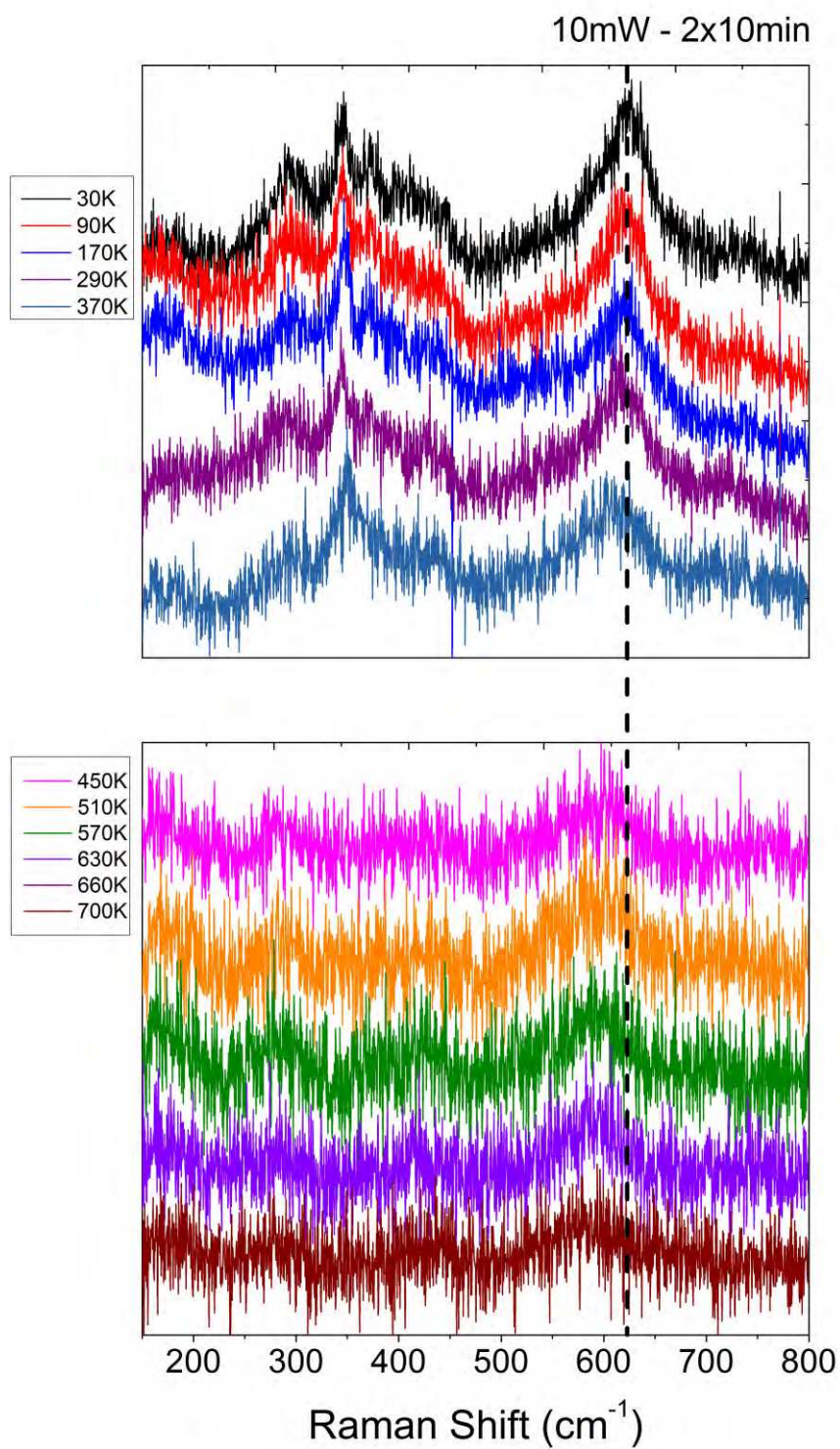


Figura 2.10 – Série de espectros Raman da perovskita dupla $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ em função da temperatura. A figura apresenta o deslocamento na frequência do fônon A_{1g} .

2.3.4 ANOMALIA NA FREQUÊNCIA DO FÔNON A_{1g}

Os espectros apresentados na Figura 2.11, mostram em detalhes a diferença da posição do pico do fônion A_{1g} , além disso, é nítido que ocorre um alargamento e uma diminuição na intensidade do pico quando a temperatura muda de 50K para 630K.

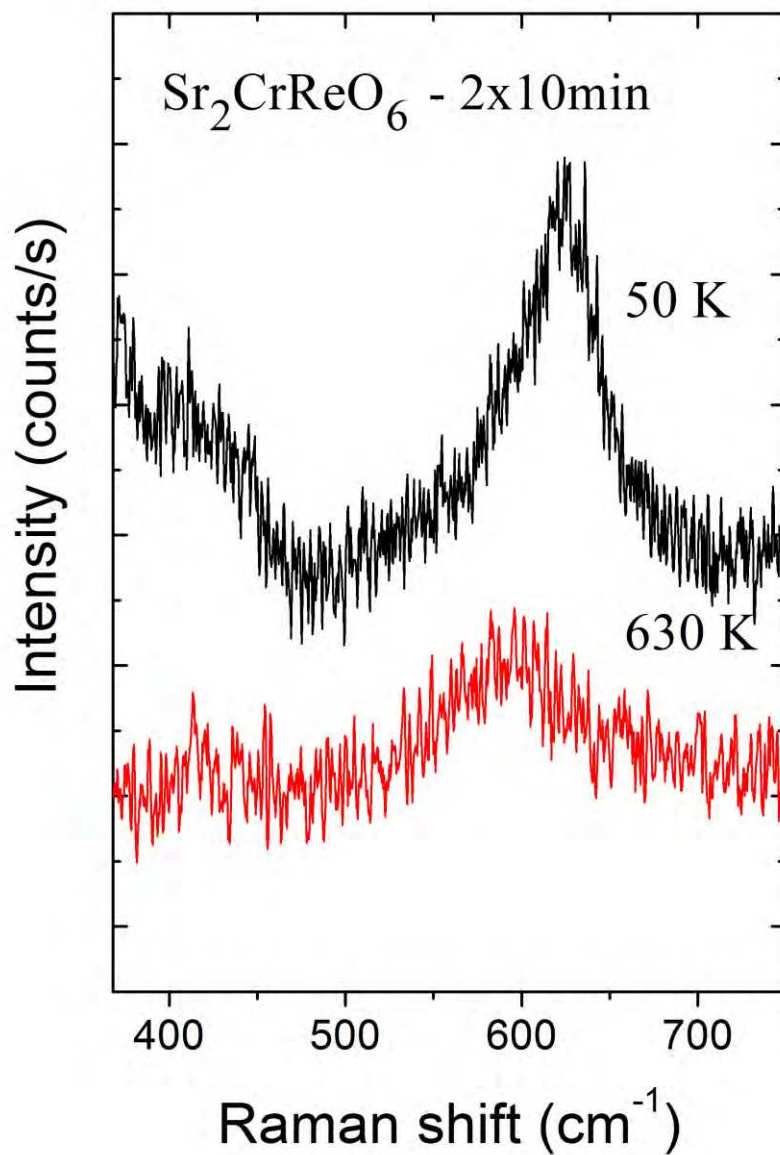


Figura 2.11 – Visualização detalhada do deslocamento na frequência do fônion A_{1g} da perovskita $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ para duas temperaturas selecionadas.

Para quantificar o deslocamento e o alargamento do fônon em estudo, foi utilizado o software Origin-Pro 8.1 através do qual se ajustou os espectros utilizando a seguinte função Lorentziana:

$$y = y_0 + \left(\frac{2A}{\pi}\right) \cdot \left(\frac{\omega}{4(x - x_c)^2 + \omega^2}\right) \quad \text{Eq. (2.1)}$$

Onde x_c seria a posição central do pico, A a área integrada e ω a largura de linha. Os gráficos da posição central dos picos em função da temperatura e da área integrada em função da temperatura são apresentados na Figura 2.12.

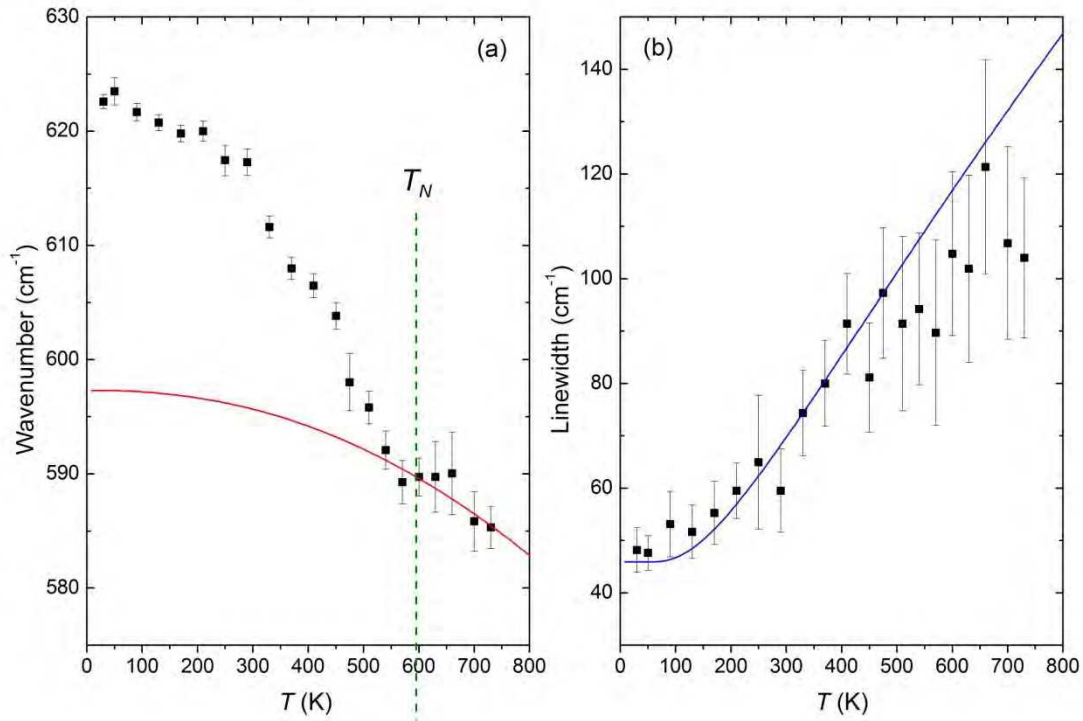


Figura 2.12 – Gráficos (a) da frequência e (b) da largura de linha do fônon A_{1g} em função da temperatura. As linhas sólidas representam o comportamento esperado devido ao decaimento anarmônico do fônon em dois ou três fônons.

As linhas sólidas mostradas na Figura 2.12 são ajustes dos pontos experimentais levando-se em conta o decaimento anarmônico do fônon para a frequência em função da temperatura e para a largura de linha em função da temperatura, respectivamente, dados por:

$$\omega(T) = \omega_0 - A \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}} - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}} - 1 \right)^2} \right) \quad Eq.(2.2)$$

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 - C \left(1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}} - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}} - 1} + \frac{3}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}} - 1 \right)^2} \right) \quad Eq.(2.3)$$

Onde, $(A, B, C \text{ e } D)$ são parâmetros de anarmonicidade ajustáveis, ω_0 é a frequência do modo óptico, $\omega(T)$ e $\Gamma(T)$ descrevem a dependência da frequência e da largura de linha de um fônon, respectivamente, em função da temperatura. Como mostra a Figura 2.12.b, a Eq.(2.3) se ajusta razoavelmente bem aos pontos experimentais. O mesmo não ocorre com o ajuste dos pontos para a frequência do modo óptico em função da temperatura (Figura 2.12.a), o qual sofre um endurecimento anômalo abaixo de aproximadamente 600K, que é uma temperatura próxima à temperatura de ordenamento magnético do Sr_2CrReO_6 .

A discussão acerca do possível acoplamento que pode explicar esse fenômeno será feita na próxima seção.

2.4 DISCUSSÃO

Em um recente trabalho do GPOMS (A. F. L. Moreira, 2009), no qual parte dele foi dedicada ao estudo da espectroscopia Raman no sistema Ba_2FeReO_6 e também em um trabalho de pós-doutoramento de A. F. García-Flores, foi verificado uma anomalia no sistema Ba_2FeReO_6 semelhante em magnitude àquela discutida na seção anterior na perovskita dupla Sr_2CrReO_6 . Embora a compreensão do mecanismo responsável pela anomalia no comportamento da posição do fônon dependente da temperatura no trabalho de (A. F. L. Moreira, 2009) estivesse bastante avançada, um dos fatores que dificultaram apontar para a resolução do problema foi a proximidade das temperaturas de transições, magnética e estrutural, com $T_C = T_S \approx 305 \text{ K}$. De fato, uma transição estrutural associada com o forte acoplamento spin-órbita do $Re 5d$ poderia ser a origem da anomalia observada (C. Azimonte, 2007). Já no sistema Sr_2CrReO_6 , temos que $T_C \neq T_S = 260 \text{ K}$ e através da Figura 2.12.a observamos que os pontos se desviam do comportamento anarmônico normal por volta de 600 K que é a aproximadamente a temperatura de ordenamento magnético do sistema (vide Figura 2.5.a). Dessa maneira, podemos excluir grandes contribuições da transição estrutural a energia

elástica e podemos apontar que a anomalia observada no fônon A_{1g} pode ser correlacionada ao ordenamento magnético que ocorre em torno de 600 K. Tal deslocamento pode ser considerado como anômalo, já que deslocamentos semelhantes, que são atribuídos ao acoplamento spin-fônon, possuem deslocamentos de aproximadamente 6 cm^{-1} , como mostram estudos na manganita LaMnO_3 reportados em (E. Granado A. G., 1999) o que já é considerado um deslocamento grande para esse tipo de mecanismo pois observações em sistemas realizadas em (E. Granado A. G., 1999), (A.F. García-Flores E. G.-W., 2007), (A. B. Sushkov, 2005), apresentam deslocamentos atribuídos ao acoplamento spin-fônon da ordem de 1 cm^{-1} .

A renormalização do fônon devido ao ordenamento magnético é usualmente interpretada em termos do acoplamento spin-fônon convencional³ (E. Granado A. G., 1999) onde a integral de troca $J_{M-M'}$ é modulada por um modo de vibração. No caso dos sistemas $A_2\text{MReO}_6$ com $(A = \text{Ba}, M = \text{Fe})$ ou $(A = \text{Sr}, M = \text{Cr})$ cada oxigênio, que conecta um par (M, Re) com $M = \text{Fe}$ ou Cr , contribui com um termo $\delta H = -1/2(\partial^2 J_{M-\text{Re}}/\partial x^2)\langle \vec{S}_M \cdot \vec{S}_{\text{Re}} \rangle x^2$ à energia elástica, onde x é a coordenada que conecta os íons M e Re ao íon de oxigênio. Se apenas esse termo explicasse a anomalia observada e discutida até aqui, haveria contribuições a energia elástica tanto do modo de estiramento simétrico A_{1g} quanto do modo de estiramento assimétrico E_g . No entanto, isso é incompatível com as observações feitas sobre o modo de estiramento assimétrico E_g do sistema $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$, (A. F. L. Moreira, 2009), o qual apresenta comportamento anarmônico normal. Podemos então definir que a anomalia observada é exclusiva do modo de estiramento simétrico do octaedro de oxigênio A_{1g} observada por espectroscopia Raman nos sistemas de perovskitas duplas $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ e $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$. Este modo de vibração modula o volume relativo dos octaedros ReO_6 e CrO_6 exercendo um tipo de pressão química sobre os sítios de Re e Cr , alternadamente, o que é conhecido com o modo de respiração (breathing mode).

O equilíbrio eletrônico nestes materiais próximo ao nível de Fermi pode ser entendido em termos de uma hibridização dos orbitais de valência dos íons da cadeia $M - O - \text{Re}$ que apresenta um caráter orbital misto $M(3d), O(2p), \text{Re}(5d)$. Uma interação elétron-fônon ocorre entre o modo de estiramento simétrico e o orbital hibridizado de modo que a ocupação orbital local é modulada pela pressão química do modo de respiração. Exemplificando, quando os octaedros de oxigênios se aproximam do íon de Re e conseqüentemente se afastam dos íons M a ocupação do orbital $\text{Re}(5d)$ será

³ O acoplamento spin-fônon ocorre quando as integrais de troca são moduladas pela coordenada dos modos normais de vibração do cristal.

menor que a ocupação do orbital $M(3d)$, ambas em relação a posição de equilíbrio do octaedro. Tal processo deve-se à repulsão de Coulomb entre os elétrons do nível de Fermi e os íons O^{2-} . Através da mesma imagem do modo de respiração haverá uma redução na magnitude local de spins nos sítios M e Re com respeito ao valor de equilíbrio, já que o spin $t_{2g} \downarrow$ do Re passa para estado $t_{2g} \downarrow$ do Cr , quando o octaedro se fecha em torno do íon de Re . Ou seja, o modo de estiramento simétrico modula também a magnitude de spin local e desta maneira ocorre o acoplamento do fônon aos momentos de spin locais do Re e do M .

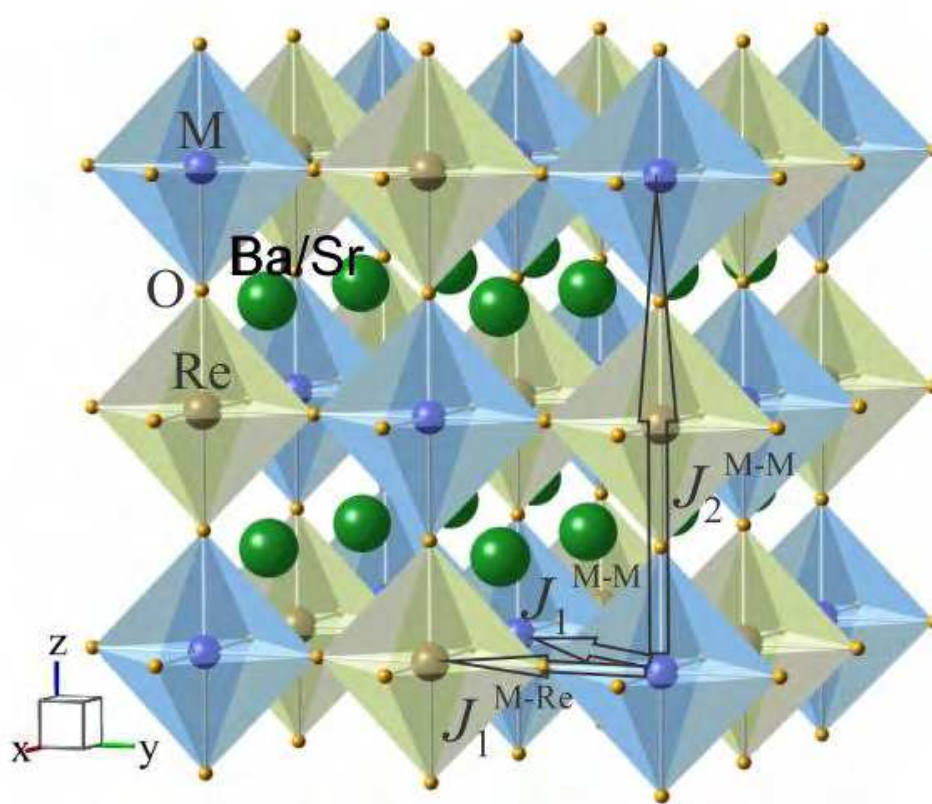


Figura 2.13 – Estrutura cristalina da perovskita dupla A_2MReO_6 , para $A = Ba, Sr$ e $M = Fe, Cr$. As setas J_1 e J_2 representam o par de sítios que contribuem na integral de troca. Três dos quatro possíveis modos de vibração são apresentados.

Nessa nova excitação coletiva proposta, a qual chamamos de acoplamento “spin-elétron-fônon”, diferentemente do acoplamento spin-fônon, as magnitudes de

spin são funções da coordenada normal η do modo A_{1g} . Com essa ideia podemos expressar a física essencial do acoplamento “spin-elétron-fônon” realizando um cálculo do estado fundamental de maneira simplificada para a energia magnética de troca de um estado ferrimagnético colinear utilizando o operador de Heisenberg levando em conta os primeiros vizinhos (vide Figura 2.13):

$$\mathbf{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad Eq. (2.4)$$

Para o estado fundamental colinear podemos fazer a seguinte simplificação:

$$\mathbf{H} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j \quad Eq. (2.5)$$

Levando em conta os primeiros vizinhos teremos três tipos de integrais de troca. Onde J_1^{M-M} são as doze integrais de troca entre um íon M e seu vizinho M mais próximo. J_2^{M-M} são as seis integrais de troca entre um íon M e seus seis segundos vizinhos M . E J_1^{M-Re} são as seis integrais entre M e os seus seis primeiros vizinhos Re . Substituindo estas integrais de troca juntamente com o seu correspondente par de correlação de spins $S_i S_j$ na Eq. (2.5):

$$H = -12J_1^{M-M} S_M^2 - 6J_2^{M-M} S_M^2 - 6J_1^{M-Re} S_M S_{Re} \quad Eq. (2.6)$$

Reagrupando e ajustando para termos a energia magnética por fórmula unitária:

$$E_\eta = -3(2J_1^{M-M} + J_2^{M-M}) S_M^2 - 3J_1^{M-Re} S_M S_{Re} \quad Eq. (2.7)$$

Chamando $C_1 = 3(2J_1^{M-M} + J_2^{M-M})$ e $C_2 = 3J_1^{M-Re}$, ficamos com a equação acima da mesma forma que a apresentada em (A.F. García-Flores A. F., 2011).

$$E_\eta = -C_1 S_M^2 - C_2 S_M S_{Re} \quad Eq. (2.8)$$

Devido ao fato de Ba_2FeReO_6 e Sr_2CrReO_6 serem meio-metais, podemos assumir que $S_M(\eta) = S - S_{Re}(\eta)$ com S sendo uma constante podemos modificar a Eq. (2.8):

$$\begin{aligned}
E_\eta &= -C_1(S - S_{Re}(\eta))^2 - C_2(S - S_{Re}(\eta))S_{Re}(\eta) \\
&= -C_1(S^2 - 2S \cdot S_{Re}(\eta) + S_{Re}(\eta)^2) - C_2(S - S_{Re}(\eta))S_{Re}(\eta)
\end{aligned} \tag{Eq. (2.9)}$$

Expandindo $S_{Re}(\eta)$ em séries de potência até a segunda ordem:

$$S_{Re}(\eta) = S_{Re}^0 + S_{Re}'^0\eta + \frac{1}{2}S_{Re}''^0\eta^2 \tag{Eq. (2.10)}$$

$$\text{Onde, } S_{Re}'^0 \equiv \frac{dS_{Re}(\eta=0)}{d\eta} \text{ e } S_{Re}''^0 \equiv \frac{d^2S_{Re}(\eta=0)}{d\eta^2}.$$

Substituindo Eq. (2.10) em Eq. (2.9) e agrupando os termos quadráticos em η :

$$\begin{aligned}
&= -C_1 \left(S^2 - 2S \cdot \left(S_{Re}^0 + S_{Re}'^0\eta + \frac{1}{2}S_{Re}''^0\eta^2 \right) + \left(S_{Re}^0 + S_{Re}'^0\eta + \frac{1}{2}S_{Re}''^0\eta^2 \right)^2 \right) + \\
&\quad -C_2 \left(S - S_{Re}^0 - S_{Re}'^0\eta - \frac{1}{2}S_{Re}''^0\eta^2 \right) \left(S_{Re}^0 + S_{Re}'^0\eta + \frac{1}{2}S_{Re}''^0\eta^2 \right) \\
&= -C_1 \left(-S \cdot S_{Re}''^0\eta^2 + S_{Re}'^0{}^2\eta^2 + S_{Re}^0S_{Re}''^0\eta^2 \right) - C_2 \left(\frac{1}{2}S \cdot S_{Re}''^0\eta^2 - S_{Re}^0 \cdot S_{Re}''^0\eta^2 - S_{Re}'^0{}^2\eta^2 \right)
\end{aligned} \tag{Eq. (2.11)}$$

Portanto a correção quadrática para a energia de troca em $T = 0$ é:

$$\delta E^{(2)} = \{-C_1[(S_{Re}'^0)^2 - (S - S_{Re}^0)S_{Re}''^0] - C_2[-(S_{Re}'^0)^2 + (S/2 - S_{Re}^0)S_{Re}''^0]\}\eta^2 \tag{Eq. (2.12)}$$

Este termo, Eq. (2.11), adiciona a rede um potencial harmônico e renormaliza a energia do fônon.

2.5 CONCLUSÃO

O estudo no sistema de perovskita dupla Sr_2CrReO_6 realizado aqui nessa dissertação de Mestrado bem como os trabalhos realizados anteriormente pelo nosso grupo em um sistema de perovskita dupla Ba_2FeReO_6 mostraram uma anomalia na frequência do fônon do modo de estiramento simétrico dos octaedros de oxigênio denominado A_{1g} . O deslocamento observado de cerca de 20 cm^{-1} pode ser considerado recorde mundial, já que até então o maior deslocamento observado, também pelo nosso grupo, era de 6 cm^{-1} . No entanto, no sistema Ba_2FeReO_6 as temperaturas de ordenamento magnético são idênticas e para correlacionar a anomalia observada a uma das duas transições acima foi utilizada a perovskita dupla Sr_2CrReO_6 que possui as duas transições ocorrendo em temperaturas distintas. Dessa forma podemos fazer a

seguinte conclusão a respeito de um possível mecanismo responsável pela renormalização na energia do fônon.

O endurecimento anômalo foi observado apenas no modo A_{1g} , sendo este o único modo que apresenta uma variação no volume relativo dos octaedros de oxigênio. Esta variação faz com que o fônon se acople à ocupação eletrônica local dos íons de metal de transição via acoplamento elétron-fônon. Além disso, uma vez que os elétrons próximos ao nível de Fermi são spin-polarizados, haverá também modulação na magnitude local do spin nos íons (*Cr, Fe*) e *Re*. O acoplamento spin-elétron-fônon introduz um termo de correção em segunda ordem na Hamiltoniana de Heisenberg do sistema sendo este termo proporcional às derivadas primeira e segunda da magnitude de spin em relação à coordenada normal o que renormaliza a energia do fônon A_{1g} .

3. O SISTEMA $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$

Multiferróicos, no seu status atual (H. Schmid, 2008), são materiais que apresentam na mesma fase duas ou mais propriedades ferróicas primárias entre ferromagnetismo, ferroeletricidade, ferroelasticidade e ferrotoroicidade. Estes materiais ferróicos primários compartilham a característica em comum de formar domínios abaixo de uma temperatura na qual ocorre a transição para a fase ferróica. Os ferróicos primários possuem polarização, magnetização, tensão e toroidização espontâneas, ou seja, ocorrem sem a presença de perturbações externas. Além disso, a resposta do material ferróico em função da força externa apresenta uma curva de histerese e desta maneira a perturbação externa pode modular o sentido da resposta do material ferróico.

O interesse pelos multiferróicos baseia-se no fato de duas ou mais propriedades ferróicas poderem coexistir em uma mesma fase de um material o que viabiliza a produção de dispositivos multifuncionais. Outro fator é a possibilidade de haver efeitos que acoplam dois parâmetros de ordem no material como ocorre no acoplamento magnetoelétrico (M. Fiebig, 2005), que pode ocorrer diretamente entre dois parâmetros de ordem ou indiretamente via tensão.

Neste capítulo mostramos os espectros Raman do sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ como forma de caracterização estrutural de um possível candidato a multiferróico.

Na seção 3.1 apresentamos a estrutura cristalina e algumas propriedades do sistema $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ que é o sistema base do sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Na seção 3.2 calculamos o número de modos ativos em Raman através da análise de grupo fator para o sistema base. Apresentamos espectros Raman preliminares para alguns valores de x para o sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, uma série de espectros Raman em função da concentração de La e séries de espectros Raman em função da temperatura para cada valor de x . Na seção 3.3 fazemos uma discussão acerca da variação do espectro Raman em função de x e mostramos que a variação de temperatura não introduz nenhuma mudança de fase estrutural. Na seção 3.4 concluímos o capítulo.

3.1 O SISTEMA $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$

O composto $LaMnO_3$ apresenta uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ na qual os comprimentos das ligações $Mn - O$ são diferentes no octaedro MO_6 que por sua vez são rotacionados em relação à perovskita ideal. Tal distorção é atribuída

ao efeito Jahn-Teller estático e cooperativo (E. Granado N. O., 1998) que quebra a degenerescência do íon Mn^{3+} e conduz a um parâmetro de ordem antiferromagnético.

Já o composto cerâmico $BaTiO_3$ em temperatura ambiente é um material ferroelétrico de simetria tetragonal pertencente ao grupo espacial $P4mm$ que pode ser descrito por camadas de BaO_3 em um empacotamento compacto cúbico (ccp) formando apenas octaedros que compartilham os vértices de oxigênio no octaedro TiO_6 . Tal estrutura mostrada na Figura 3.1 e pode ser vista como uma perovskita do tipo-3C. No caso da perovskita $BaTiO_3$ os íons de Ti estão deslocados da posição central do octaedro de oxigênio e este deslocamento gera um momento de dipolo elétrico na célula unitária, sendo as interações cooperativas entre células adjacentes e esse é o mecanismo responsável pela ferroeletricidade do material que apresenta alta permissividade relativa em temperatura ambiente o que possibilita que $BaTiO_3$ tenha aplicações em capacitores cerâmicos (G. M. Keith, 2004).

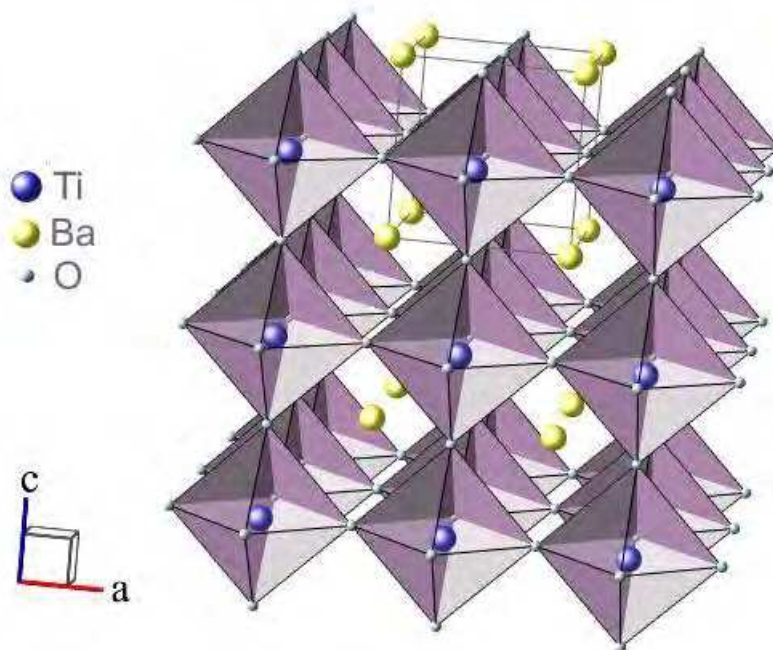


Figura 3.1 - Estrutura cristalina da perovskita tipo-3C $BaTiO_3$ com grupo espacial $P4mm$. Os parâmetros cristalinos foram extraídos de (S. Wada, 2000).

$BaMnO_3$ é descrito, à temperatura ambiente, por camadas de empacotamento compacto hexagonal (hcp) com grupo espacial $P6_3/mmc$ e definida como uma estrutura

do tipo-2H (L. Miranda, 2009) que possui ao longo do eixo-c cadeias infinitas de octaedros MnO_6 que compartilham as faces e são separados pelo íon Mn^{3+} como mostradas na Figura 3.2. Esse material sofre uma transição de fase estrutural por volta de 80K e abaixo de 1,4K ocorre uma fase antiferromagnética (E. J. Cussen, 2000).

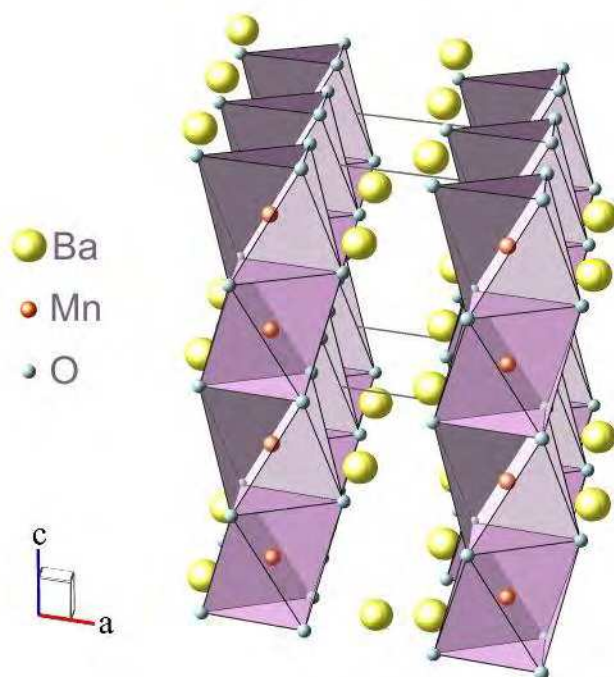


Figura 3.2 - Estrutura cristalina da perovskita tipo-2h $BaMnO_3$ de grupo espacial $P6_3/mmc$. Os parâmetros cristalinos foram extraídos de (E. J. Cussen, 2000).

Um composto intermediário aos dois últimos acima citados seria a perovskita do tipo-12R $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ que na temperatura ambiente apresenta grupo espacial $R\bar{3}m$ e sua estrutura cristalina apresenta três octaedros de faces compartilhadas na direção do eixo-c que são conectados por octaedros de vértices compartilhados. A Figura 3.3 mostra que os íons Mn^{4+} são alocados no octaedro central dos trímeros de faces compartilhadas e que os íons Ti^{4+} ocupam octaedros de vértices compartilhados, enquanto que os octaedros extremos nos trímeros de face compartilhada podem conter Mn^{4+} e Ti^{4+} com 50% de ocupação de cada cátion em cada sítio. Este material possui alta permissividade relativa $\epsilon_r \sim 45$ e moderado fator de qualidade

$Q \sim 2026$ (em $\sim 5,75\text{GHz}$), que descreve quão sub-amortecido⁴ um ressonador é, além de um coeficiente de temperatura da frequência ressonante $TC_f = -4 \text{ ppm/K}$ (G. M. Keith, 2004). Materiais com permissividade relativa e fator de qualidade altos, além de um coeficiente de temperatura ressonante próximos de zero são utilizados como dielétricos ressonadores em microondas e $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ possui ϵ_r e TC_f adequados. No entanto, o seu moderado fator de qualidade Q impossibilita a sua utilização como dielétrico ressonador na frequência das microondas.

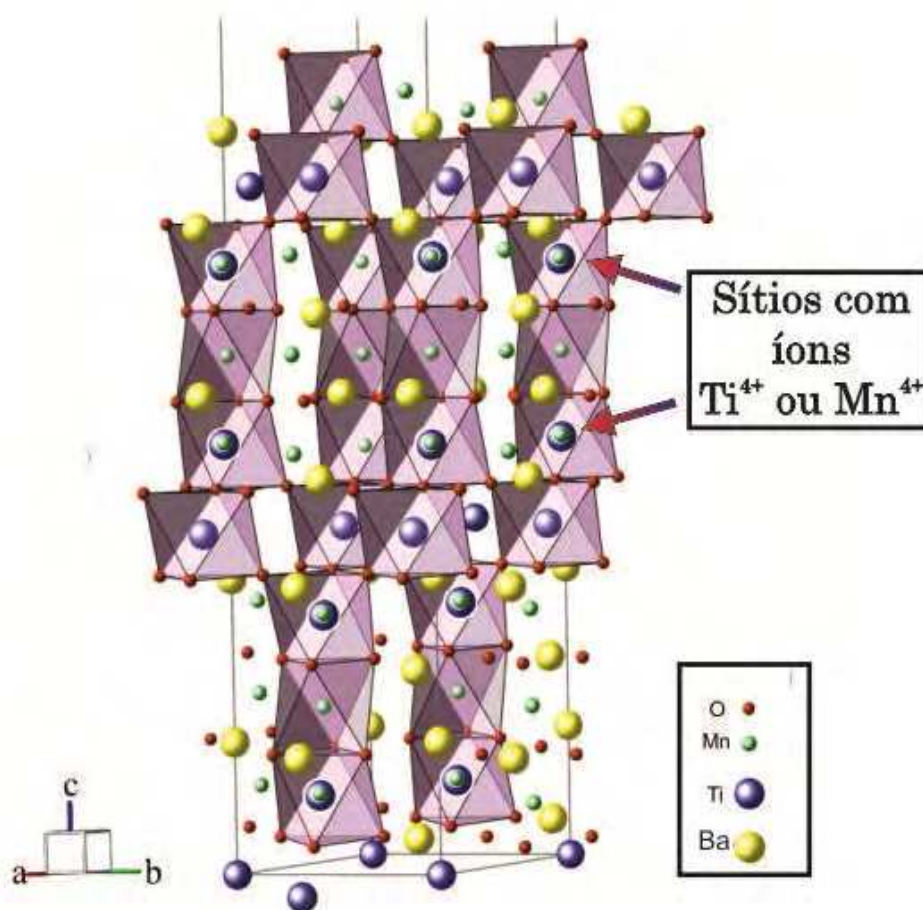


Figura 3.3 – Estrutura cristalina da perovskita do tipo 12-R $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ que apresenta cadeias de três octaedros de face compartilhada ao longo do eixo-c conectados octaedros vértices compartilhados. Os íons Mn^{4+} ocupam o octaedro central nos trímeros de faces compartilhadas e 50% dos octaedros extremos nesses trímeros. Os íons Ti^{4+} ocupam os octaedros de vértices compartilhados e também 50% dos octaedros extremos nos trímeros de faces compartilhadas.

⁴ Regime em que o ressonador oscila em frequência menor que a frequência natural e gradualmente diminui sua amplitude até zero.

3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN EM $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$

O sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ foi proposto e sintetizado pelo Professor R. L. Serrano⁵. A partir do composto não dopado com lantânio ($x=0$) foram acrescentadas medidas de lantânio nos valores de $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ e 0.5 . As amostras foram calcinadas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e sinterizadas a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, ambos os passos por 24 h. Ao final da etapa de sinterização cada amostra foi prensada no formato de pastilhas de cerca de 2 cm de diâmetro.

Como apresentado na seção 3.1 o composto $BaTiO_3$ possui propriedades elétricas enquanto $BaMnO_3$ e $LaMnO_3$ possuem ordenamento magnético. A proposta inicial foi verificar se o sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ possui acoplamento magneto-elétrico. O íon Mn^{4+} é um íon com um orbital eletrônico $3d^1$ e por conta dessa configuração apresenta spin resultante. O Ba^{2+} não contribui para o magnetismo, pois não possui elétrons desemparelhados. O cátion Ba^{2+} é substituído pelo cátion de La^{3+} que dopa o sistema com um elétron a mais. Em princípio, a presença do íon de lantânio permitiria a existência de um estado de valência mista Mn^{3+}/Mn^{4+} o que fortaleceria o magnetismo através da interação de dupla troca sem destruir a ferroeletricidade devido aos octaedros de TiO_6 .

Medidas Magnetização no sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ foram realizadas pelo Prof. R. L. Serrano. A Figura 3.4 indica que o sistema possui ordenamento antiferromagnético com uma componente ferromagnética e um aumento no sinal nas amostras com valor de $x > 0.0$. Uma possível explicação para estes resultados seria o balanço das interações magnéticas entre íons de Mn^{3+} e Mn^{4+} no sítio central do octaedro da estrutura perovskita devido a introdução de La^{3+} .

⁵ Raimundo Lora Serrano é Professor da Universidade Federal de Uberlândia e colaborou neste trabalho fornecendo as amostras do sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, as medidas de magnetização e difração de raios-X nessas amostras.

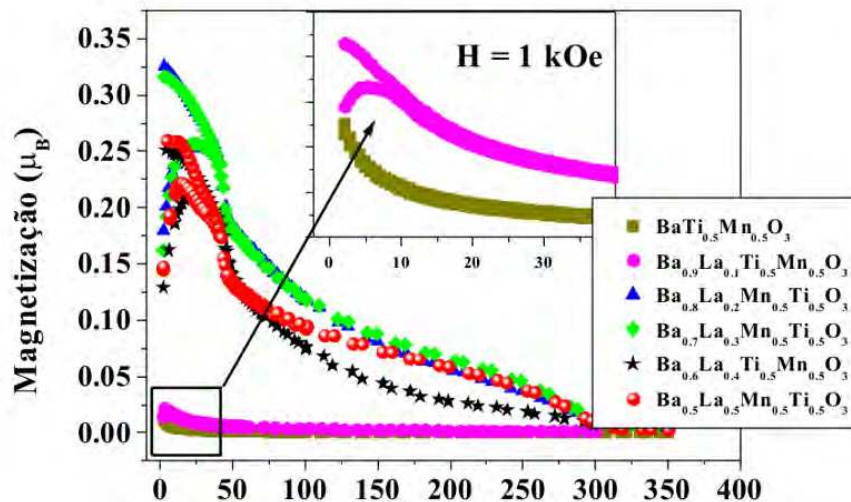


Figura 3.4 – Susceptibilidade Magnética de baixa temperatura do sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ para $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ e 0.5 . As medidas foram realizadas pelo Prof. R. L. Serrano.

Tendo em vista o ambiente cristalino do composto $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ bem como suas propriedades magnéticas expostas acima, nos propusemos a verificá-lo, utilizando como ferramenta a espectroscopia Raman, após adição de diferentes concentrações de La com a seguinte fórmula estrutural $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Foi feita uma análise de grupo fator do composto $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ utilizando os parâmetros cristalinos conhecidos da literatura (G. M. Keith, 2004) para prever o número de modos ativos em Raman permitidos no composto e também foram medidas séries de espectros Raman em função da temperatura para cada concentração de x de La disponível.

3.2.1 ANÁLISE DE GRUPO FATOR

O composto $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ é uma perovskita hexagonal com grupo espacial $R\bar{3}m$ com $a = 5,69135\text{\AA}$ e $c = 27,9186\text{\AA}$ e de acordo com a Tabela 1, possui os seguintes sítios de simetria:

Átomo	Sítio
Ba(1)	6c
Ba(2)	6c
M(1)	3b
M(2)	6c
M(3)	3a
O(1)	18h
O(2)	18h

Tabela 1 – Sítios de simetria do composto $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ extraídos de **(G. M. Keith, 2004)**.

Da Tabela 1, verificamos dois átomos 18h, três 6c, um 3a e um 3b. Com as posições de Wyckoff determinadas podemos utilizar aplicativo “Spectral Active Modes” (SAM), que calcula as regras de seleção para IR e Raman, encontrado no site Bilbao Crystallographic Server⁶. Fornecido os parâmetros cristalográficos para o composto desejado, o programa nos retorna, entre outras informações, a tabela 2 dos modos ativos em Raman.

Raman Active Modes						
WP	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_u	E_g
18h	2	.	.	.	.	3
6c	1	.	.	.	.	1
3b	.	.	.	.	.	.
3a	.	.	.	.	.	.

Tabela 2 – Modos ativos em Raman do composto $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ obtidos através do software (SAM) encontrado no site da Bilbao Crystallographic Server.

Podemos contar os modos ativos em Raman esperados para a simetria do cristal da seguinte forma:

$$\Gamma_{\text{Raman}}(R\bar{3}m) = 7A_{1g} + 9E_g \quad Eq(3.1)$$

Portando, através da análise do Grupo Fator são possíveis 16 modos ativos em Raman no espectro Raman do composto $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

⁶ <http://www.cryst.ehu.es/> é o site Bilbao Crystallographic Server onde se encontra, entre outros aplicativos, o Spectral Active Modes (IR and RAMAN Selection Rules) (SAM).

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR

Em uma superfície fresca, foi medido um espectro Raman para o sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ com $x = 0,0i$ em um criostato de ciclo fechado (Displex). Através da Figura 3.5 verificamos que existe um grande número de picos, que pode inclusive exceder a previsão de 16 modos para este material. Nesta mesma figura marcamos arbitrariamente a posição de 19 picos, esse fato mostra que o sistema apresenta uma estrutura mais rica do que aquela prevista na análise de grupo fator.

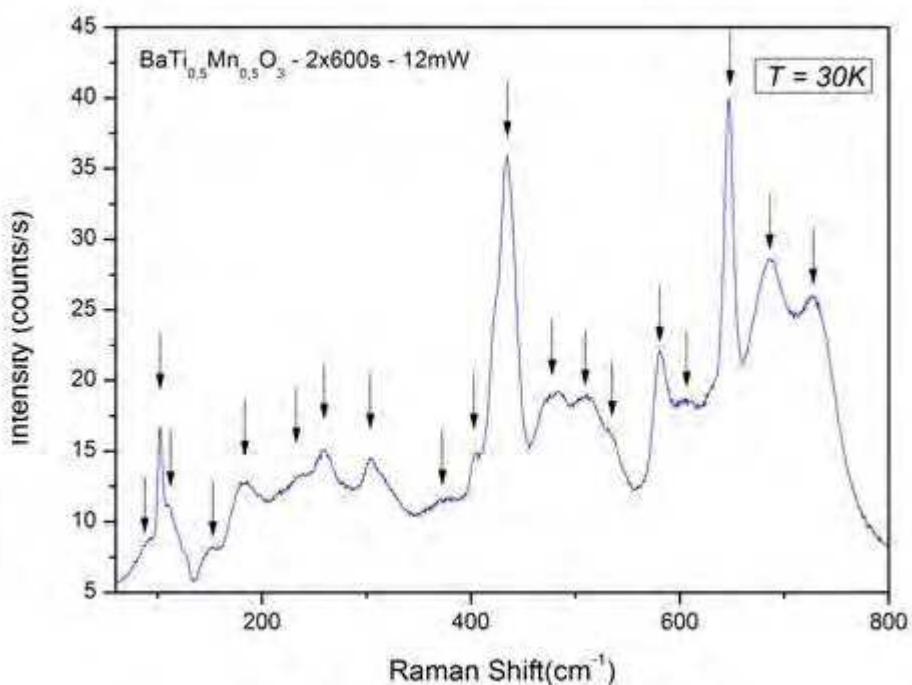
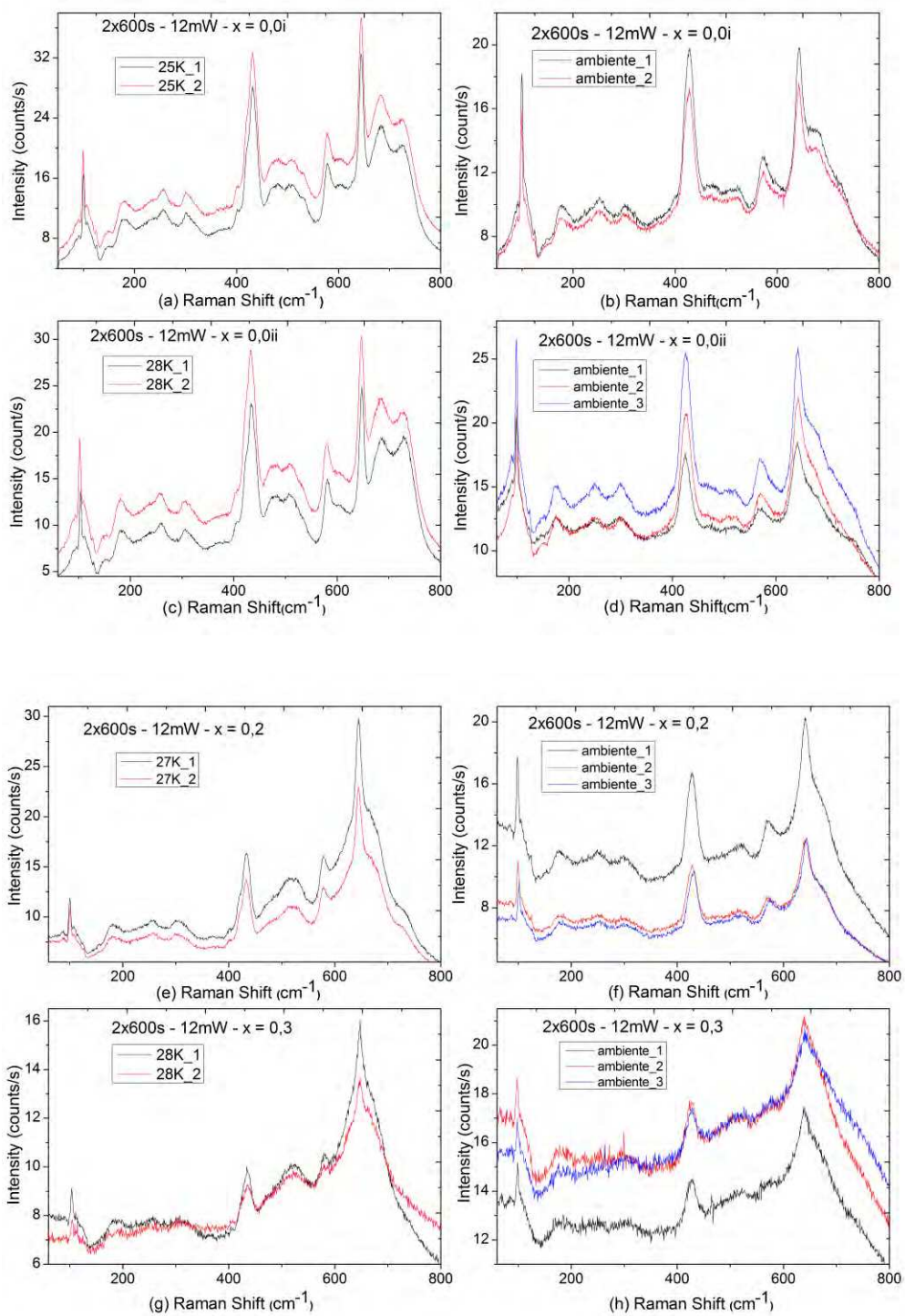


Figura 3.5 - Espectro Raman do composto $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ em 30K do lote RLS18. As setas pretas apresentam um pico de algum modo Raman-Ativo. A figura apresenta 19 setas indicando picos e possíveis picos.

O espectro Raman é bastante sensível a imperfeições na superfície de uma amostra, e a homogeneidade da amostra deve ser sempre testada. Dessa forma, antes de fazermos qualquer estudo mais detalhado acerca de um composto, fazemos medidas em diferentes pontos da superfície do material para avaliarmos se a amostra apresenta alguma variação importante em função do ponto medido. Esse primeiro estudo é apresentado na Figura 3.6.



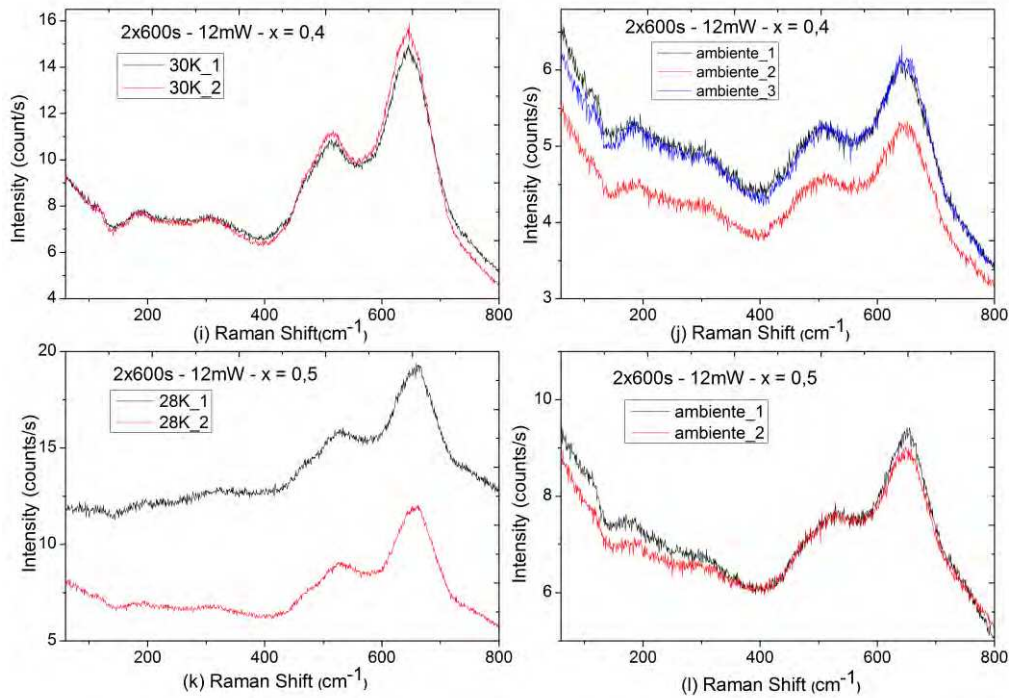


Figura 3.6 – Espectros Raman em diferentes pontos da superfície do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ medidos em cerca de 30K e em temperatura ambiente para concentrações de La de (a) e (b) $x = 0.0\text{i}$, (c) e (d) $x = 0.0\text{ii}$, (e) e (f) $x = 0.2$, (g) e (h) $x = 0.3$, (i) e (j) $x = 0.4$, (k) e (l) $x = 0.5$ de La.

Todos os espectros acima nos mostram boa uniformidade, indicando amostras bem homogêneas para o estudo de espectroscopia Raman.

3.2.3 SÉRIE EM CONCENTRAÇÃO

É útil mostrarmos a evolução do espectro Raman do composto em estudo para uma temperatura fixa e variando a concentração de La para definirmos como o composto reage a tal dopagem. Essa evolução é mostrada na Figura 3.7 para duas temperaturas selecionadas 30K e 300K.

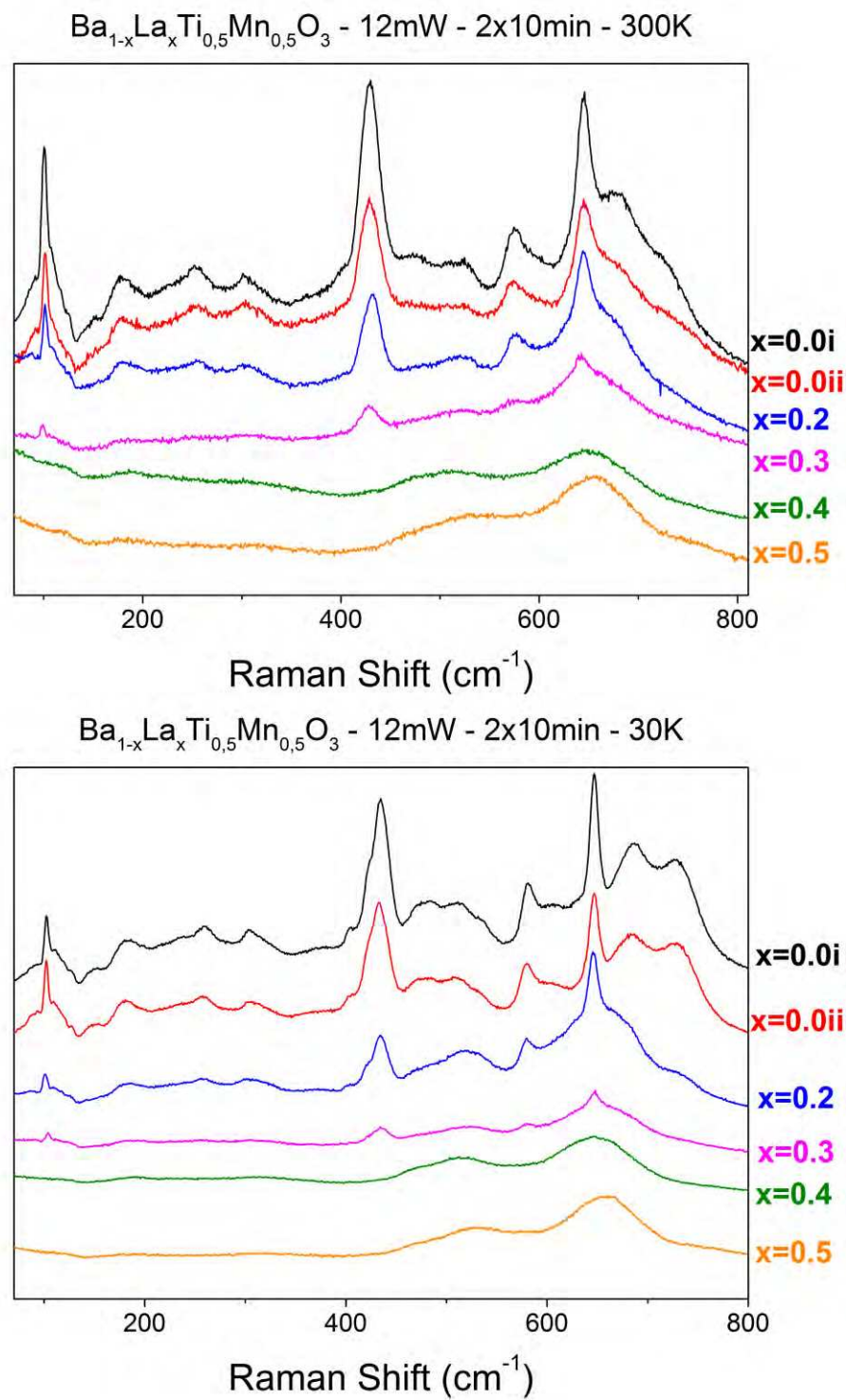
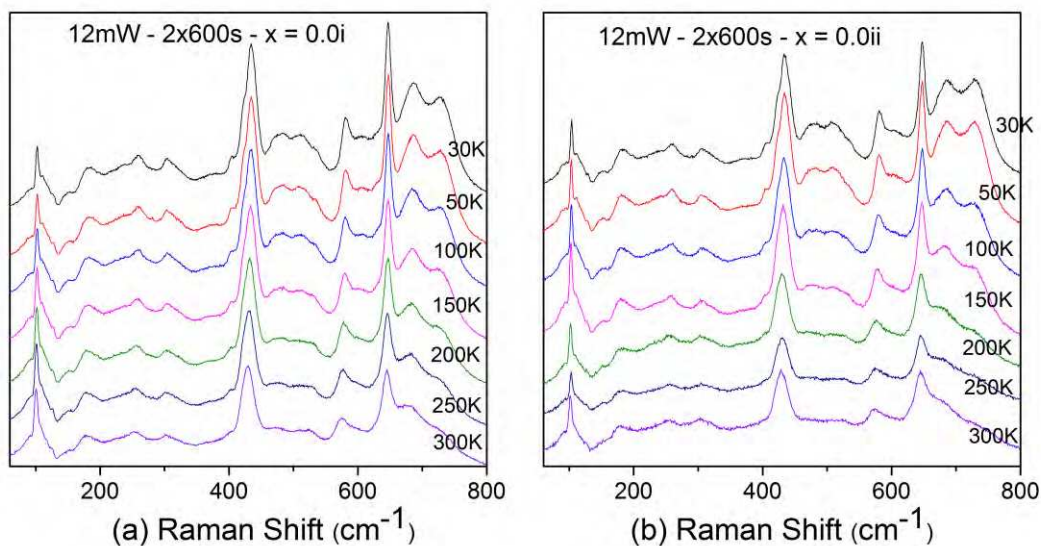


Figura 3.7 - Evolução do espectro Raman em função da concentração de La para (a) $T = 300\text{K}$ e (b) $T = 30\text{K}$. As concentrações 0.0i e 0.0ii significam que os compostos são de lotes diferentes.

A Figura 3.7 mostra uma clara mudança na linha do espectro conforme é adicionado *La*. Para $x=0$, um grande número de picos é observado, enquanto que para $x \geq 0.4$ um espectro com poucos picos largos aparece. Para $x=0.2$ e $x=0.3$ parece haver uma sobreposição entre os picos relativamente finos observados para $x=0$ com os picos mais largos observados para $x \geq 0.4$.

3.2.4 SÉRIE EM TEMPERATURA

Para verificar a influência da temperatura nas propriedades do material foram feitas seis séries de medidas em $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$, variando a temperatura de 30K até 300K para as concentrações de lantânio em estudo. Apresentamos os resultados na Figura 3.8 abaixo.



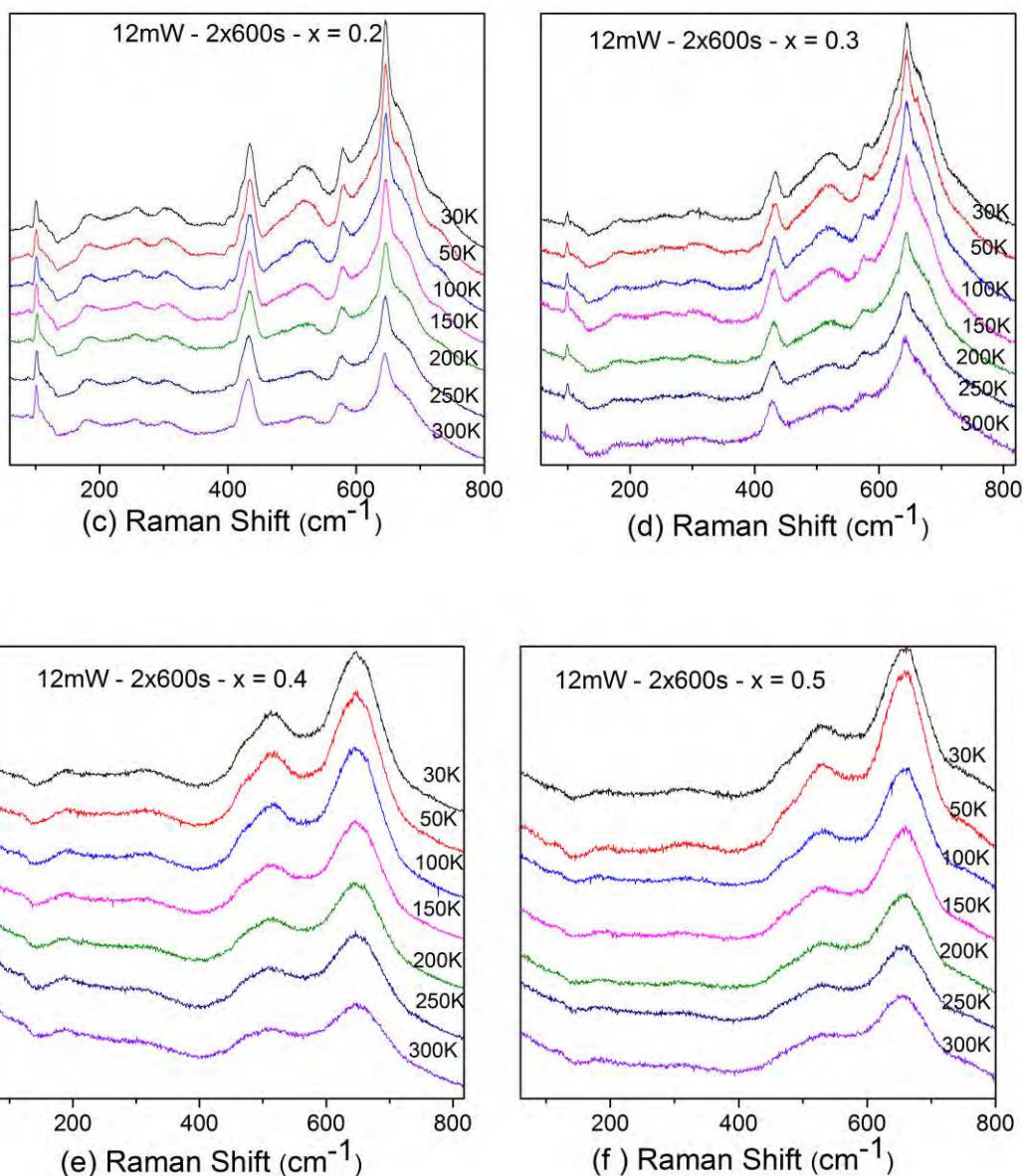


Figura 3.8 - Séries de espectros Raman do composto $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ em função da temperatura para concentrações (a) $x = 0.0$ (RLS18), (b) $x = 0.0$ (RLS45), (c) $x = 0.2$, (d) $x = 0.3$, (e) $x = 0.4$, (f) $x = 0.5$.

As Figuras 3.8 (a) e (b) apresentam espectros de compostos de estequiometria iguais, embora pertençam a lotes diferentes os espectros de ambos são muito semelhantes. Outro aspecto importante apresentado nos espectros é a pouca variação da linha do espectro conforme variamos a temperatura sendo visível apenas a variação nas intensidades do espectro que diminui conforme aumentamos a temperatura de 30K para 300K.

3.3 DISCUSSÃO

A Figura 3.5 mostra que o espectro Raman da perovskita $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ apresenta alguns picos a mais que número de picos previstos pela análise de grupo fator. Esta análise foi realizada a partir dos dados obtidos em (G. M. Keith, 2004) que atribui sítios específicos para os cátions Mn^{4+} e Ti^{4+} bem como sítios com de 50% de ocupação de cada cátion, Mn^{4+} ou Ti^{4+} . Uma explicação para o maior número de picos observado na Figura 3.5 reside na possibilidade de haver flutuações no ordenamento catiônico Mn^{4+}/Ti^{4+} de sítios específicos o que abre a possibilidade de haver uma estrutura mais rica do que a prevista de modo que alguns modos de vibração podem apresentar “ombros” dando a impressão de vários picos sobrepostos.

A variação na linha do espectro observada na série de espectros em função da concentração de La , mostrada na Figura 3.7 sugere que este comportamento seria uma transição de fase estrutural induzida pela incorporação de La , com possível coexistência de fases para $x=0.2$ e $x=0.3$. Esta interpretação foi confirmada por medidas de difração de raios-X realizadas pelo Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) e podem ser conferidas na Figura 3.9 abaixo.

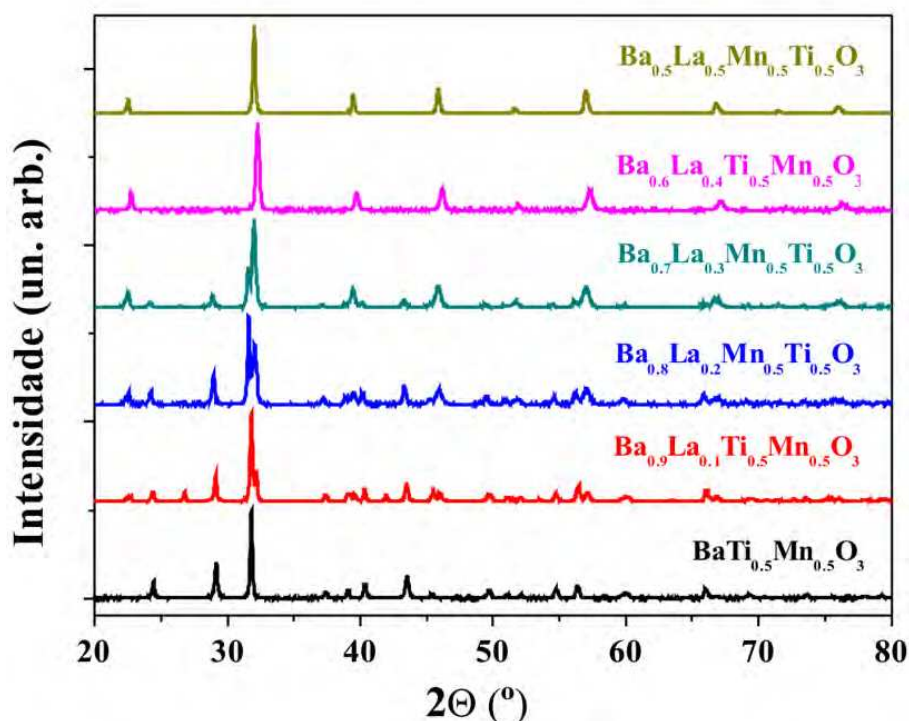


Figura 3.9 – Difratoograma do sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$. Medidas realizadas pelo grupo do Prof. R. L. Serrano.

Na difratograma é visível a formação de uma nova fase quando o valor de x vai de 0.0 para 0.5. A estrutura cristalina apresenta simetria Romboédrica, grupo espacial $R\bar{3}m$, para os compostos com $x = 0.0, 0.1, 0.2$, e uma estrutura ortorrômbica de maior simetria, com grupo espacial $Pnma$ para as amostras com $x = 0.4$ e 0.5 . A amostra com $x = 0.3$ apresenta mistura de ambos os tipos de estrutura.

A série em temperatura Figura 3.8 mostrou que em uma primeira leitura dos espectros não parece haver uma evolução significativa do espectro Raman entre 30 K e 300 K, indicando não haver transições de fase relevantes induzidas pela temperatura neste intervalo em nenhuma das amostras estudadas. As Figuras 3.8.a e 3.8.b são espectros Raman para $x = 0$ de amostras de lotes diferentes. Tais espectros mostram-se praticamente iguais sugerindo que o método de síntese dessa amostra é reprodutível.

3.4 CONCLUSÃO

Neste capítulo apresentamos um estudo de caracterização estrutural do sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ utilizando espectroscopia Raman. Além disso, mostramos sistema possui ordenamentos magnéticos de longo alcance. Utilizando espectroscopia Raman no sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ foi possível mostrar que o método de síntese é reprodutível. O espectro Raman para $x = 0$ apresenta uma estrutura mais rica do que a prevista pela estrutura cristalina reportada. Na faixa de temperatura estudada os espectros Raman para cada fração x não apresentaram nenhuma alteração induzida pela variação da temperatura. Uma mudança na linha do espectro Raman em função de x é entendida como uma transição estrutural com a incorporação de La com possível sobreposição de fases para $x = 0.2$ e $x = 0.3$ e essa conclusão concorda com as medidas de raios-X.

4. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Esta dissertação de Mestrado apresentou medidas de espectroscopia Raman em dois sistemas de perovskitas, $Ba_{1-x}La_xTi_{0,5}Mn_{0,5}O_6$ e Sr_2CrReO_6 . Além disso, foram feitas medidas de magnetização no sistema Sr_2CrReO_6 . Outras medidas nos dois sistemas reportadas neste trabalho foram realizadas por colaboradores.

A introdução de La no sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0,5}Mn_{0,5}O_6$ altera a simetria da estrutura cristalina de romboédrica em $x = 0.0$ para cúbica em $x = 0.5$ além de uma sobreposição das duas estruturas em valores intermediários de x . Esse fato foi observado por espectroscopia Raman nesse trabalho de mestrado e ainda pela técnica de difração de raios-X, realizada por R. L. Serrano. O estudo realizado nesse sistema até o presente momento fundamenta bases importantes no que diz respeito a sua caracterização estrutural e esse fato viabiliza futuras investigações acerca de um possível efeito magnetoeletrônico no sistema.

O sistema Sr_2CrReO_6 é um material conhecido por ser um material ferrimagnético que permite a condução de elétrons spin-polarizados e por isso em geral são chamados de meio-metálicos. É conhecido também por possuir a maior T_C entre as perovskitas, aproximadamente 600 K . A partir de agora além dessas propriedades a perovskita dupla Sr_2CrReO_6 ficará conhecida por ter sido um dos sistemas⁷ no qual foi observada uma nova excitação coletiva que chamamos de “spin-elétron-fônon”. Nessa excitação coletiva que propomos o fônon modula tanto a ocupação eletrônica local quanto a magnitude local do spin, o que introduz um termo quadrático na energia elástica que renormaliza a frequência do fônon. Acreditamos que “spin-elétron-fônon” seja um fenômeno físico geral e que o mesmo deva ocorrer em outros materiais ferrimagnéticos e spin-polarizados. Portanto, os estudos realizados nos sistemas Ba_2FeReO_6 , (A. F. L. Moreira, 2009) e (Pós-Doutoramento de A. F. García-Flores), e Sr_2CrReO_6 (nesta dissertação de mestrado), inauguram uma nova janela de observação em meio-metais que deve ser observada em materiais em trabalhos futuros.

⁷ Vale lembrar que a explicação do fenômeno só pode ser concluída devido às contribuições de medidas nos sistemas Ba_2FeReO_6 e Sr_2CrReO_6 (para mais detalhes vide artigo no Apêndice B)

APÊNDICE A – TENSORES RAMAN

Biaxial

Triclínico

$$\begin{bmatrix} a & d & f \\ e & b & h \\ g & i & c \end{bmatrix}$$

1 C_1 A Γ_1
 $\bar{1}$ C_i A_g Γ_1^+

Monoclínico

$$\begin{bmatrix} a & d & 0 \\ e & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & h \\ g & i & 0 \end{bmatrix}$$

2 C_2 A Γ_1 B Γ_2
 m C_s A' Γ_1 A'' Γ_2
 $2/m$ C_{2h} A_g Γ_1^+ B_g Γ_2^+

Ortorrômbico

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & h \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}$$

222 D_2 A Γ_1 B_1 Γ_3 B_2 Γ_2 B_3 Γ_4
 $mm2$ C_{2v} A_1 Γ_1 A_2 Γ_3 B_1 Γ_2 B_2 Γ_4
 mmm D_{2h} A_g Γ_1^+ B_{1g} Γ_3^+ B_{2g} Γ_2^+ B_{3g} Γ_4^+

Uniaxial

Tetragonal

$$\begin{bmatrix} a & c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & e & 0 \\ e & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & h \\ g & i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -h \\ 0 & 0 & f \\ -i & g & 0 \end{bmatrix}$$

$\frac{4}{\bar{4}}$ $\left. \begin{matrix} C_4 \\ S_4 \end{matrix} \right\}$ A Γ_1 B Γ_2 E $\Gamma_3 + \Gamma_4$
 $4/m$ C_{4h} A_g Γ_1^+ B_g Γ_2^+ E_g $\Gamma_3^+ + \Gamma_4^+$

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & g & 0 \end{bmatrix}$$

422 D_4 A_1 Γ_1 A_2 Γ_2 B_1 Γ_3 B_2 Γ_4 E Γ_5
 $4mm$ C_{4v} A_1 Γ_1 A_2 Γ_2 B_1 Γ_3 B_2 Γ_4 E Γ_5
 $\bar{4}2m$ D_{2d} A_1 Γ_1 A_2 Γ_2 B_1 Γ_3 B_2 Γ_4 E Γ_5
 $4/mmm$ D_{4h} A_{1g} Γ_1^+ A_{2g} Γ_2^+ B_{1g} Γ_3^+ B_{2g} Γ_4^+ E Γ_5^+

Trigonal

$$\begin{bmatrix} a & c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & e & f \\ e & -d & h \\ g & i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e & -d & -h \\ d & -e & f \\ g & i & 0 \end{bmatrix}$$

3 C_3 A Γ_1 E $\Gamma_2 + \Gamma_3$
 $\bar{3}$ C_{3i} A_g Γ_1^+ E_g $\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+$

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & e \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d & 0 & -e \\ 0 & -d & 0 \\ -f & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

32 D_3 A_1 Γ_1 A_2 Γ_2 E Γ_3
 $3m$ C_{3v} A_1 Γ_1 A_2 Γ_2 E Γ_3
 $\bar{3}m$ D_{3d} A_{1g} Γ_1^+ A_{2g} Γ_2^+ E_g Γ_3^+

Hexagonal

$$\begin{bmatrix} a & c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & f \\ e & g & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & d \\ -g & e & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} i & h & 0 \\ h & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h & i & 0 \\ -i & h & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

6	C_6	A	Γ_1	E_1	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	E_2	$\Gamma_2 + \Gamma_3$
$\bar{6}$	C_{3h}	A'	Γ_1	E''	$\Gamma_5 + \Gamma_6$	E'	$\Gamma_2 + \Gamma_3$
$6/m$	C_{6h}	A_g	Γ_1^+	E_{1g}	$\Gamma_5^+ + \Gamma_6^+$	E_2	$\Gamma_2^+ + \Gamma_3^+$

$\begin{bmatrix} a & c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a & c & 0 \\ -c & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & f \\ e & g & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -f \\ 0 & 0 & d \\ -g & e & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} i & h & 0 \\ h & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} h & i & 0 \\ -i & h & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		
622	D_6	A_1	Γ_1	A_2	Γ_2	E_1	Γ_5
$6mm$	C_{6v}	A_1	Γ_1	A_2	Γ_2	E''	Γ_5
$\bar{6}m2$	D_{3h}	A_1'	Γ_1	A_2'	Γ_2	E''	Γ_5
$6/mmm$	D_{6h}	A_{1g}	Γ_1^+	A_{2g}	Γ_2^+	E_{1g}	Γ_5^+

Cúbico

$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & b\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$		
23	T	A	Γ_1	E	$\Gamma_2 + \Gamma_3$	T	Γ_4
$m\bar{3}$	T_h	A_g	Γ_1^+	E_g	$\Gamma_1^+ + \Gamma_3^+$	T_g	Γ_4^+

$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & b\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & -c & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ -c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}$
432	O	A	Γ_1	E	Γ_3	Γ_{12}	T_1
$43m$	T_h	A	Γ_1	E	Γ_3	Γ_{12}	T_1
$m\bar{3}m$	O_h	A_{1g}	Γ_1^+	E_g	Γ_3^+	Γ_{12}	T_{1g}

Tabela A.1 – Tensores Raman e suas simetrias rotuladas nas notações de Mulliken e Bethe para os 32 grupos pontuais cristalográficos nas notações de Schoenflies e Hermann-Mauguin.

APÊNDICE B – PUBLICAÇÃO

O manuscrito "*Spin-Electron-Phonon Excitation in Re-based Half Metallic Double Perovskites*" anexado a seguir é resultado do capítulo 2 dessa dissertação de Mestrado, de parte de outra dissertação de Mestrado realizada em nosso grupo (A. F. L. Moreira, 2009) e do trabalho de pós-doutoramento do Dr. A. F. García-Flores em 2011. O artigo foi aceito para publicação na *Physical Review Letters* e pode ser conferido no seguinte endereço:

DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.177202

Spin-Electron-Phonon Excitation in Re-based Half-Metallic Double Perovskites

A. F. García-Flores,¹ A. F. L. Moreira,¹ U. F. Kaneko,¹ F. M. Ardito,¹ H. Terashita,¹ M. T. D. Orlando,² J. Gopalakrishnan,³ K. Ramesha,³ and E. Granado¹

¹*Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP,
13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

²*Departamento de Física e Química, UFES,
29075-910 Vitória, Espírito Santo, Brazil*

³*Solid State and Structural Chemistry Unit,
Indian Institute of Science, 560012 Bangalore, India*

Abstract

A remarkable hardening ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) of the normal mode of vibration associated with the symmetric stretching of the oxygen octahedra for the $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ and $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ double perovskites is observed below the corresponding magnetic ordering temperatures. The very large magnitude of this effect and its absence for the anti-symmetric stretching mode provide evidence against a conventional spin-phonon coupling mechanism. Our observations are consistent with a collective excitation formed by the combination of the vibrational mode with oscillations of local $3d$ and $5d$ occupations and spin magnitudes.

PACS numbers: 75.50.Gg, 63.20.Kd, 63.20.kk, 78.30.-j

Double perovskites are stable and simple crystal structures that provide a convenient network to investigate fundamental magnetic interactions in solids. Some compounds, such as $A_2\text{FeMoO}_6$ and $A_2M\text{ReO}_6$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$, $M = \text{Fe}, \text{Cr}$), have been widely studied due to its spin-polarized conduction electrons arising from a half-metallic ferrimagnetic ground states with ordering transitions at T_c above room temperature, making them potential materials for spintronics devices [1, 2]. In these materials the minority-spin conduction electrons have a mixed M $3d$ and Mo $4d$ or Re $5d$ character and mediate a double-exchange-like ferromagnetic interaction between the localized $3d$ majority spins. For the Re-based compounds, an additional ingredient that further enriches the physics is the partly localized character of the $5d$ moments. In fact, the high $T_c \sim 520$ K for the non-metallic $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$ [3, 4] indicates that alternative exchange mechanisms not involving conduction electrons are dominant, and the large coercive fields H_c of several tesla as opposed to a few Oersted for $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ have been regarded a clear manifestation of the large spin-orbit coupling of the Re $5d$ electrons [2]. Finally, these Re based double perovskites were reported to be at the frontier of a metal-insulator transition, driven by spin-orbit coupling and unexpectedly large Re $5d$ correlations [2–7].

The hybridization of the M $3d$, O $2p$, and Re $5d$ minority-spin levels at the conduction band captured by band structure calculations [8–11] is related to the M -O and Re-O distances, therefore the oxygen positions may be important parameters to the magnetism of this family [12]. Particularly, the population of M $3d$ and Re $5d$ minority-spin levels below the Fermi level are expected to be strongly dependent on the oxygen positions. The transition-metal valence states and atomic spins should be also sensitive to the *dynamical* oxygen displacements brought by phonons in the lattice. This would lead to collective excitations formed by the combination of vibrational modes and oscillations of local $3d$ and $5d$ occupations and spin magnitudes. The parent $Fm\bar{3}m$ cubic double perovskite structure is particularly simple and ideally suited for the spectroscopic observation of such spin-electron-phonon collective excitation. This structure allows for four Raman-active vibration modes ($A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$), three of them ($A_{1g} + E_g + F_{2g}$) involving mostly displacements of the oxygen ions that compose the octahedral environment of the transition-metal ions (see Fig. 1(a)) [13], while the remaining lower-frequency F_{2g} mode involves mostly displacements of the A ions. The A_{1g} symmetric stretching mode is of particular interest since it modulates the volume of the MO_6 and ReO_6 octahedra and therefore the chemical pressure of the oxy-

gen cages onto the transition-metal ions. In this work, we investigate the phonon behavior of Re-based half-metallic ferrimagnetic double perovskites through the magnetic ordering transition by means of Raman spectroscopy. $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ (BFRO) and $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ (SCRO) were chosen for being ferrimagnets with $T_c = 305$ [7, 14, 15] and $\sim 600 - 635$ K [16–18], respectively, with cubic double perovskite structures at the paramagnetic state [7, 17–20]. We report a record-high energy renormalization of the symmetric stretching mode of the oxygen octahedra below T_c for both compounds, providing strong experimental evidence of the formation of the spin-electron-phonon collective excitation.

The synthesis and characterization of the BFRO ceramic sample are described elsewhere [7, 14, 19]. SCRO was synthesized by solid state reaction. A mixture of SrO , Cr_2O_3 , ReO_2 and ReO_3 powders in 2 : 0.5 : 0.4 : 0.6 ratio was ground and pelletized in Ar atmosphere. This mixture was wrapped in gold foil and sealed in an evacuated quartz tube. The sample was sintered for a total time of 154 h at 1030 °C with two intermediate grinding steps. High resolution synchrotron x-ray powder diffractions experiments in SCRO were performed in the XPD beamline of the Brazilian Synchrotron Laboratory (LNLS) [21] with $\lambda = 1.2390$ Å and indicate a single phase with cubic double perovskite structure (space group $Fm\bar{3}m$) at 350 K. Magnetization measurements were performed with a commercial vibrating sample magnetometer under field cooling and confirmed the magnetic ordering below $T_c = 605$ K for SCRO. The degrees of antisite disorder are 4(1) % for BFRO [7] and 16(1) % for SCRO. The relatively high degree of antisite disorder for SCRO is similar to previous reports [16–18]. Raman scattering measurements were performed using a Jobin Yvon T64000 triple grating spectrometer equipped with a LN_2 -cooled multichannel CCD detector. The Raman spectra were excited with the 488 nm Ar^+ laser line in a quasi-backscattering configuration. The incident laser power was kept below 10 mW focused into a spot of ~ 100 μm of diameter to avoid local heating. The T -dependent measurements were carried out by mounting the samples with fresh broken surfaces on a cold finger of a closed-cycle He refrigerator. The magneto-Raman and magnetoresistance measurements in BFRO were performed using the same commercial superconducting optical magnetocryostat and the four-probe method.

Figure 2(a) displays the Raman spectra of BFRO at 17 and 330 K. Clear peaks at 395, 495, and 580 cm^{-1} were observed at 330 K. Polarization analysis (not shown) confirms they are associated with the F_{2g} bending, E_g anti-stretching and A_{1g} symmetric stretching modes, respectively (see Fig. 1). Figure 2(b) shows the same for SCRO, at 50 and 660 K.

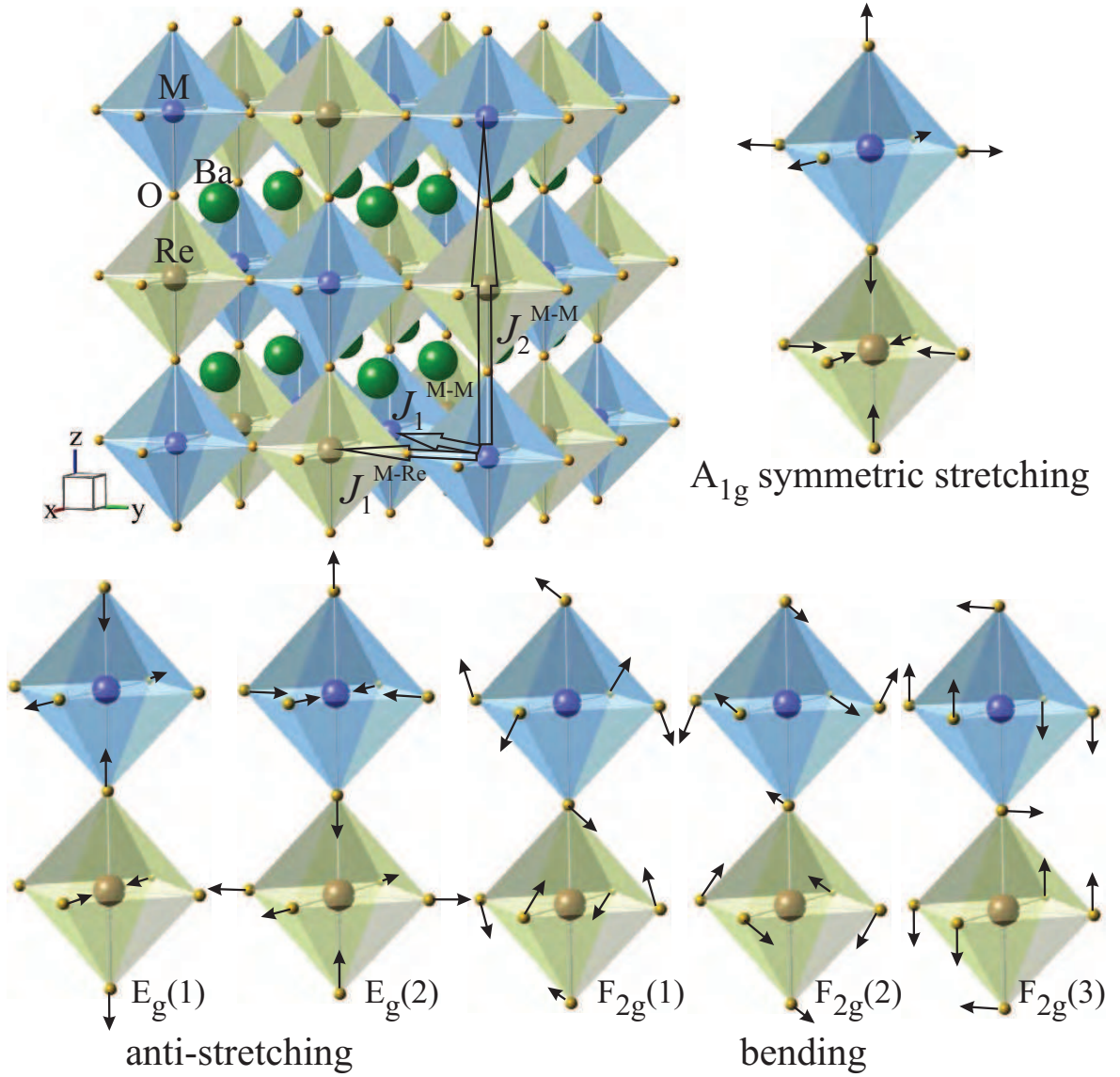


FIG. 1: (Color online) Crystal structure and relevant Raman-active modes in $Fm\bar{3}m$ double perovskites. The J_1^{M-M} , J_2^{M-M} and J_1^{M-Re} ($M = \text{Fe, Cr}$) exchange interactions are also indicated (see text).

The observed features for SCRO are significantly broader than for BFRO, probably due to the larger degree of antisite disorder. Still, the A_{1g} symmetric stretching mode could be also clearly identified at $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. A remarkable shift of this mode is observed on cooling for both studied compounds. In addition, a splitting of the F_{2g} mode is observed at low temperatures for BFRO (see inset of Fig. 2(a)). For SCRO, only a broad band is observed

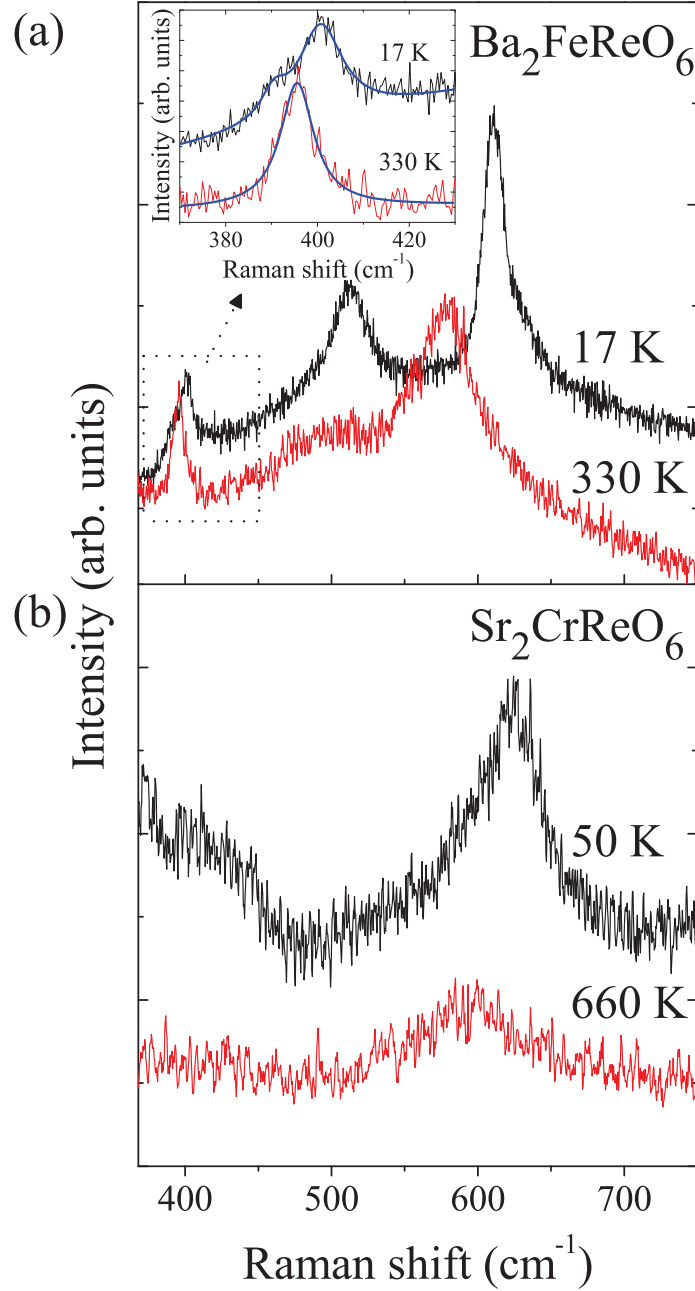


FIG. 2: (Color online) Raman spectra of polycrystalline $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ ($T_c = 305$ K) at 17 and 330 K (a) and $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ ($T_c \sim 605$ K) at 30 and 630 K (b). The inset shows in detail the region of the F_{2g} bending mode of $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ at 330 and 17 K. Smooth lines are fits to this region using one and two Lorentzian peaks, respectively.

in the $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ region, therefore the evolution of the F_{2g} mode with temperature could not be reliably analyzed.

Figures 3(a-c) show the T -dependent position and linewidth of the three observed Raman modes of BFRO, obtained from fits to Lorentzian profiles. Figure 3(d) shows the same for the A_{1g} mode of SCRO. The solid red curves represent the expected behavior for an anharmonic phonon decay through phonon-phonon scattering [22]. For BFRO, the A_{1g} mode shows a large anomalous hardening ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) below T_c , while the E_g mode presents a conventional behavior. For SCRO, the A_{1g} mode also shows an anomalous hardening of $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ on cooling below T_c . For the F_{2g} mode of BFRO, the analysis was performed under two distinct procedures. First of all, this mode was fitted with a single Lorentzian peak for all T . The right panel of Fig. 3(c) shows the T -dependence of the obtained linewidth, with a clear broadening below $T_c = 305 \text{ K}$. As seen in the inset of Fig. 2(a), this apparent broadening is actually a peak splitting that becomes unresolved close to T_c . Another analysis was then performed using two peaks for the fits below T_c . The left panel of Fig. 3(c) shows the obtained peak positions.

The difference between the observed A_{1g} phonon frequency and the conventional anharmonic behavior for BFRO is given in Fig. 4(a), as well as the neutron intensity of the (101) magnetic reflection that is proportional to $[\vec{\mu}(\text{Fe}) - \vec{\mu}(\text{Re})]^2$ (Ref. [7]). The scaling of both curves is remarkable, further supporting the magnetic origin of the A_{1g} phonon anomaly. The magnetic field dependence of the A_{1g} phonon position and linewidth of BFRO at 5 K were also investigated and are shown in Figs. 4(b) and 4(c), respectively, with no observable changes. Intergrain tunnelling magnetoresistance measurements given in Fig. 4(d) indicate a reorientation of the magnetic domains parallel to applied fields consistent with previous results [14, 15]. Since this experiment was performed in a pelletized polycrystalline sample, the magnetic moments must be reoriented without a physical rotation of the grains. We conclude that the A_{1g} phonon energy is insensitive to the spin orientation with respect to the crystalline axes of each grain.

The phonon renormalization associated with magnetic ordering is normally interpreted in terms of the conventional spin-phonon coupling effect [23, 24]. This coupling occurs if the exchange integrals are sensitive to a normal coordinate, leading to magnetic contributions to the harmonic energy of the lattice. One of the signatures of this effect is the proportionality between the anomalous phonon shifts and the square of the spontaneous sublattice

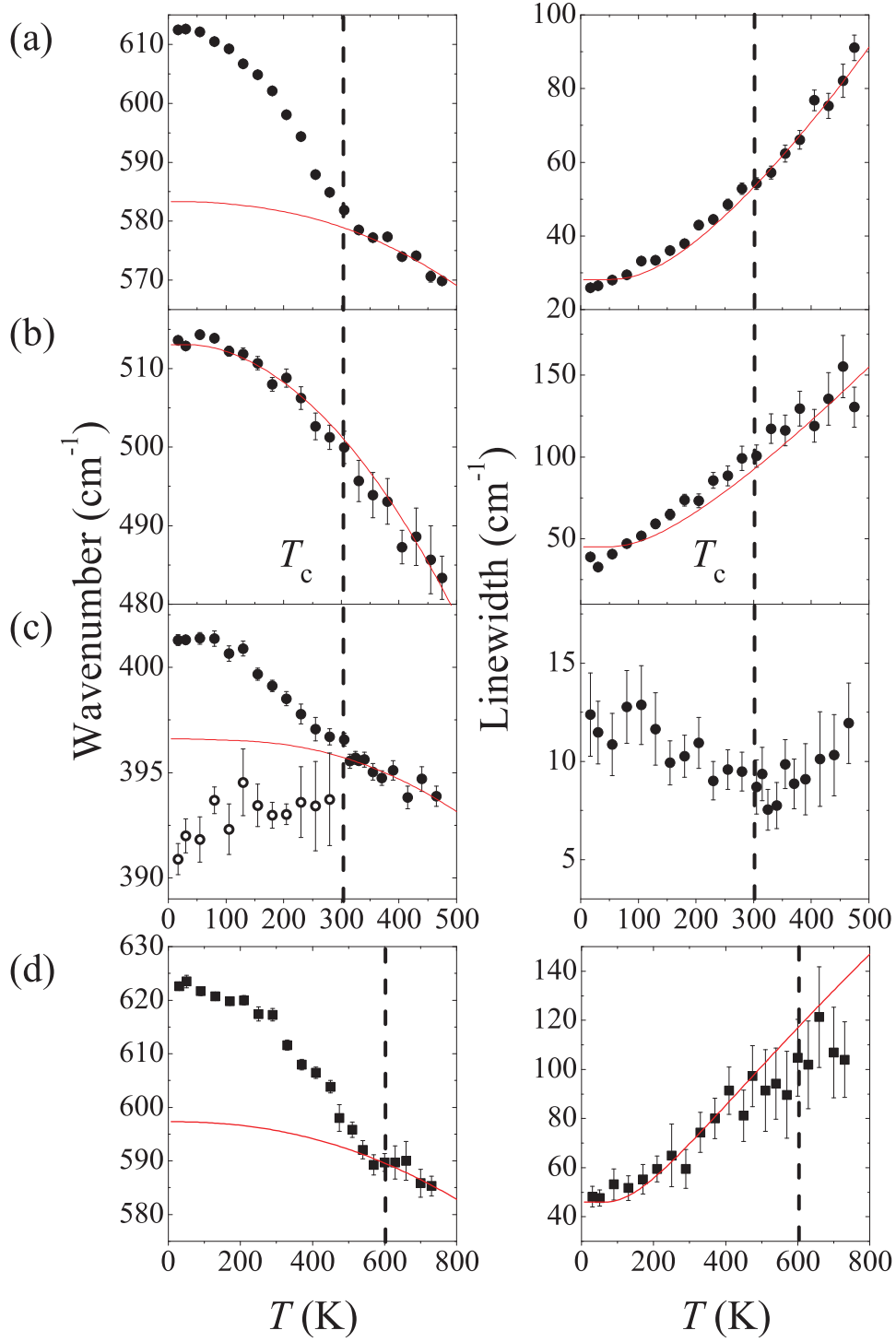


FIG. 3: (Color online) (a-c) Temperature dependence of the position and linewidth of the A_{1g} , E_g and F_{2g} modes of $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. (d) Similar to (a), for the A_{1g} mode for $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$. The solid curves give a fit of the conventional behavior above T_c , which is extrapolated below T_c [22].

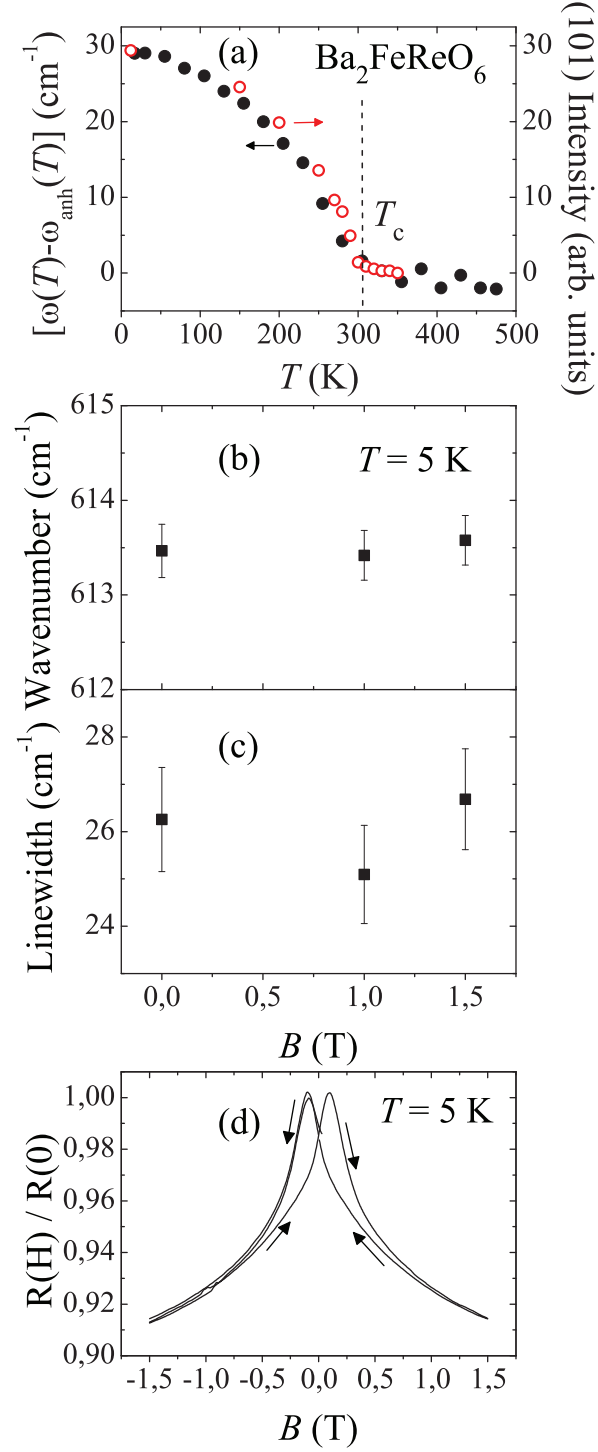


FIG. 4: (Color online) (a) Comparison between the phonon renormalization $[\Delta\omega(T)]$ and the neutron intensity of the (101) magnetic reflection of $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. The dashed vertical line marks the magnetic ordering transition at $T_C \sim 305$ K. Magnetic field dependence of (b) position and (c) linewidth of the A_{1g} symmetric stretching mode and (d) normalized electric resistance of $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ at 5 K.

magnetization [23], consistent with Fig. 4(a). For the case of oxygen stretching modes in the quasi-cubic double perovskites, each oxygen connects a specific pair of nearest-neighbor M -Re magnetic ions (see Fig. 1). If one assumes that the spin-phonon coupling of the A_{1g} mode is due to nearest-neighbor J_{M-Re} modulation by the oxygen stretching vibration, each (M, Re) spin pair contributes to a term $\delta H = -1/2(\partial^2 J_{M-Re}/\partial x^2)x^2 \langle \vec{S}_M \cdot \vec{S}_{Re} \rangle$ to the elastic energy, where x is the coordinate of the oxygen ion along the line connecting M and Re ions. Thus, each individual oxygen would contribute independently to the spin-phonon coupling, and both symmetric and anti-symmetric stretching modes should present identical energy anomalies. However, this is inconsistent with our observation for BFRO, in which the E_g anti-symmetric stretching mode does not show any observable Raman shift anomaly at T_c (see Figs. 2 and 3(b)), in stark contrast to the A_{1g} anomaly. Based on this consideration, we discard the modulation of J_{Fe-Re} as the main source of the A_{1g} energy renormalization for BFRO.

The structural transition at $T_s = T_c$ for BFRO associated with the strong spin-orbit coupling of Re $5d$ electrons [7] might be also considered as a possible cause for the observed A_{1g} phonon frequency anomaly. However, for SCRO the structural transition occurs at $T_s = 260 \text{ K} \neq T_c$ [17], while the A_{1g} phonon energy anomaly occurs below $T_c \sim 605 \text{ K}$, excluding this possibility. On the other hand, the splitting of the F_{2g} triply degenerate bending mode in two peaks below T_s for BFRO (see Fig. 3(c)) is most likely related with the symmetry lowering to a tetragonal unit cell [7].

The coupling of the A_{1g} mode with the Re and M local moments actually occurs through the electron-phonon interaction. The symmetric stretching mode modulates the chemical pressure of the oxygen octahedra into the Re and M ions. Since the Fermi electrons show mixed Re $5d$, O $2p$, and M $3d$ character, the occupation of each of these orbitals is related to such chemical pressure. Indeed, when the oxygen cage is closer to the Re ions, the Re (M) $5d$ ($3d$) occupation is expected to be lower (higher) with respect to the equilibrium oxygen positions, due to the Coulomb repulsion between the Fermi electrons and the O^{2-} ions. Thus, the A_{1g} mode is able to modulate the Re $5d$ and M $3d$ occupations. Since these are half-metallic materials, the magnitudes of the local Re and M spins will consequently be also modulated. Indeed, a smaller density of Re $5d$ electrons and a correspondingly larger density of minority-spin M $3d$ electrons, associated with an instantaneously compressed ReO_6 oxygen cage by the A_{1g} mode, will reduce both Re and M local spin magnitudes with

respect to the equilibrium value. This effect does not occur for the antisymmetric stretching mode because this mode does not modulate the volume of the oxygen octahedra and the chemical pressure into the transition-metal ions (see Fig. 1).

The record-high energy renormalization of the breathing lattice mode below T_c can be rationalized using the coupling of this mode with the local moments argued above. While in the conventional formulation of the spin-phonon coupling [23, 24] the phonon renormalization occurs solely due to the sensitivity of the exchange integrals to the normal coordinate η , in the present case also the spin magnitudes are functions of η for the A_{1g} mode. This leads to an additional pathway to the phonon renormalization. The essential physics is captured by a simple ground state calculation for the magnetic exchange energy of the collinear ferrimagnetic state, using the magnetic energy per formula unit $E_\eta = -C_1 S_M^2 - C_2 S_M S_{Re}$, where $C_1 = 3(2J_1^{M-M} + J_2^{M-M})$ and $C_2 = 3J_1^{M-Re}$. The exchange integrals J_1^{M-M} , J_2^{M-M} and J_1^{M-Re} are represented in Fig. 1. The half-metallic states of BFRO and SCRO imply the condition $S_{Fe}(\eta) = S - S_{Re}(\eta)$, where S is the constant net spin. Expanding $S_{Re}(\eta)$ in power series, the quadratic correction to the exchange energy at $T = 0$ is:

$$\delta E^{(2)}(\eta) = \{-C_1[(S_{Re}^0)^2 - (S - S_{Re}^0)S_{Re}^{\prime\prime 0}] - C_2[-(S_{Re}^0)^2 + (S/2 - S_{Re}^0)S_{Re}^{\prime\prime 0}]\}\eta^2, \quad (1)$$

where $S_{Re}^0 \equiv dS_{Re}/d\eta(\eta = 0)$ and $S_{Re}^{\prime\prime 0} \equiv d^2S_{Re}/d\eta^2(\eta = 0)$. This term adds to the lattice harmonic potential and renormalizes the phonon energy. For $T > T_c$, the exchange energy is null, while for $(0 < T < T_c)$ the orientational disorder caused by the thermally-activated spin waves must be taken into account, and the phonon renormalization is proportional to the spin correlation function such as in the conventional spin-phonon coupling [23, 24], consistent with our results (see Fig. 4(a)). The very large effect observed for the A_{1g} mode is due to a strong sensitivity of the Re/ M local moments to the chemical pressure into the Re and M sites, caused by the presence of itinerant spin-polarized electrons with mixed M $3d$ and Re $5d$ character.

In summary, Raman scattering experiments in BFRO and SCRO show a large hardening of the A_{1g} symmetric stretching mode of the oxygen octahedra below T_c . The remarkable magnitude of this effect and a comparison with the behavior of the anti-symmetric stretching mode shows this is not associated with a conventional spin-phonon coupling mechanism. A sensitivity of the local Re and Fe/Cr electronic densities and spin moments to the A_{1g} lattice mode is inferred from our data, implying that a novel collective excitation involving

the lattice, spin, and charge degrees of freedom is formed. This excitation is possibly not restricted to Re-based double perovskites, being rather present in other materials in which local electronic and spin densities are strongly dependent of a normal coordinate.

We thank D.O. Souza and J. Depianti for support in the synthesis of SCRO. LNLS is acknowledged for concession of beamtime. This work was supported by Fapesp, CNPq and CAPES, Brazil.

-
- [1] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
 - [2] for a review, see D. Serrate, J.M. De Teresa, and M.R. Ibarra, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 023201 (2007).
 - [3] E. Granado, Q. Huang, J.W. Lynn, J. Gopalakrishnan, R.L. Greene, and K. Ramesha, *Phys. Rev. B* **66**, 064409 (2002).
 - [4] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **65**, 144404 (2002).
 - [5] H. Iwasawa, T. Saitoh, Y. Yamashita, D. Ishii, H. Kato, N. Hamada, Y. Tokura, and D.D. Sarma, *Phys. Rev. B* **71**, 075106 (2005).
 - [6] M. Sikora, Cz. Kapusta, M. Borowiec, C.J. Oates, V. Prochazka, D. Rybicki, D. Zajac, J.M. De Teresa, C. Marquina, and M.R. Ibarra, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 062509 (2006).
 - [7] 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 (2007).
 - [8] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, Y. Tomioka, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **59**, 11159 (1999).
 - [9] H. Wu, *Phys. Rev. B* **64**, 125126 (2001).
 - [10] H. -T. Jeng and G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **67**, 094438 (2003).
 - [11] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, and A. Delin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 032513 (2005).
 - [12] I.V. Solovyev, *Phys. Rev. B* **65**, 144446 (2002).
 - [13] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, H. Guo, and A. Gupta, *Phys. Rev. B* **75**, 104118 (2007).
 - [14] W. Prellier, V. Smolyaninova, A. Biswas, C. Galley, R.L. Greene, K. Ramesha, and J. Gopalakrishnan, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 965 (2000).

- [15] J.M. De Teresa, D. Serrate, J. Blasco, M.R. Ibarra, and L. Morellon, *J. Magn. Magn. Mater* **290-291**, 1043 (2005).
- [16] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, Y. Takenoya, A. Ohkubo, M. Kawasaki, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 328 (2002).
- [17] J.M. De Teresa, D. Serrate, C. Ritter, J. Blasco, M.R. Ibarra, L. Morellon, and W. Tokarz, *Phys. Rev. B* **71**, 092408 (2005).
- [18] J. Blasco, J.M. Michalik, J. García, G. Subías, and J.M. De Teresa, *Phys. Rev. B* **76**, 144402 (2007).
- [19] J. Gopalakrishnan, A. Chattopadhyay, S.B. Ogale, T. Venkatesan, R.L. Greene, A.J. Millis, K. Ramesha, B. Hannoyer, and G. Marest, *Phys. Rev. B* **62**, 9538 (2000).
- [20] N. Rammeh, K.G. Bramnik, H. Ehrenberg, H. Fuess, and A. Cheikh-Rouhou, *J. Magn. Magn. Mater.* **278**, 14 (2004).
- [21] F.F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr, S.W. Kycia, D. Bruno, and R. Droppa Jr, *J. Synchr. Rad.* **13**, 46 (2006).
- [22] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [23] E. Granado, A. García, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. D. Sánchez, A. Caneiro, and S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B* **60**, 11879 (1999).
- [24] W. Baltensperger and J. S. Helman, *Helv. Phys. Acta* **41**, 668 (1968).

BIBLIOGRAFIA

- A. B. Sushkov, O. T. (2005). Probing Spin Correlations with Phonons in the Strongly Frustrated Magnet ZnCr_2O_4 . *Physical Review Letters* , 94 (137202).
- A. F. L. Moreira. (2009). Espalhamento Raman em Perovskitas Duplas. *Tese de Mestrado* . Campinas.
- A.F. García-Flores, A. F. (2011). Spin-Electron-Phonon Excitation in Re-based Half-Metallic Double Perovskite. *Submetido à PRL* .
- A.F. García-Flores, E. G.-W. (2007). Magnetically frustrated behavior in multiferroics RMn_2O_5 (R = Bi, Eu, and Dy): A Raman scattering study. *Journal of Applied Physics* , 101 (09M106).
- C. Azimonte, J. C. (2007). Incipient Orbital Order in Half-Metallic $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$. *Physical Review Letters* , 98 (017204).
- C. V. Raman. (1928). A classical Derivation of the Compton Effect. *Indian Journal of Physics* , 3 (357-369).
- D. Serrate, J. M. (2007). Double Perovskites with ferromagnetism above room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter* , 19 (023201).
- E. Granado, A. G. (1999). Magnetic ordering effects in the Raman spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$. *Physical Review B* , 60 (11879).
- E. Granado, N. O. (2001). Dramatic Changes in the Magnetic Coupling Mechanism for La-Doped CaMnO_3 . *Physical Review Letters* , 86 (5385-5388).
- E. Granado, N. O. (1998). Phonon Raman Scattering in $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R = La, Pr; A = Sr, Cr). *Physical Review B* , 58 (11435).
- E. J. Cussen, P. D. (2000). Crystal and Magnetic Structures of 2H BaMnO_3 . *Chemistry of Materials* , 12 (831-838).
- G. M. Keith, C. A. (2004). Synthesis, Crystal Structure, and Characterization of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_3$: A High Permittivity 12R-Type. *Chemistry of Materials* , 16 (2007-2015).
- H. Kato, T. O. (2004). Structural and electronic properties of the ordered double perovskites A_2MReO_6 (A=Sr,Ca; M=Mg,Sc,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Zn).... *Physical Review B* , 69 (184412).
- H. Schmid. (2008). Some symmetry aspects of ferroics and single phase multiferroics. *Journal of Physics: Condensed Matter* , 20 (434201).

- J. M. De Teresa, D. S. (2005). Investigation of the high Curie temperature in $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$. *Physical Review B* , 71 (092408).
- J. M. Michaelik. (2008). *Structural, magnetic and electronic properties of Re-based double perovskites*. Zaragoza.
- J. R. Ferraro, K. N. (1994). *Introductory Raman Spectroscopy*. San Diego: Academic Press.
- L. D. Landau, E. M. (1975). *The classical theory of fields*. Butterworth Heinemann.
- L. Miranda, A. F.-C. (2009). Composition-Structure-Property Relationships of 6H- and 12R-Type Hexagonal $\text{Ba}(\text{Mn,Ti})\text{O}_{3-\delta}$ Perovskites. *Chemistry of Materials* , 21 (1731–1742).
- M. Cardona, G. G. (1982). *Light Scattering in Solids II* (Vol. 2). New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- M. Fiebig. (2005). Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics* , 38 (R123-R152).
- R. Singh. (2002). C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. *Physics in Perspective* , 4 (399-420).
- S. Blundell. (2001). *Magnetism in Condensed Matter*. New York: Oxford Press.
- S. Wada, M. Y. (2000). Crystal structure of barium titanate fine particles including Mg and analysis of their lattice vibrations. *Journal of Material Science* , 35 (3889 – 3902).
- W. Hayes, R. L. (1978). *Scattering of light by Crystals*. John Wiley & Sons.