

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FISICA GLEB WATAGHIN

**Estudo dos Materiais Ferroelétricos RMn_2O_5
(R=Bi, Eu) por Espectroscopia Raman**

Aluno: Alí Francisco García Flores

Orientador: Prof. Dr. Carlos Rettori

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar F. de Lima

**Tese apresentada ao Instituto
de Física “Gleb Wataghin” da
Universidade Estadual de
Campinas para a obtenção do
Título de Mestre em Física**

Dedicatória

À minha querida mãe, que esta no meu coração, pelo sacrifício em me educar e a minha irmã, Fariza, por continuar esse apoio.

Agradecimentos...

- A minha irmã Fariza pelo grande apoio em minha educação e que graças a ela agora estou dando mais um passo em minha formação.
- Ao Mestre e quase Dr. Herculano, muito especialmente, pela paciência no ensino e orientação no desenvolvimento de minha tese.
- Ao meu Orientador Professor Carlos Rettori, pela orientação no período da tese.
- À Professora Iris, pela ajuda com as medidas de raios-x e ao Oscar pelo tempo dado quando eu o precisei.
- Aos meus colegas do grupo, Dr. Pascoal Pagliuso, o Mestre e quase Dr. Ricardo pelas dicas neste período de tese.
- Aos técnicos Celso e Zairo e à secretária Valeria.
- Aos amigos do futebol: o Pepe, o Roddy, o Max, o Sebastian, o Enver, o Daniel, o Walter e muitos outros, não só pelas horas de diversão, mas também pelas discussões das materiais.
- E outro agradecimento especial a minha namorada Marta, pelo apoio e compreensão.
- Ao CNPq pelo apoio econômico neste período de tese de mestrado.

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades ferroelétricas e magnéticas dos monocristais de $BiMn_2O_5$ e $EuMn_2O_5$, usando Espectroscopia Raman, Calor Específico, Susceptibilidade Magnética e Difração de Raios-X. Estes compostos têm simetria ortorrômbica com grupo espacial $Pbam$, cujas celas unitárias contém duas unidades de fórmula. Eles são magneticamente similares já que suas propriedades magnéticas são devido ao subsistema de manganês.

As medidas de calor específico mostraram o ordenamento antiferromagnético com $T_N=39K$ em $EuMn_2O_5$ e com $T_N=38K$ em $BiMn_2O_5$. Para $EuMn_2O_5$ outra transição foi mostrado a 21K que poderia ser causado por propriedades magnéticas e estruturais.

O monocristal de $BiMn_2O_5$ foi orientado com auxílio de difração de raios-X e por medidas Raman ($\lambda=514.54nm$) verificamos todas as regras de polarização para os modos permitidos. Para $BiMn_2O_5$ e $EuMn_2O_5$ observamos 11 modos vibracionais ($6A_g$, $4B_{1g}$, e $1B_{3g}$) e 10 modos vibracionais ($6A_g$, $1B_{1g}$, $2B_{2g}$, $1B_{3g}$), respectivamente dos 24 esperados ($6A_g$, $6B_{1g}$, $6B_{2g}$, e $6B_{3g}$)

A dependência de temperatura dos modos vibracionais Raman de $BiMn_2O_5$ entre $30K$ e $450K$ apresentam um “softening” na frequência abaixo da transição antiferromagnética, $T_N=40K$, que é atribuído à interação de supertroca entre os íons de Mn via os átomos de O ($Mn-O-Mn$). Também, alguns modos mostraram uma anomalia na frequência por volta de $300 K$, que pode estar associado à transição de fase ferroelétrica reportado na literatura. Porém, a evolução da largura de linha não mostra anomalia alguma.

Abstract

In this work we studied the magnetic and electric properties of $BiMn_2O_5$ and $EuMn_2O_5$ single crystals using Raman Spectroscopy, Specific Heat, Magnetic Susceptibility, and x-ray Diffraction. These compounds have orthorhombic symmetry, space group $Pbam$, and unit cell with two formula units. The two systems are magnetically similar since the magnetism is associated to the manganese ions subsystem.

The specific heat measurements show an antiferromagnetic (AFM) ordering at $T_N = 39 K$ in $EuMn_2O_5$ and at $T_N = 38 K$ in $BiMn_2O_5$. $EuMn_2O_5$ presents another transition at $21 K$ that may be due to magnetic and/or structural transitions.

The $BiMn_2O_5$ single crystal was oriented in a Laue x-ray experiment. Using Raman measurements (laser line: $\lambda = 514.54 nm$) we have verified all the polarization selection rules for the allowed modes. For $BiMn_2O_5$ and $EuMn_2O_5$ we observed, respectively, 11 modes ($6A_g, 4B_{1g}, 1B_{3g}$) and 10 modes ($6A_g, 6B_{1g}, 6B_{2g}, 6B_{3g}$) out of the 24 expected modes ($6A_g, 6B_{1g}, 6B_{2g}, 6B_{3g}$).

The temperature dependence of the $BiMn_2O_5$ Raman modes between $30 K$ and $450 K$ present a frequency softening below the AFM transition, $T_N \approx 40 K$, which is attributed to the superexchange interaction between the Mn ions throughout the O atoms (Mn-O-Mn). Furthermore, some of the modes show a frequency anomaly around $300 K$, that may be associated to the ferroelectric phase transition reported in the literature. However, the temperature evolution of their linewidth did not show any anomaly.

Conteúdo

Capítulo 1

Introdução

1.1 Breve Histórico	1
1.2 Espalhamento Raman	
1.2.1 Introdução: Aproximação Harmônica	3
1.2.2 Observação do Espectro Raman	6
1.2.3 Regras de Seleção	8
1.2.4 Efeitos de anarmonicidade na frequência e largura de linha dos fônons	9
1.2.5 O Acoplamento Spin-Fônon	12
1.3 Magnetismo	
1.3.1 Introdução	18
1.3.2 Densidade de Magnetização e Susceptibilidade Magnética	19
1.3.3 Diamagnetismo	20
1.3.4 Paramagnetismo	21
1.3.5 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	25
1.4 Calor Específico	29
1.5 Equipamento Experimental	
1.5.1 Aparato Experimental para Espalhamento Raman	30
1.5.2 Aparato Experimental para Calor Específico	32
1.5.3 Aparato Experimental para Susceptibilidade Magnética	33
1.5.4 Aparato Experimental para Difração de Raios-X	35

Capítulo 2

Sistemas BiMn_2O_5 e EuMn_2O_5

2.1	Introdução a Ferroeletricidade e compostos Multiferroicos	36
2.2	Sistema BiMn_2O_5	
2.2.1	Propriedades Magnéticas e Ferroelétricas	40
2.2.2	Preparação e Estrutura	40
2.2.3	Fônons e Espalhamento Raman	42
2.2.4	Medições realizadas	
2.2.4.1	Medidas de calor Específico Susceptibilidade Magnética	43
2.2.4.2	Medidas de Espalhamento Raman por Fônons	46
2.3	Sistema EuMn_2O_5	
2.3.1	Propriedades Magnéticas e Físicas	57
2.3.2	Preparação e Estrutura	58
2.3.3	Fônons e Espalhamento Raman	59
2.3.4	Medições realizadas	
2.3.4.1	Medidas de calor Específico	59
2.3.4.2	Medidas de Espalhamento Raman por Fônons	60

Capítulo 3

3.1 Discussões	62
3.2 Conclusões	
3.1.1 Monocristal de BiMn_2O_5	64
3.1.2 Monocristal de EuMn_2O_5	65
3.3 Perspectivas Futuras	66
Referencias	67

INDICE DE FIGURAS

Capitulo 1

1.1 Geometria de Espalhamento para polarização $y(z, z)x$	7
1.3.1 Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do campo para um paramagneto (Gd^{3+})	22
1.3.2 Comportamento típico de uma curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para Gd^{3+}	23
1.3.3 Alinhamento ferromagnético	26
1.3.4 Laço de histerese para um ferromagneto	27
1.3.5 Alinhamento antiferromagnético	28
1.5.1 Aparato experimental para Espalhamento Raman	31
1.5.2 Montagem experimental para Calor Específico	32
1.5.3 Esquema de um gradiômetro de segunda ordem das espiras de detecção	34
1.5.4 Esquema do Difractometro de Raios-X	35

CAPITULO 2

2.1 Histerese ferroelétrica	36
2.2 Estrutura cristalográfica ao longo do eixo “z” de BiMn_2O_5	41
2.3 Gráfico Calor Específico em função da temperatura	44
2.4 Gráfico da Susceptibilidade Magnética	45
2.5 Evolução dos parâmetros de rede e o volume em função da temperatura	46
2.6 Espectro da orientação experimental do monocristal de BiMn_2O_5	47
2.7 Espectros Raman para diferentes polarizações medidas a temperatura ambiente	48
2.8 Evolução dos modos vibracionais A_g , B_{1g} e B_{2g} em função da temperatura	49
2.9 Comportamento dos fônons A_g e B_{1g} em função da temperatura	50
2.10 Comportamento dos modos vibracionais $A_g(1)$, $A_g(2)$, B_{2g} e $B_{1g}(1)$ em função da temperatura	51
2.11 Comportamento da frequência dos modos $B_{1g}(2)$, $B_{1g}(3)$ e $B_{1g}(4)$ em função da temperatura	52
2.12 Comportamento da frequência dos modos $A_g(3)$, $A_g(4)$ e $A_g(5)$ em função da temperatura	53
2.13 Comportamento da largura de linha dos modos $A_g(1)$, $A_g(2)$, B_{2g} e $B_{1g}(1)$ em função da temperatura	54
2.14 Comportamento da largura de linha dos modos $B_{1g}(2)$, $B_{1g}(3)$ e $B_{1g}(4)$ em função da temperatura	55
2.15 Comportamento da largura de linha dos modos $A_g(3)$, $A_g(4)$ e $A_g(5)$ em função da temperatura	56
2.16 Gráfico de Calor Específico em função da temperatura	60
2.17 Evolução dos modos vibracionais com a temperatura	61

INDICE DE TABELAS

2.1 Coordenadas e posições atômicas na célula unitária de BiMn_2O_5	42
2.2 Coordenadas e posições atômicas na célula unitária de EuMn_2O_5	58

Capítulo 1

Introdução

1.1 Breve Histórico

O estudo experimental e teórico do espalhamento de luz pela matéria vem de longa data e somente por volta do fim do século XIX alguns aspectos do fenômeno começaram a ser entendidos.

Einstein mostrou que o vetor de onda do espalhamento conserva o momento entre os fótons incidente e espalhado ^[1]. Este espalhamento de luz por vibrações moleculares em líquidos, e atômicos em cristais, foi denominado *efeito Raman*. Ele é causado pela modulação da susceptibilidade (ou polarizabilidade do meio) pelas vibrações.

Após de uma atividade intensa na área, o estudo das propriedades vibracionais pelo *efeito Raman* ficou relegado a um grupo relativamente pequeno de pesquisadores devido, em parte, à fraqueza da intensidade de luz espalhada quando comparada à absorção infravermelha. Esta situação foi drasticamente modificada pela descoberta do laser de Helio-Néonio em 1961 e pelo subsequente desenvolvimento de espectrômetros ópticos melhorados utilizando novas técnicas de detecção. Estes avanços deram um renascimento aos estudos de espalhamento de luz pelo *efeito Raman*, os quais começaram em 1964 e ainda tem momento considerável.

Agora, utilizando a técnica de espalhamento de luz, podemos fazer o estudo de materiais ferroelétricos que começou há um século atrás quando constantes piezelétricas grandes foram observadas no material conhecido como Sal da Rochelli. Décadas depois foram reportados resultados de histerese, função dielétrica e tensão deste material ^[2] e logo, teorias emergiram para explicar suas anomalias dielétricas, piezelétricas, elásticas e comportamento da transição de fase ^[3]. Nos últimos 10 anos tem havido um grande incremento no entendimento da física fundamental dos ferroelétricos, o qual tem contribuído na otimização de materiais para aplicações em dispositivos específicos. Hoje em dia, ferroelétricos são utilizados em muitas aplicações incluindo transdutores e

atuadores (devido a sua piezeletricidade), capacitores (devido a sua alta permissividade dielétrica) e memórias (devido a suas propriedades de histerese).

Por outro lado, estudos de materiais magnéticos têm também muita importância. Nos últimos anos, avanços no crescimento de materiais nanométricos e técnicas de caracterização, têm levado a produção de materiais magnéticos que revelam uma nova gama de fenômenos físicos fascinantes. Estes fenômenos derivam do fato que elétrons possuem spin, assim como carga, embora dando um nível maior de complexidade à física envolvida permite mais um grau de liberdade nos desenhos de dispositivos. Hoje, a ciência e tecnologia de magnetismo esta sendo pressionada pela urgência de entender a nova física envolvida e a demanda da industria para melhorar a performance dos materiais. O impacto na sociedade dos recentes avanços na área de materiais magnéticos é muito extenso. Alguns exemplos, tais como incremento dramático em densidade de armazenagem de dados, são já evidentes. As descobertas de materiais magnetorresistivos gigante ^[4] e colossal ^[5], tem sido particularmente promissórios. Sensores, cabeças de leitura e memórias baseadas em multicamadas magnéticas magnetorresistivas gigante estão já comercialmente disponíveis. Outras propostas tecnológicas estão ainda sob desenvolvimento. Entre elas, *i*) válvulas magnéticas, as quais só permitem passagem de corrente quando capas ferromagnéticas adjacentes são orientadas por um campo magnético aplicado, e *ii*) transições de spin ^[6], nos quais corrente de spin polarizado são controlados por campos magnéticos mais que com campos elétricos. Também, sistemas com longos tempos de relaxação e coerência persistente de spin de elétrons estão sendo investigados para uso em computadores quânticos ^[7].

Recentemente, o estudo de materiais conhecidos como multiferroicos magnetoelétricos, simultaneamente ferroelétricos e ferromagnéticos, tem sido de grande interesse. Por exemplo, o YMnO_3 e o BiMnO_3 . Estes materiais teriam, potencialmente, todas as aplicações dos materiais ferroelétricos e ferromagnéticos. Além disso, uma ampla gama de novas aplicações pode ser desenhada ^[8], tal como, a habilidade de acoplar a polarização elétrica e a magnética permitindo um novo grau de liberdade no desenho de dispositivos. Outras aplicações incluem elementos de memória de estado-múltiplo, nos quais dados seriam armazenados em ambas as polarizações, elétricas e magnéticas. Por

tanto, o estudo dos fenômenos físicos fundamentais e as aplicações dos sistemas multiferroicos é rica e fascinante.

1.2 Espalhamento Raman

1.2.1 Introdução: Aproximação Harmônica ^[9]

As leis de conservação de energia e momento que governam a interação inelástica da luz e ondas de partículas com fônons, estão dados por:

$$\omega - \omega_0 \pm \omega(\vec{q}) = 0 \quad (1.2.1)$$

$$\vec{k} - \vec{k}_0 \pm \vec{q} - \vec{G} = \vec{0}, \quad (1.2.2)$$

onde ω_0, \vec{k}_0 e ω, \vec{k} caracterizam as frequências e vetores de onda da luz incidente e espalhada, respectivamente; \vec{G} é o vetor da rede recíproca; $\omega(\vec{q}), \vec{q}$ são a frequência e o vetor de onda da excitação elementar, ou fônon. O sinal positivo corresponde à excitação elementar de uma onda de rede pela onda incidente; o sinal menos aplica o processo onde uma onda de rede perde energia para o fóton espalhado.

Para a luz na região visível do espectro, $|\vec{k}_0|$ e $|\vec{k}|$ são da ordem de $1/1000$ de um vetor de onda recíproca, o que significa que o espalhamento Raman no visível só pode ser usado para estudar as vibrações de rede próximas ao centro da zona de Brillouin (isto é, ao redor de $|\vec{q}| \approx 0$). O espalhamento é produzido pela polarização das nuvens eletrônicas dos átomos no campo de radiação e a subsequente emissão da radiação dipolar. O campo elétrico \vec{E}_0 da luz incidente induz uma polarização \vec{P} no meio dependente do campo elétrico e a susceptibilidade χ do material da seguinte forma:

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \chi^{(1)} \vec{E}_0 + \vec{E}_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot \vec{E}_0 + \dots \quad (1.2.3)$$

Na eq. (1.2.3), o termo \vec{P}_0 é a polarização espontânea, que para materiais ferroelétricos é grande comparado com os outros termos. Os coeficientes $\chi^{(1)}$ e $\chi^{(2)}$ são as susceptibilidades de primeira e segunda ordem, onde o termo $\chi^{(1)}\vec{E}_0$ está relacionado com o espalhamento elástico e $\vec{E}_0\chi^{(2)}\vec{E}_0$ relacionado com espalhamento hiper-Raman que não será tema de discussão nesta tese. O campo eletromagnético periódico oscilante produzido pela polarização \vec{P} leva, por sua vez, a emissão de uma onda, a onda espalhada. Na aproximação clássica, a onda espalhada pode ser considerada como radiação dipolar do dipolo oscilante \vec{P} . Das leis da eletrodinâmica, a radiação dipolar pode ser representada como uma densidade de fluxo de energia na direção \hat{s} , isto é, o vetor Poynting \vec{S} , à distância r do dipolo como:

$$\vec{S} = \frac{\omega^4 \mathbf{P}^2 \sin^2 \theta}{16\pi^2 \epsilon_0 r^2 c^3} \hat{s} \quad (1.2.4)$$

Na eq. (1.2.4) θ é o ângulo entre a direção de observação \hat{s} e a direção das vibrações de \vec{P} . A susceptibilidade χ em eq. (1.2.3) para nosso caso é uma função das coordenadas dos fônons $X(\omega(\vec{q}), \vec{q})$, e assim, dos deslocamentos associados com a vibração da rede $[\omega(\vec{q}), \vec{q}]$. Similarmente, χ , também pode ser uma função de algumas outras excitações, por exemplo, as variações de densidade associadas com oscilações longitudinais do gás de elétrons livres (plasmons) ou variações tipo onda viajantes de magnetização (magnons) em ferromagnéticos perfeitamente ordenados.

χ pode ser expandido em termos de $X(\omega(\vec{q}), \vec{q})$:

$$\chi = \chi^0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial X} \right) X \quad (1.2.5)$$

Como só precisamos considerar excitações com $\vec{q} = \vec{0}$, podemos simplificar funções da forma $\exp(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)$ escrevendo para:

$$X = X_0 \cos(\omega(\vec{q}t)) \quad (1.2.6)$$

e

$$E_0 = \hat{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (1.2.7)$$

Substituindo eqs. (1.2.6), (1.2.7) e (1.2.5) em (1.2.3) se obtém:

$$P = \vec{P}_0 + \varepsilon_0 \chi^0 \hat{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{\partial \chi}{\partial X} X_0 \hat{E}_0 [\cos(\omega_0 + \omega(\vec{q}))t + \cos(\omega_0 - \omega(\vec{q}))t] \quad (1.2.8)$$

Da eq. (1.2.4) podemos ver que a radiação espalhada é proporcional ao quadrado da polarização. Portanto, a radiação espalhada contém, além da contribuição elástica de frequência ω_0 (espalhamento Rayleigh) dada pelo segundo termo da eq. (1.2.8), os termos conhecidos como bandas laterais Raman com frequências $\omega_0 \pm \omega(\vec{q})$. Os sinais (+) e (-) correspondem, respectivamente, aos fótons espalhados que tinham absorvido ou emitido a energia da excitação elementar de um fônon $(\omega(\vec{q}), \vec{q})$. As linhas com frequência menores ou maiores que ω_0 são chamadas de linhas Stokes ou Anti-Stokes, respectivamente.

Da eq. (1.2.8), um pré-requisito para a observação de uma linha Raman é que a derivada da susceptibilidade com respeito as coordenadas dos fônons, $\frac{\partial \chi}{\partial X}$, seja não nula. Esta derivada da susceptibilidade é chamada tensor Raman, o qual está relacionado com as propriedades de simetria do material e, portanto, determina as regras de seleção do espalhamento Raman.

1.2.2 Observação do Espectro Raman

Os principais parâmetros da radiação espalhada são a frequência, polarização e intensidade. Estudos detalhados do espalhamento de luz em cristais têm muito interesse, principalmente com a polarização da luz espalhada. Portanto, monocristais de boa qualidade óptica são desejáveis para estudos de polarização. A interpretação das medidas é muito simples se as direções dos feixes de luz e polarização coincidem com os eixos principais dos cristais. Porém, medidas feitas com respeito a um conjunto arbitrário de eixos em um cristal podem ser transformado aos eixos principais. Deve ser enfatizado que quando um feixe de luz polarizada se propaga em uma direção arbitrária através de um cristal birrefringente, ele é dividido em duas componentes perpendicularmente polarizadas com velocidades diferentes e as propriedades de polarização da luz mudam gradualmente quando atravessam o cristal ^[11].

O estudo do Espalhamento Raman utilizando a seção de choque do Espalhamento relacionado ao Tensor Raman, $\frac{\partial\chi}{\partial X}$, está descrito no capítulo 2 da ref. (10), onde pode ser observado que a seção de choque é proporcional a:

$$\left| \vec{\epsilon}_s \cdot \frac{\partial\chi}{\partial X} \cdot \vec{\epsilon}_i \right|^2, \quad (1.2.9)$$

onde $\vec{\epsilon}_i$ e $\vec{\epsilon}_s$ são os vetores unitários paralelos ao campo incidente e espalhado. Na fig. 1.1 mostramos um esquema dos vetores de polarização da luz incidente e espalhada onde a notação $y(z, z)x$ significa que o feixe incidente esta na direção “y” polarizada na direção “z”, e o feixe espalhado na direção x polarizada na direção “z”.

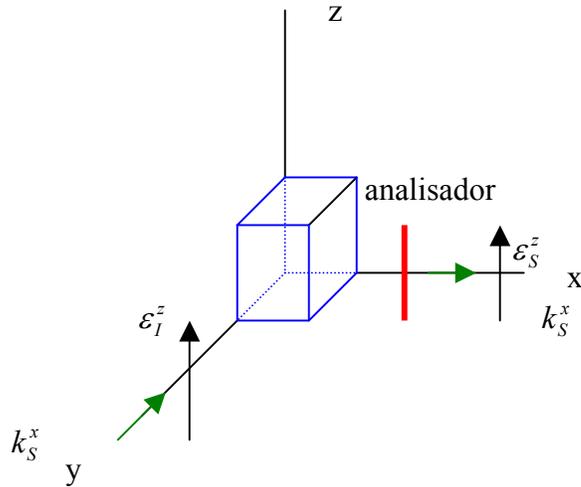


Figura 1.1: Geometria de espalhamento $y(z, z)x$.

Para o caso do nosso estudo foram escolhidos dois compostos com estrutura ortorrômbica. Portanto, para esta estrutura os tensores Raman são:

$$\begin{array}{cccc}
 \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 0 \\ g & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & h & \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix}, \\
 A_g & B_{1g} & B_{2g} & B_{3g}
 \end{array}$$

onde as letras $a, b, c, d, e, f, g, h, i$ representam as posições atômicas segundo a notação de Wyckoff. Os modos de simetria A_g , B_{1g} , B_{2g} e B_{3g} são as vibrações de rede óticas Raman ativo do material.

Aplicando a eq. (1.2.9) para as diferentes coordenadas cartesianas, teremos as dependência da polarização das 4 simetrias diferentes dadas acima:

$$\begin{aligned}
A_g &: \left| a\varepsilon_S^x \varepsilon_I^x + b\varepsilon_S^y \varepsilon_I^y + c\varepsilon_S^z \varepsilon_I^z \right|^2 \\
B_{1g} &: \left| e\varepsilon_S^x \varepsilon_I^y + d\varepsilon_S^y \varepsilon_I^x \right|^2 \\
B_{2g} &: \left| g\varepsilon_S^x \varepsilon_I^z + f\varepsilon_S^z \varepsilon_I^x \right|^2 \\
B_{3g} &: \left| i\varepsilon_S^y \varepsilon_I^z + h\varepsilon_S^z \varepsilon_I^y \right|^2
\end{aligned} \tag{1.2.10}$$

1.2.3 Regras de Seleção

Como já foi mencionado, o Tensor Raman está relacionado com a simetria do cristal.

Da eq. (1.2.9) vemos que o pré-requisito principal para a observação de linhas Raman é que $\frac{\partial\chi}{\partial X} \neq 0$. Neste ponto, é a simetria do cristal que nos fornecerá quais elementos do tensor Raman estarão presentes ou não. Portanto, os métodos de teoria de grupos serão muito úteis na obtenção destas regras de seleção. Um método bastante utilizado é conhecido como análise do fator de grupo e está resumido no trabalho de D.L. Rousseau, R.P. Bauman e S.P.S. Porto. (ref. 12). Neste trabalho encontram-se uma serie de tabelas, compiladas de tal forma que é possível se obter todos os modos ativos em Raman e Infravermelho com suas respectivas simetrias e regras de seleção, partindo apenas do conhecimento do grupo pontual da célula unitária e da simetria do sítio de cada átomo presente na célula.

1.2.4 Efeitos de anarmonicidade na frequência e largura de linha dos fônons^[13]

Na aproximação harmônica, para obter os modos normais de vibração do cristal utilizamos as seguintes aproximações: i) que os íons ocupam a posição de equilíbrio dada pela rede de Bravais, com ou sem uma base, e ii) que na expansão do potencial cristalino, em termos dos deslocamentos dos íons da sua posição de equilíbrio, termos superiores aos de segunda ordem são desprezíveis. A partir disso, escrevemos as equações de movimento para os íons e obtendo a matriz dinâmica para o sistema, temos todas as informações a respeito dos modos de vibração do cristal. Dentro desta aproximação são desprezadas as interações entre fônons que originariam algum tipo de decaimento em outros fônons. Esta aproximação é válida a baixas temperaturas, onde a energia térmica não é suficiente para causar grandes deslocamentos dos íons de suas posições de equilíbrio. Porém, quando a temperatura se eleva, estes deslocamentos aumentam em amplitude e não mais é possível desprezar os termos de ordem superior. Deste modo a aproximação harmônica deixa de ser uma boa aproximação, devendo-se levar em conta a interação fônon-fônon^[14].

Como resultado em altas temperaturas observamos anomalias no comportamento da frequência e largura de linha dos modos. A frequência ao invés de permanecer constante, diminui com o aumento da temperatura, o que pode ser entendido qualitativamente imaginando que os íons ligados pelo potencial harmônico se assemelham a vários sistemas massa-mola acoplados; o aumento na temperatura tem o efeito de aumentar a distância entre os íons e conseqüentemente tornar a “mola” menos rígida, diminuindo assim sua frequência de vibração. Já a largura de linha esta relacionada ao tempo de vida do fônon, através da relação de incerteza tempo-energia, como já demonstrado em experimentos de tempo de vida de fônons ópticos no domínio de tempo, utilizando-se pulsos ultracurtos gerados por laser em semicondutores.^[15] Deste modo, com o aumento da temperatura o acoplamento fônon-fônon se torna importante e assim esperamos que a largura de linha aumente com o aumento dos canais de decaimento para o fônon, que portanto, reduzem seu tempo de vida.

Cowley^[16] propôs uma teoria para explicar o comportamento da frequência e largura de linha para espalhamento Raman. Esta teoria é bastante geral, levando em conta

todos os processos possíveis de decaimento, e é o ponto de partida para modelos mais simples como o de Klemens ^[17] e Menendez e Cardona ^[18]. Daremos agora um breve resumo do conteúdo desta teoria.

Passaremos a utilizar, ao invés da frequência real do fônon, uma outra grandeza imaginária denominada frequência própria do fônon, que leva em conta os efeitos da largura de linha finita do modo:

$$\bar{\omega}(\vec{0}j; \omega_0) = \omega(\vec{0}, j) + \Delta(\vec{0}, j, \omega_0) + i\Gamma(\vec{0}, j, \omega_0) \quad (1.2.11)$$

onde j corresponde ao índice do ramo do modo, ω_0 é a frequência incidente, $\omega(\vec{0}, j)$ é a frequência harmônica do modo, Δ é o deslocamento desta frequência devido aos efeitos de anarmonicidade e Γ é a largura de linha do fônon.

Deste modo, obtém-se que a forma de linha para processos Stokes é uma lorentziana dada por:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \omega \partial \Omega_{Stokes}} \propto \frac{\Gamma(\vec{0}, j; \omega_0)}{[\omega(\vec{0}, j) - \omega_0 + \Delta(\vec{0}, j, \omega_0)]^2 + \Gamma^2(\vec{0}, j, \omega_0)} [n(\omega) + 1] \quad (1.2.12)$$

Levando em conta os efeitos de expansão térmica da rede e somente processos de decaimento do fônon em outros dois vetores de onda opostos, temos que o deslocamento da posição do pico é dado por:

$$\begin{aligned} \Delta(\vec{0}, j; \omega_0) = & \Delta^{(0)} + \frac{12}{\hbar} \sum_{\vec{q}j'} V \begin{pmatrix} \vec{0} & \vec{0} & \vec{q} & \vec{q} \\ j & j & j' & j' \end{pmatrix} [2n(\vec{q}j') + 1] - \\ & \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\vec{q}j_1j_2} \left| V \begin{pmatrix} \vec{0} & \vec{0} & \vec{q} & -\vec{q} \\ j & j & j' & j' \end{pmatrix} \right|^2 [n(\vec{q}j_1) + 1] \left(\frac{1}{\omega(\vec{q}j_1) + \omega(\vec{q}j_2) - \omega_0} \right) \end{aligned} \quad (1.2.13)$$

onde as somatórias se estendem sobre os vetores de onda \vec{q} e sobre os ramos j . O elemento V corresponde à transformada de Fourier do potencial do cristal em terceira ordem entre os estados de fônons, nos ramos j e j' com vetores de onda \vec{q} e $-\vec{q}$. O elemento n representa o fator de Bose-Einstein. O primeiro termo na expressão

corresponde à contribuição devida exclusivamente à expansão térmica e pode ser escrito como:

$$\Delta^{(0)}(T) = \omega_0(\vec{0}j) \exp\left[-3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT'\right] \quad (1.2.14)$$

Os parâmetros na expressão são: o coeficiente de expansão térmica linear α e o parâmetro de Grüneisen γ . Na grande maioria dos casos, este primeiro termo no deslocamento da posição do pico já é suficiente na descrição do comportamento da frequência com a temperatura, que fica então escrita como:

$$\bar{\omega}(T) = \omega_0 \left\{ 1 - \exp\left[-3\gamma \int_0^T \alpha(T') dT'\right] \right\} \quad (1.2.15)$$

Já a largura de linha, também em terceira ordem, representando processos de decaimento do fônon em dois outros vetores de onda opostos, é escrita como:

$$\Gamma(\vec{0}, j; \omega_0) = \frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{\vec{q}_1, \vec{q}_2} \left| V \begin{pmatrix} \vec{0} & \vec{q} & -\vec{q} \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \right|^2 [n(\vec{q}j_1) + n(-\vec{q}j_2) + 1] \delta(\omega(\vec{q}j_1) + \omega(-\vec{q}j_2) - \omega_0) \quad (1.2.16)$$

Como esta expressão é bastante complicada para se aplicar na prática, Klemens^[17] propôs um modelo bem mais simples de decaimento, onde um fônon óptico decai em dois acústicos do mesmo ramo $j_1 = j_2$ com frequências correspondendo à metade da frequência original ω :

$$\Gamma(\omega, T) = \Gamma(\omega, 0) [1 + 2n(\omega/2)] \quad (1.2.17)$$

Tendo em vista que neste modelo, inúmeros canais de decaimento foram ignorados, Menendez e Cardona ^[18] propuseram um modelo um pouco mais sofisticado, onde o fônon óptico decai em outros dois não necessariamente do mesmo ramo, obtendo para a largura de linha a expressão:

$$\Gamma(\omega, T) = \Gamma(\omega, 0) [1 + n(\omega(\bar{q}j_1)) + n(\omega(-\bar{q}j_2))] \quad (1.2.18)$$

Esta expressão fornece melhor acordo com os resultados experimentais. É importante comentar que modelos que levam em conta todos os processos de decaimento, como o de Cowley ^[16], fornecem sempre uma estimativa bem maior para a largura de linha.

1.2.5 O Acoplamento Spin-Fônon ^[19]

Em materiais magnéticos, a mudança da frequência de um fônon α com a temperatura pode ser escrita como:

$$\omega_\alpha(T) - \omega_\alpha(T_0) \equiv \Delta\omega_\alpha(T) = (\Delta\omega_\alpha)_{rede} + (\Delta\omega_\alpha)_{anarm} + (\Delta\omega_\alpha)_{ren} + (\Delta\omega_\alpha)_{sp-fôn} \quad (1.2.19)$$

O primeiro termo do lado direito da eq. (1.2.19), $(\Delta\omega_\alpha)_{rede}$, é a contribuição para a frequência do fônon da mudança das energias de ligação química devida à expansão ou contração da rede. Normalmente é aproximada pela lei de Grüneisen:

$$\left(\frac{\Delta\omega_\alpha}{\omega_\alpha} \right)_{red} = -\gamma_\alpha \left(\frac{\Delta V}{V} \right), \quad (1.2.20)$$

onde V é o volume da cela unitária, γ_α é o parâmetro de Grüneisen para o modo normal α , normalmente positivo. A rigor, a eq. (1.2.20) é aplicável a cristais com simetria cúbica ou para redes cristalinas que se expandem isotropicamente. Portanto, a lei de Grüneisen nem

sempre se aplica, e em geral a possibilidade de desvios de frequências de fônons devido à anomalia da rede deve ser considerada, mesmo na ausência de uma mudança no volume da cela unitária. Note que a expansão ou contração na rede devido a efeitos magnéticos, de anarmonicidade ou mudança na densidade eletrônica estão todos incluídos em $(\Delta\omega_\alpha)_{rede}$. O segundo termo da eq. (1.2.19), $(\Delta\omega_\alpha)_{anarm}$, é a contribuição anarmônica intrínseca, i.e., o desvio de frequência devido a efeitos de anarmonicidade a volume constante. O termo $(\Delta\omega_\alpha)_{ren}$ se refere ao efeito no fônon α de uma renormalização dos estados eletrônicos em alguma temperatura crítica. Finalmente, a contribuição spin-fônon, $(\Delta\omega_\alpha)_{sp-fôn}$, que é causada pela modulação de energia de acoplamento entre os spins do sistema pelo fônon α . A seguir é feita uma generalização dessa interação para uma estrutura cristalina qualquer, assumindo uma forma específica para as interações magnéticas envolvidas, no caso de uma Hamiltoniana de Heisenberg.

A energia de troca tem a forma:

$$H^{spin} \approx -\sum_{i,j>i} J_{ij} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle, \quad (1.2.21)$$

onde J_{ij} é a integral de troca entre os spins de dois íons magnéticos, que pode ser direta ou indireta intermediada por íons que se situem entre os dois íons magnéticos i e j . A somatória em i é feita sobre todos os íons magnéticos enquanto que a somatória em j é feita tal que cada par não seja considerado duas vezes. Finalmente, $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ é a função escalar média de correlação de spin. A integral de troca J_{ij} na eq. (1.2.21) depende, em última análise, da posição espacial dos íons magnéticos i e j , bem como a posição de qualquer outro íon, magnético ou não, que participe dos caminhos da integral de troca entre os íons i e j . A variação da integral de troca J_{ij} com a posição de qualquer um dado íon k pode ser obtida através de uma expansão de Taylor em função da posição nuclear deste íon:

$$\Delta J_{ij}(\vec{u}_k) = [\vec{u}_k \cdot \nabla_k] J_{ij} + \frac{1}{2!} [\vec{u}_k \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} + \dots, \quad (1.2.22)$$

onde \vec{u}_k é o vetor deslocamento em relação à posição de equilíbrio do íon k a uma dada temperatura tomada como referência. Este vetor pode ser separado em uma componente estática, devida a mudanças nas posições de equilíbrio com a temperatura, e uma componente dinâmica, devida a flutuações nas posições de equilíbrio pelas vibrações:

$$\vec{u}_k = \vec{u}_k^0 + \vec{u}_k(t), \quad (1.2.23)$$

onde \vec{u}_k^0 e $\vec{u}_k(t)$ são os deslocamentos estáticos e dinâmicos, respectivamente, do íon k . Assim, a eq. (1.2.23) pode ser separada em contribuições estáticas e harmônicas:

$$\Delta J_{ij}(\vec{u}_k(t)) = [\vec{u}_k^0 \cdot \nabla_k] J_{ij} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k^0 \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} + \frac{1}{2} [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} + \dots \quad (1.2.24)$$

Note que termos cujas médias temporais se anulam foram descartados da equação acima. Os termos estáticos do lado direito da eq. (1.2.24) dão origem a uma pequena acomodação na posição de equilíbrio de alguns íons em torno da temperatura de ordenamento de spin, à qual se denomina tensão de troca. Esse efeito contribui na mudança da frequência dos fônons apenas indiretamente, através do termo $(\Delta\omega_\alpha)_{rede}$ da eq. (1.2.19). Por outro lado, o termo dinâmico na eq. (1.2.24) será responsável por um acoplamento spin-fônon, como veremos a seguir. Desta equação, temos que a variação da integral de troca devido a deslocamentos harmônicos de todos os íons do cristal é dada por:

$$\Delta J_{ij}(t) = \frac{1}{2} \sum_k [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{ij}, \quad (1.2.25)$$

onde a somatória se dá sobre todos os íons do cristal. Assim, a variação de energia de troca dada pela eq. (1.2.21) devido às vibrações na rede será:

$$\begin{aligned}\Delta H^{sp-f\ddot{on}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j>i} \sum_k [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \left(\sum_k [\vec{u}_k(t) \cdot \nabla_k]^2 \right) \left(\sum_{i,j>i} J_{ij} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \right).\end{aligned}\quad (1.2.26)$$

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

$$\Delta H^{sp-f\ddot{on}} = \frac{1}{2} \sum_k \vec{u}_k(t) D_k^{spin} \vec{u}_k(t), \quad (1.2.27)$$

onde D_k^{spin} é um tensor 3x3, cujas componentes são derivadas segundas das integrais de troca, J_{ij} , com respeito a coordenadas cartesianas do íon k vezes a respectiva função de correlação de spin, $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, somados em i e j para os íons magnéticos, ou seja:

$$(D_k^{spin})_{l,m} = - \sum_{i,j>i} \frac{\partial^2 J_{ij}}{\partial (\vec{u}_k)_l \partial (\vec{u}_k)_m} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle. \quad (1.2.28)$$

Neste ponto fica bem claro que o termo $\Delta H^{sp-f\ddot{on}}$ será responsável, além de uma variação da energia de acoplamento magnético, por uma mudança na energia elástica do cristal, e, em última análise, por uma mudança nas autofreqüências de alguns fônons. De fato, o potencial elástico dos íons pode ser escrito, em uma aproximação harmônica, na forma [Ashcroft e Mermin, 1976, cap.22]:

$$U^{elast} = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \vec{u}_k(t) D_{k,k'}^{elast} \vec{u}_{k'}(t), \quad (1.2.29)$$

sendo que

$$D_{k,k'}^{elast} = \delta_{k,k'} \sum_{k''} \Phi_{k,k''} + \Phi_{k,k'} , \quad (1.2.30a)$$

$$(\Phi_{k,k'})_{l,m} = \frac{\partial^2 \phi_{k,k'}}{\partial (r_{k,k'})_l \partial (r_{k,k'})_m} , \quad (1.2.30b)$$

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

$$U^{harm} = U^{elast} + \Delta H^{sp-f\acute{o}n} = \frac{1}{2} \sum_k \bar{u}_k(t) (D_k^{elast} + D_k^{spin}) \bar{u}_k(t) + \frac{1}{2} \sum_{k,k' \neq k} \bar{u}_k(t) D_{k,k'}^{elast} \bar{u}_{k'}(t) \quad (1.2.31)$$

Como os elementos do tensor D_k^{spin} são compostos por termos proporcionais a $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$, fica claro que esse tensor se anula para temperatura bem acima da temperatura de ordenamento magnético do material ($T \gg T_c$, e possui componentes não-nulos para $T < T_c$. Assim, espera-se que as frequências de alguns modos de vibração, que participam do acoplamento magnético, sofram desvios a $T < T_c$. Note que se, para um dado modo normal de vibração, o valor médio no tempo de $\Delta H^{sp-f\acute{o}n}$ (vide eq. (1.2.27) for negativo a $T < T_c$, então este fônon estará contribuindo para estabilizar o acoplamento magnético. Por outro lado, a energia potencial média, e conseqüentemente a energia cinética média deste fônon serão reduzidas, e este se amolecerá a $T < T_c$. Assim, vale a associação:

Amolecimento do fônon \leftrightarrow estabilização do ordenamento magnético pela vibração,
Endurecimento do fônon \leftrightarrow desestabilização do ordenamento magnético pela vibração.

As equações de movimento para o íon k são dadas por:

$$M_k \ddot{\bar{u}}_k = -\nabla_k U^{harm} = -\sum_{k' \neq k} (D_{k,k'}^{elast} + \delta_{k',k} D_k^{spin}) \bar{u}_{k'} . \quad (1.2.32)$$

Busca-se soluções na forma de ondas planas:

$$\vec{u}_k(t) = \vec{\varepsilon}_k \exp i(\vec{K} \cdot \vec{R} - \omega t), \quad (1.33)$$

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

$$M_k \omega^2 \vec{\varepsilon}_k = \sum_{k''=1}^N \left(D_{k,k''}^{elast}(\vec{K}) + \delta_{k'',k} D_k^{spin} \right) \vec{\varepsilon}_{k''}, \quad (1.2.34)$$

onde

$$D_{k,k''}^{elast}(\vec{K}) = \sum_{\vec{R}} D_{k,k''(\vec{R},k'')}^{elast}, \quad (1.2.35)$$

Nas equações (1.2.34) e (1.2.35), o índice k'' denota um íon dentro da cela unitária, e portanto pode variar de 1 a N , ao passo que o índice k' indica qualquer íon do cristal, que pode ser identificado sem ambigüidades a partir dos índices \vec{R} e k'' , ou seja, $k' = k'(\vec{R}, k'')$. Podemos escrever a eq. (1.2.34) em uma forma mais compacta:

$$\left(D^{elast} + D^{spin} \right) \vec{\varepsilon} = \omega^2 \vec{\varepsilon}, \quad (1.2.36)$$

onde o vetor $\vec{\varepsilon}$ com $3N$ elementos é formado pelos N vetores $\vec{\varepsilon}_k$, e D^{elast} e D^{spin} são formados pelos tensores $\frac{1}{M_k} D_{k,k''}^{elast}(\vec{K})$ e $\frac{1}{M_k} D_k^{spin}$. Note que D^{spin} é um tensor bloco-diagonal. Diagonalizando o tensor $D^{elast} + D^{spin}$, obtém-se seus autovalores (frequências ao quadrado) e autovetores (modos normais e vibrações) no centro da zona de Brillouin.

Podemos separar a contribuição do termo de spin à frequência de um determinado fônon, considerando que esta contribuição é muito menor que a do termo elástico. Da eq. (1.2.34), obtém-se:

$$\omega_{\alpha}^2 = \hat{\varepsilon}_{\alpha} D^{elast} \hat{\varepsilon}_{\alpha} + \hat{\varepsilon}_{\alpha} D^{spin} \hat{\varepsilon}_{\alpha}, \quad (1.2.37)$$

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

$$\Delta\omega_{\alpha}^{sp-fôn} = \frac{1}{2\omega_{\alpha}} \hat{\varepsilon}_{\alpha} D^{spin} \hat{\varepsilon}_{\alpha}. \quad (1.2.38)$$

1.3 Magnetismo

1.3.1 Introdução

Trataremos agora de uma rápida introdução aos fundamentos de magnetismo e medidas magnéticas. Comentaremos conceitos básicos para uma melhor compreensão do leitor.

Todo material que exibe algum tipo de comportamento magnético, é estudado através do modo como varia sua magnetização, M . A medida de M através de um magnetômetro, em função da temperatura e a intensidade do campo magnético aplicado, permite de um modo geral caracterizar o tipo de magnetismo e importantes parâmetros a ele relacionados.

Com este objetivo existem dois tipos principais de medidas magnéticas:

- $M(H)$, magnetização como função do campo magnético aplicado para uma temperatura fixa.
- $M(T)$, magnetização como função da temperatura, para um campo magnético aplicado fixo.

A seguir daremos uma breve descrição dos diversos tipos de comportamento magnético que podemos observar.

1.3.2 Densidade de Magnetização e Susceptibilidade Magnética

Para temperatura $T=0$ a Densidade de Magnetização $M(H)$ de um sistema de volume V em um campo magnético uniforme H é definido por:

$$M(H) = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0(H)}{\partial H} \quad (1.3.1)$$

onde $E_0(H)$ é a energia do estado fundamental na presença de H .

Para um sistema em equilíbrio térmico a temperatura T , define-se a densidade de magnetização como a média do equilíbrio térmico da densidade de magnetização de cada estado excitado de energia $E_n(H)$:

$$M(H, T) = \frac{\sum_n M_n(H) \text{Exp}(-E_n/K_B T)}{\sum_n \text{Exp}(-E_n/K_B T)} \quad (1.3.2)$$

A susceptibilidade é definida por:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (1.3.3)$$

Na presença de um campo magnético uniforme o hamiltoniano de um íon ou átomo é modificado. A partir de cálculos feitos na referência (20) se tem uma equação que é a base para teorias de susceptibilidade magnética de átomos, íons ou moléculas:

$$\Delta E_n = \mu_B \vec{H} \cdot \langle n | \vec{L} + g_0 \vec{S} | n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle n | \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}) | n' \rangle \right|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle \quad (1.3.4)$$

onde:

μ_B : Magnéton de Bohr.

\vec{L} : Momentum angular orbital total.

\vec{S} : Operador Spin.

g_0 : fator-g eletrônico.

1.3.2 Diamagnetismo

Uma aplicação simples da equação (1.3.1.4) é a um sólido composto de íons com todas as camadas eletrônicas cheias. Então, tal íon tem spin e momento angular orbital zero no estado fundamental $|0\rangle$, isto é:

$$\vec{J}|0\rangle = \vec{L}|0\rangle = \vec{S}|0\rangle = 0 \quad (1.3.5)$$

Portanto, só o terceiro termo de (1.3.4) contribui ao deslocamento do campo induzido da energia do estado fundamental:

$$\Delta E_n = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle \quad (1.3.6)$$

Então, podemos ter a susceptibilidade de um sólido composto de N íons dado por:

$$\chi = \frac{-N}{V} \frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = \frac{-e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} \left\langle 0 \left| \sum_i r_i^2 \right| 0 \right\rangle \quad (1.3.7)$$

Esta equação é conhecida como a susceptibilidade diamagnética de Larmor.

Susceptibilidades são realmente medidas como susceptibilidades molares, baseados na magnetização por mol, mais que por centímetro cúbico. O termo diamagnetismo é aplicado a casos de susceptibilidade negativa, isto é, casos nos quais o momento induzido é oposto ao campo aplicado. A susceptibilidade diamagnética não depende da intensidade do campo e independe da temperatura. Esta susceptibilidade é bem menor que a susceptibilidade paramagnética (ver 1.3.3) e pode ser desprezada em medidas de dependência com a temperatura.

1.3.1 Paramagnetismo

O tipo mais simples de comportamento magnético observado é o paramagnetismo. O comportamento típico de um paramagneto está ilustrada nas figuras abaixo.

Na figura 1.3.1 temos o comportamento típico de uma medida $M(H)$ para um paramagneto:

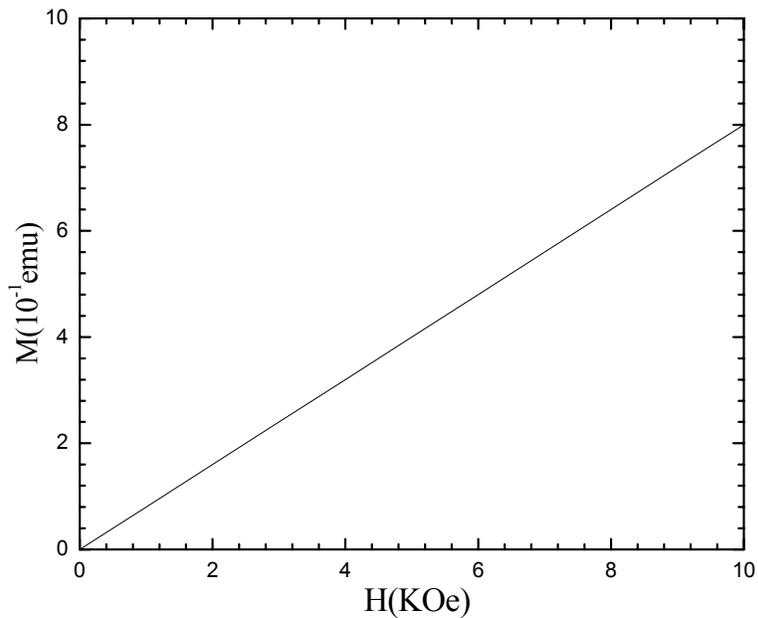


Figura 1.3.1: Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do campo para um paramagneto (Gd^{3+}).

A curva é linear, com magnetização reversível passando por zero. A susceptibilidade magnética já definida como $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$ corresponde a inclinação da curva $M(H)$ e está indicada na figura 1.3.2 para um paramagneto típico (Gd^{+2}). Neste caso, podemos escrever $\chi = \frac{M}{H}$ e portanto obtê-la de um experimento $M(T)$. Na escala à direita representamos a inversa da susceptibilidade em função da temperatura, onde se observa seu comportamento linear.

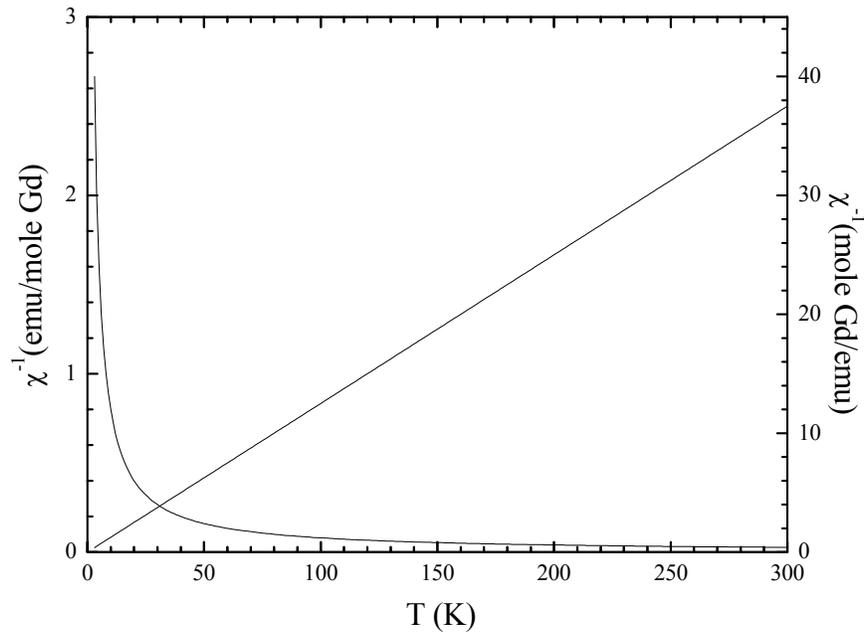


Figura 1.3.2: Comportamento típico de uma curva da susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para Gd^{3+} .

Nos materiais paramagnéticos, os átomos possuem momento magnético permanente, associado com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Quando um campo externo é aplicado, os momentos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de modo que a magnetização resultante é positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória, ocasionando uma diminuição da susceptibilidade magnética com a temperatura.

Este comportamento é típico do paramagnetismo do tipo Curie ^[20], experimentado por íons com elétrons desemparelhados, por exemplo, íons de terra rara que se comportam praticamente como íons livres numa estrutura cristalina. Para íons com momento angular total J , considerando como boa aproximação que a Hamiltoniana do íon pode comutar com o spin total \vec{S} e o momento angular orbital \vec{L} de modo que podemos descrever os estados dos íons pelos números quânticos L , L_z , S , S_z , J e J_z (acoplamento Russel-

Saunders [20]) e em condições tais que a energia térmica é muito maior do que a magnética $k_B T \gg g\mu_B H$ a susceptibilidade pode ser escrita como:

$$\chi^{Curie} = \frac{N}{3V} \frac{(g\mu_B)^2 J(J+1)}{k_B T} \quad (1.3.8)$$

onde N é o número de átomos presentes, V é o volume, g corresponde ao fator de Landé, dado como $g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]$, μ_B é o magnéton de Bohr e k_B constante de Boltzmann.

Em termos de numero efetivo de magnétons de Bohr dado por $p = g(JLS)[J(J+1)]^{1/2}$ podemos escrever ainda como:

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{(\mu_B p)^2}{k_B T} \quad (1.3.9)$$

Em unidades gaussianas a susceptibilidade molar pode ser escrita de modo mais simples como:

$$\chi^{molar} = \frac{C}{T} \quad (1.3.10)$$

com $C = \frac{p^2}{8}$.

Observamos neste ponto que o gráfico da inversa da susceptibilidade versus temperatura deve ser uma reta, com inclinação $\frac{1}{C}$, passando pela origem, como ilustrado na fig. 1a). No entanto, o que geralmente ocorre é que este gráfico não intercepta origem e passamos a escrever a expressão para susceptibilidade de um modo um pouco mais geral, conhecida a Lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.3.11)$$

Este desvio de comportamento provem basicamente das contribuições à magnetização devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos (desdobramento de campo cristalino) e ainda, principalmente, devido às interações de troca entre os íons magnéticos ^[21]. Estas interações não só deslocam a curva da origem, mas também alteram sua forma. Comentaremos mais sobre este assunto na seção seguinte.

Os elétrons de condução em metais também carregam momento magnético e estes podem se alinhar a um campo magnético externo. A contribuição paramagnética vinda dos elétrons de condução é conhecida como *paramagnetismo de Pauli*, e em comparação com o caso de Curie, possui valor bem pequeno e é praticamente independente da temperatura.

Também outro tipo de paramagnetismo praticamente independente da temperatura é o *paramagnetismo de Van Vleck*, presentes em isolantes com íons com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas. Esta contribuição nasce da excitação térmica dos mais baixos estados eletrônicos do material.

1.3.4 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Um material ferromagnético é aquele material que sofre uma transição da fase de alta temperatura que não tem um momento magnético macroscópico a uma fase de baixa temperatura que tem uma magnetização espontânea ainda na ausência de um campo magnético aplicado^[25]. A magnetização macroscópica é causada pelos momentos dipolares magnéticos (os quais são alinhados aleatoriamente na fase paramagnética de alta temperatura) tendendo a alinhá-los na mesma direção.

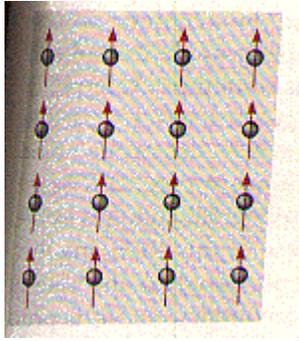


Figura 1.3.3: Alinhamento ferromagnético

Um subsequente alinhamento e reorientação dos domínios sobre aplicação de um campo magnético H , resulta em uma histerese na magnetização e densidade de fluxo B , assim como é mostrado na fig. 1.3.4. O material ferromagnético começa em um estado não magnetizado, e como o campo é incrementado na direção positiva, a indução magnética incrementa de zero à indução de saturação, B_s . Quando o campo é reduzido a zero depois da saturação, a indução decresce de B_s a B_r , a indução residual. O campo revertido requerido para reduzir a indução a zero é chamado a campo coercitivo, H_c .

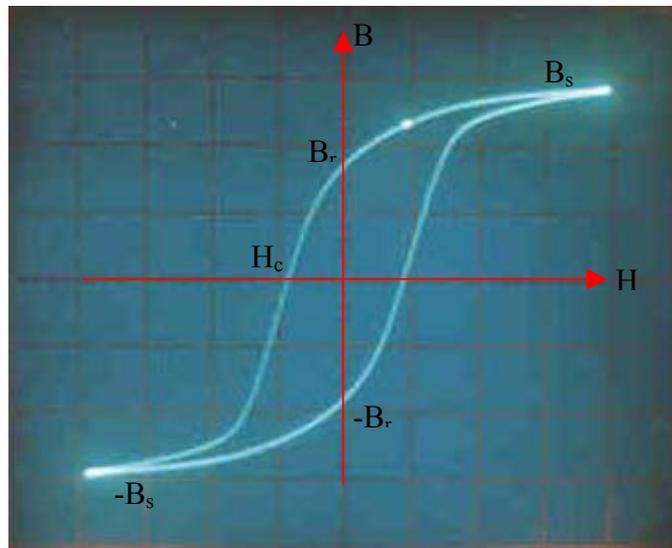


Figura 1.3.4: Laço de Histerese para um Ferromagneto

Em um antiferromagneto, todos os momentos magnéticos têm a mesma magnitude, mas eles têm direções opostas (fig. 1.3.5), assim, a magnetização total é zero.

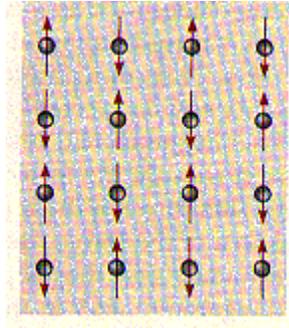


Figura 1.3.5: Alinhamento antiferromagnético

Geralmente, se constitui como boa aproximação para o tratamento teórico do ferromagnetismo e antiferromagnetismo à *teoria de campo médio (TCM)*, desenvolvida por P. Weiss ^[22], principalmente no tratamento das propriedades de sistemas onde os momentos magnéticos estão fortemente acoplados, gerando correlações que persistem em longas distancias ao longo do cristal e em todas as direções (correlações tridimensionais de longo alcance). Todavia, quando correlações de curto alcance são importantes (dimensionalidade passando para uma ou duas), ou quando se esta próxima à temperatura de ordenamento magnético, a *TCM* já começa a falhar.

A idéia principal da *TCM* é assumir a existência de um campo molecular agindo no cristal, que é proporcional à magnetização do material: $H_m = \lambda M$. Com este campo somado à presença de um campo externo aplicado, calcula-se facilmente a susceptibilidade para temperatura acima de T_C , T_N como tendo exatamente a formula da lei de Curie-Weiss (cap. 6 da ref. 23), sendo:

- Para ferromagnetismo $\theta_{FM} = \lambda_{FM} C$ com $\lambda_{FM} > 0$ e portanto $\theta_{FM} > 0$
- Para antiferromagnetismo $\theta_{AFM} = \lambda_{AFM} C / 2$ com $\lambda_{AFM} < 0$ e portanto $\theta_{AFM} < 0$.

Microscopicamente, podemos ainda descrever esta situação através da hamiltoniana de Heisenberg ^[24]:

$$\hat{H} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1.3.12)$$

que é traduzida na descrição de um sistema constituído por 1 par de elétrons com spins \vec{S}_1 e \vec{S}_2 . A constante J é chamada de constante de troca e é igual à diferença de energia entre os níveis com spins paralelos (estado tripleto) e antiparalelos (estado singleto). Vê-se que se $J > 0$ a configuração que minimiza a energia corresponde a aquela com $\vec{S}_1 // \vec{S}_2$, ou seja, é favorecido o acoplamento ferromagnético. Por outro lado, quando $J < 0$, a configuração que minimiza a energia corresponde aos spins antiparalelos, favorecendo deste modo o acoplamento antiferromagnético.

Para sistemas com muitos spins, a hamiltoniana de Heisenberg pode ser escrita como:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (1.3.13)$$

onde J_{ij} corresponde à constante de troca entre os íons i, j .

Utilizando-se esta hamiltoniana, podemos obter os mesmos resultados que a *TCM*, sendo que a constante λ não é mais um parâmetro fenomenológico, mas sim dado em termos das constantes de troca J_{ij} como:

$$\lambda = \frac{V \sum_{ij} J_{ij}}{N (g\mu_B)}$$

A susceptibilidade de um antiferromagnético se caracteriza por uma forte anisotropia. Imagine um antiferromagnético perfeito a 0K. Há algumas direções cristalográficas a serem descobertas pelo experimento, chamadas de eixos preferenciais, ou eixos fáceis de magnetização, paralelas às quais os spins estão alinhados. O eixo fácil pode ou não coincidir com o eixo cristalográfico. Um pequeno campo magnético aplicado

paralelo ao eixo fácil não causa qualquer torque nos spins e desde que os spins estão alinhados antiparalelamente $\chi_{//}(oK) = 0$. Com o aumento da temperatura, a agitação térmica faz os spins se desorientarem ligeiramente ocasionando um torque e assim um aumento na susceptibilidade.

Aplicado de outro modo, perpendicular ao eixo fácil, um torque surge em cada spin de modo que em cada par de spins orientados antiparalelamente haverá uma magnetização líquida resultando numa susceptibilidade praticamente constante.

1.4 Calor Específico

A primeira lei da termodinâmica estabelece que o incremento em energia, dU , de um sistema é igual à quantidade de calor absorvido pelo sistema, δQ , menos a quantidade de trabalho realizado pelo sistema, δW :

$$dU = \delta Q - dW$$

Isto significa que há uma quantidade chamada a energia interna, U , que é uma função da temperatura e o volume, e que a diferença entre dois valores de U é independente do caminho de ir de um estado a outro. Porém, a quantidade de calor absorvido pelo sistema depende do caminho para ir a um novo estado.

O calor específico desse sistema é definido como a quantidade de calor absorvido por variação unitária em temperatura.

Para um sistema a pressão constante, o calor específico é definido como

$$C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P.$$

1.5 Equipamento Experimental

1.5.1 Aparato Experimental para Espalhamento Raman

Os experimentos Raman foram realizadas num espectrômetro T 64000 da *Jobin–Yvon*. As amostras foram montadas num suporte a temperatura ambiente o qual foi acoplado a um dedo frio refrigerado por um sistema de circuito fechado de gás Hélio *DISPLEX*. Utilizamos a linha 514.5 nm de um laser de íon de Ar^{3+} (The Coherent INNOVA 70SERIES ION LASER) como energia de excitação. Um esquema da montagem utilizado esta mostrada na figura 1.5.1.

O feixe vindo do laser é focalizado com o auxílio de uma lente e dirigido sobre a amostra dentro do criostato numa geometria de quase-retroespalhamento. O feixe chega à superfície da amostra inclinado de aproximadamente 15° em relação à normal da superfície. A luz espalhada é coletada por uma outra lente que focaliza o sinal na entrada no espectrômetro.

Dependendo do tipo de experimento a ser realizado a luz do laser é polarizada antes de atingir a amostra e, com o auxílio do analisador antes da entrada do espectrômetro, podemos selecionar os vetores de polarização e obter a simetria adequada para cada modo.

Nos experimentos, o espectrômetro foi utilizado na configuração de triplo subtrativo, ou em outras palavras, as duas grades são utilizadas como filtro para o espalhamento elástico e a última age como monocromador. O sinal oriundo desta última grade é direcionada a um detector tipo CCD (Charge-Coupled Devices) e um sistema de aquisição coleta os dados os quais são enviados a um microcomputador.

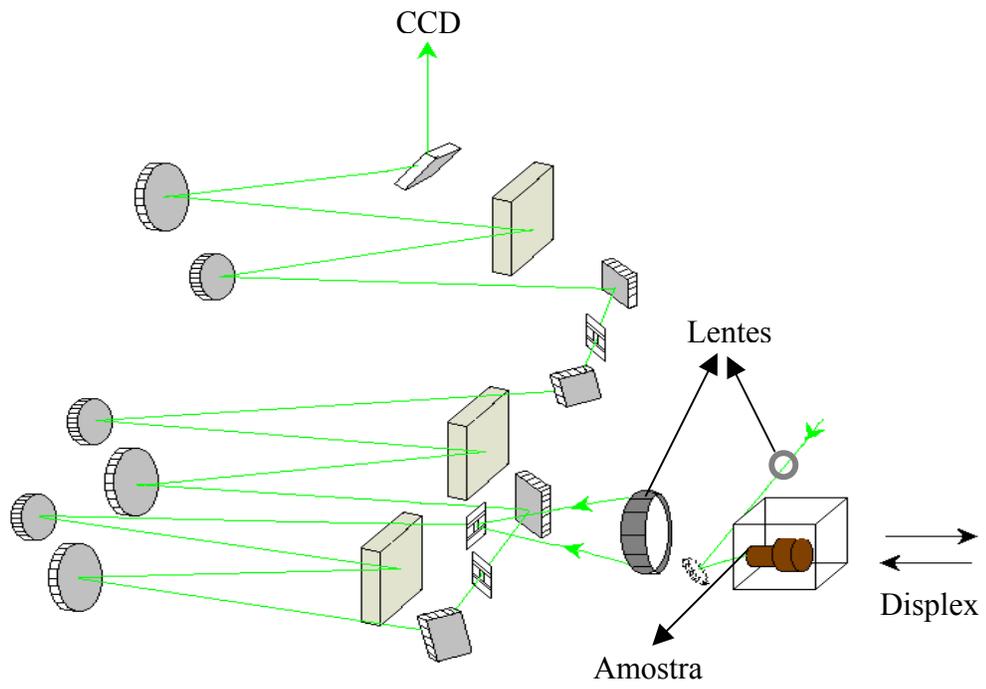


Figura 1.5.1: Aparato experimental para espalhamento Raman

1.5.2 Aparato experimental para Calor Específico

O calor específico à pressão constante é definido como sendo $C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$ com Q sendo o calor fornecido ao sistema e T a temperatura.

Um esquema da montagem experimental é dado abaixo.

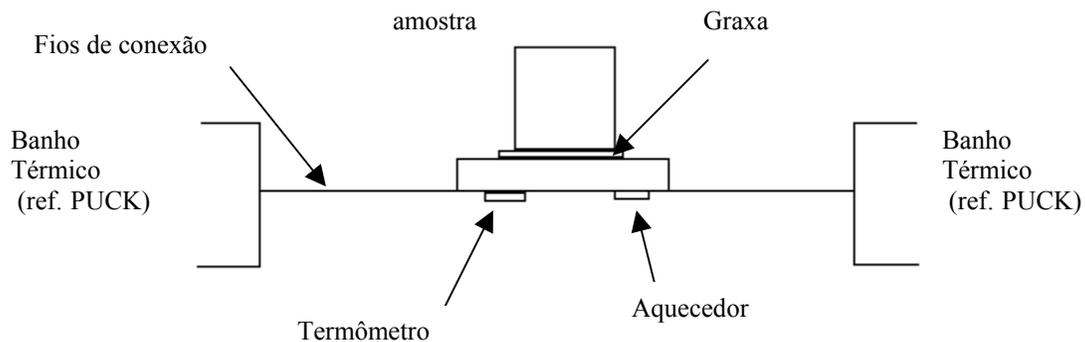


Figura 1.5.2: Montagem experimental para Calor Específico

Utilizamos uma montagem comercial da Quantum Design, que é uma opção do sistema integrado de medidas PPMS-9. A amostra é montada sobre um “PUCK” que consta de uma plataforma e 4 contatos térmicos: dois para o banho térmico, um para o termômetro e outro para o aquecimento.

O sistema aplica uma quantidade de calor conhecido a uma taxa constante durante um tempo fixo, seguindo por um período de resfriamento de mesma duração. Durante este processo a variação de temperatura é monitorada. A equação que descreve o processo é dada a seguir:

$$C_{Total} = \frac{dQ}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t)$$

onde K_w é a condutividade térmica do PUCK, T_b é a temperatura do banho térmico e $P(t)$ a potência aplicada.

A solução desta equação é do tipo exponencial $e^{t/\tau}$ e $\tau = \frac{C_{Total}}{K_w}$, onde se obtém o calor específico total. Uma medida previa é realizada com o PUCK sem a amostra e posteriormente subtraída da medida com a amostra para obter o calor específico do material.

1.5.3 Aparato Experimental para Susceptibilidade Magnética

A medida da susceptibilidade magnética foi realizada num magnetômetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) modelo MPMS-5 da Quantum Design. Este MPMS (Magnetic Property Measurement System) é um instrumento sofisticado analítico configurado especificamente para o estudo da magnetização e susceptibilidade magnética de amostras pequenas e permite medições entre 2 e 800 K para campos entre 0 e 5 T.

O magnetômetro consta de um sensor SQUID para medições de momento magnético com extrema exatidão e sensibilidade ($>10^{-6}$ emu).

O sensor consta basicamente de uma espira supercondutora fechada que inclui uma ou duas junções Josephson. A amostra é centralizada num conjunto de três espiras supercondutoras, montadas como um gradiômetro de segunda ordem (fig. 1.5.3). Um motor realiza então um movimento vertical na amostra que por sua vez causa variação de fluxo magnético nas espiras, gerando uma supercorrente, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Ela é então conduzida por fios supercondutores ao sensor SQUID. Este age basicamente como um conversor de corrente-tensão extremamente sensível e pela comparação com um sinal de uma amostra com momento conhecido (geralmente Paládio),

o equipamento é capaz de fornecer o valor para a magnetização do material. O campo magnético é aplicado por um magneto supercondutor constituído por vários fios supercondutores de modo à produzir um campo bastante estável na posição da amostra.

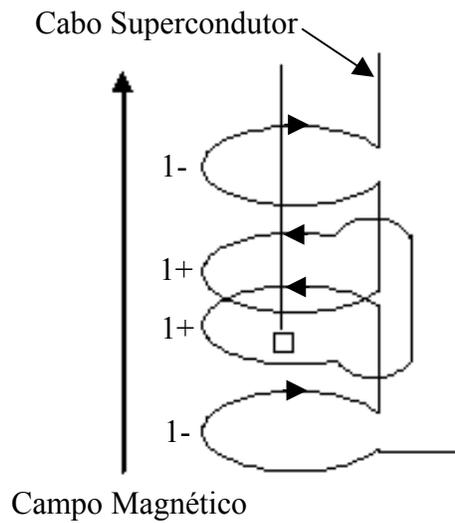


Figura 1.5.3: Esquema de um gradiômetro de segunda ordem das espiras de detecção

1.5.4 Aparato Experimental para Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-x para identificar as faces do monocristal de BiMn_2O_5 foi feita num Difratormetro de Raios-X (RIGAKU modelo RINT 2000) cujo esquema é mostrado na fig. 1.5.4.

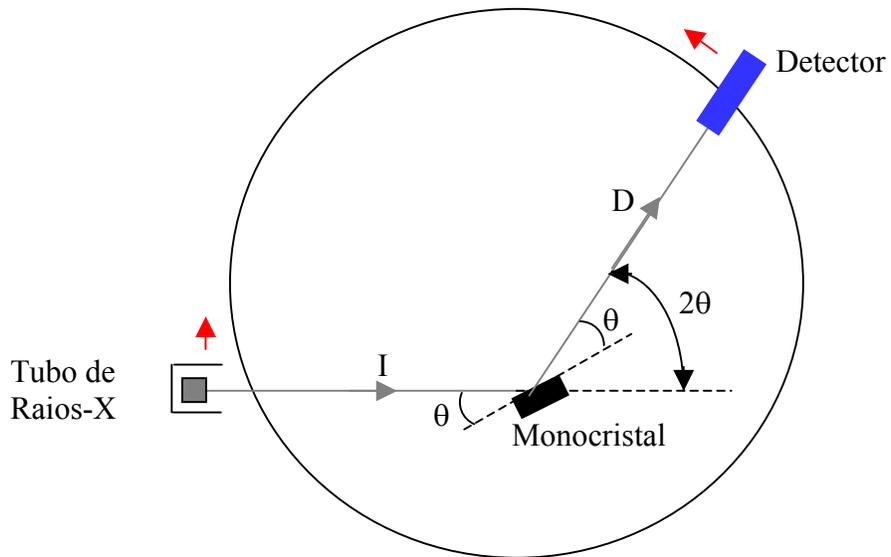


Figura 1.5.4: Esquema do Difratormetro de Raios-X

Este aparato utiliza radiação essencialmente monocromática ($\lambda = 1.54\text{\AA}$). A fig. 1.5.4 mostra o feixe I que incide sobre uma face do monocristal com um certo ângulo de inclinação, θ , com respeito à superfície da amostra e o feixe difratado D é coletado por um detector. Neste difratômetro, que é diferente a outros, a posição da amostra é fixada e o tubo de raios-x com o detector se movimentam, fazendo uma varredura sobre a região do feixe difratado, assim serão obtidos todos os ângulos θ que satisfaçam a Lei de Bragg dando lugar à interferência construtiva.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Por outro lado, um cristal pode ser classificado em um dos 32 tipos de cristais (grupos pontuais) de acordo com os elementos de simetria que possui. Onze deles são caracterizados pela existência de um centro de simetria (centrossimétricos). Um cristal centrossimétrico pode naturalmente possuir propriedades não polares. Os 21 tipos restantes não têm um centro de simetria (não centricos). A ausência de um centro de simetria faz possível para cristais destes tipos, ter um ou mais eixos polares e assim mostrar propriedades vetoriais e tensoriais. Com uma exceção (tipo cúbica), todos os tipos que não tem centro de simetria exibem o efeito piezoelétrico. Piezoeletricidade é uma propriedade de um cristal exibir polaridade elétrica quando é sujeito a uma tensão. Dos 20 tipos piezoelétricos, 10 são caracterizados pelo fato que eles tem um único eixo polar. Cristais destes tipos são chamados polares porque são espontaneamente polarizados. Geralmente, esta polarização espontânea não pode ser detectada por cargas sobre a superfície do cristal, devido a que estas cargas têm sido compensadas a través da condutividade externa e interna. Porém, a polarização espontânea é dependente da temperatura, assim, se a temperatura do cristal é alterada, uma mudança na polarização ocorre e cargas elétricas podem ser observadas nas faces do cristal que são perpendiculares ao eixo polar. Isto é o efeito piroelétrico. Assim, um cristal ferroelétrico pode também ser definido como um cristal piroelétrico com polarização reversível.

Apresentamos agora um resumo dos critérios de acordo com as varias classificações dos materiais FE tem sido ou poderiam ser propostos ^[26]:

- i) Classificação química do cristal. Aqui os compostos *FE* podem ser divididos em dois grupos:
 - Cristais com ligações de hidrogênio (KH_2PO_4 , sal Da Rochelli, etc.).
 - Óxidos duplos ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $Cd_2Nb_2O_7$, $PbNb_2O_6$, etc.).
- ii) Classificação de acordo ao número de direções permitidas à polarização espontânea:
 - Cristais que podem polarizar só ao longo de um único eixo (Sal Da Rochelli, KH_2PO_4 , etc.).

- Cristais que podem polarizar ao longo de vários eixos, os quais são cristalograficamente equivalentes na fase não polar ($BaTiO_3$, $Cd_2Nb_2O_7$, etc.).

Esta classificação pode ser particularmente útil para o estudo de domínios *FE*.

iii) Classificação de acordo a existência ou falta de um centro de simetria do grupo pontual da fase não polar:

- Fase não polar piezoelétrica (não centrossimétrica) tais como: sal Rochelli, KH_2PO_4 e compostos isomorfos.
- Fase não polar centrossimétrica ($BaTiO_3$, $Cd_2Nb_2O_7$, etc.).

Esta classificação pode ser particularmente útil para o tratamento termodinâmico das transições *FE*.

iv) Classificação de acordo à natureza da mudança de fase que ocorre no ponto Curie T_C :

- Transições do tipo ordem-disordem ($KNbO_3$, KH_2PO_4 , etc)
- Transições estruturais ($BaTiO_3$, $PbTiO_3$, etc)

Finalmente, mostraremos um breve resumo de estudos feitos em alguns materiais *FE* e os fenômenos que se apresentam:

- Estudos teóricos mostram que hibridização $Ti\ 3d - O\ 2p$ é essencial para ferroeletricidade em $PbTiO_3$ e $BaTiO_3$ ^[27,28].
- Presença de ferroeletricidade em $BiMnO_3$ e ausência em $LaMnO_3$ poderia ser explicado pelas diferentes instabilidades de rede na zona central ^[29].
- Ferroeletricidade é uma característica comum de alguns óxidos de estrutura perovskitas cúbicas (ABO_3) que tem cátions com ocupação orbital “d” zero (Ti^{4+} e Nb^{5+} em $SrTiO_3$ e $KNbO_3$, respectivamente) ^[30]. A ocupação de orbital d é um parâmetro fundamental para entender a presença ou ausência de ferroeletricidade em estruturas perovskitas.

- Para materiais *FE* e não *FE* existem diferenças importantes de mudanças de hibridização ^[31]. Em $BaTiO_3$, uma mudança forte de hibridização p-d acompanha os deslocamentos *FE*.

Agora, se tem outro tipo de materiais chamados de materiais multiferroicos, os quais apresentam propriedades de ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade simultaneamente na mesma fase. Isto significa que eles têm uma polarização espontânea que pode ser reorientada por um campo elétrico aplicado, uma magnetização espontânea que pode ser reorientada por um campo magnético aplicado e uma deformação espontânea que pode ser reorientada por uma tensão aplicada.

O primeiro material ferroelétrico ferromagnético descoberto foi o iodato de boracito de níquel ($Ni_3B_7O_{13}I$). A busca de novos ferroelétricos magnéticos começou na Rússia nos anos 50 trabalhando com óxidos perovskitas ferroelétricas. Existe um número de materiais perovskitas que têm ordenamento ferroelétrico e magnético, dos quais incluem as manganitas dos elementos pequenos de terras raras, o $YMnO_3$ e o $BiMnO_3$, entre outros ^[30].

2.2 Sistema BiMn_2O_5

2.2.1 Propriedades Magnéticas e Ferroelétricas

Estudos de difração de nêutrons^[32] mostram que este material apresenta ordenamento antiferromagnético com $T_N = 42\text{K}$. A presença de íons de Bi^{3+} altamente polarizáveis em BiMn_2O_5 , favorece o aparecimento de propriedades dielétricas especiais deste composto.

Estudos de raios x e propriedades dielétricas, piroelétricas e magnéticas sugeriram que BiMn_2O_5 combina propriedades ferroelétricas ($T_C \sim 290\text{K}$) com ordenamento antiferromagnético ($T_N = 42\text{K}$), portanto, é um material magnético ferroelétrico^[33].

2.2.2 Preparação e Estrutura

Métodos de crescimento de monocristais de BiMn_2O_5 são muitos^[34,35,33], o mais utilizado é o método do fluxo^[36], onde misturas de óxidos, $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{Mn}_2\text{O}_3$, são fundidos com quantidade em excesso de Bi_2O_3 em tubo de Pt à temperatura acima de 900°C por 12 horas. Esfriamento da fundição são feitas a razão de 7°C por hora até 800°C , para logo a potência do forno ser desligado. Os cristais sintetizados são extraídos da massa solidificada imergindo o tubo inteiro em ácido nítrico aquecido.

Análise de difração de raios x mostram que este material também tem simetria ortorrômbica a temperatura ambiente e grupo espacial $Pbam$ (D_{2h}^9) tal como o EuMn_2O_5 . A célula unitária tem duas unidades de fórmula, isto é, $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$.

Os parâmetros de rede deste material já são conhecidos da literatura. Os valores são: $a = 7.538(5)\text{Å}$, $b = 8.522(5)\text{Å}$ e $c = 5.751(5)\text{Å}$ ^[33,38,39].

A figura 2.2 mostra a estrutura cristalográfica ao longo do eixo “c” de BiMn_2O_5 , onde os íons de Mn^{4+} estão localizados no centro de um octaedro de oxigênio distorcido^[37]

. Os cátions de Mn^{3+} são coordenados a 5 oxigênios localizados em vértices de uma pirâmide tetragonal distorcida. Os íons de bismuto são trivalentes e seus ambientes imediatos contêm oito íons de oxigênio com os quais formam três enlaces curtos, semelhante às posições dos íons de európio ^[34].

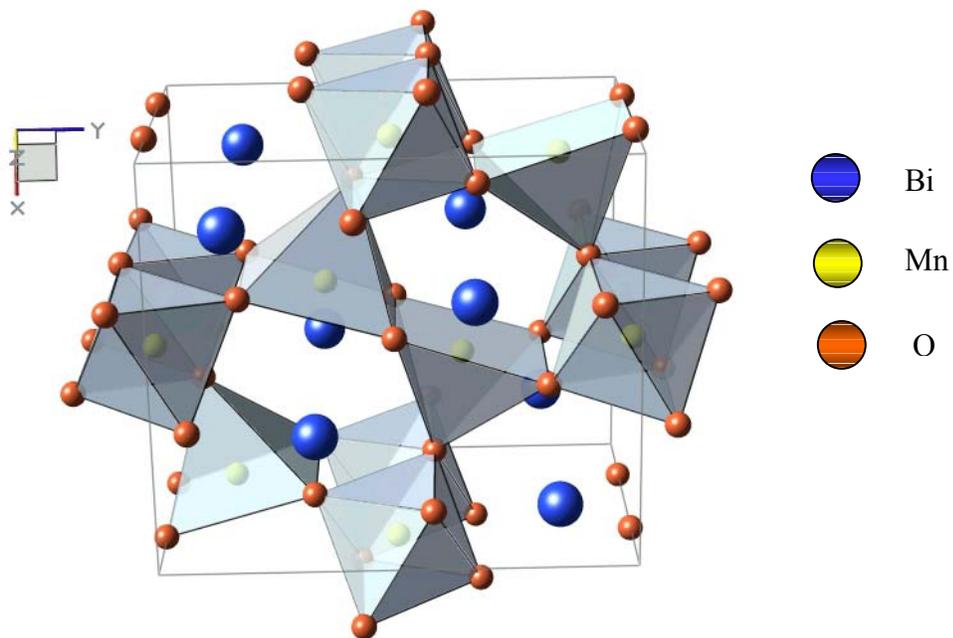


Figura 2.2: Estrutura cristalográfica ao longo do eixo “z” de $BiMn_2O_5$

As coordenadas e as posições atômicas de acordo com a notação de Wyckoff e a simetria do sítio na célula estão dadas na tabela 2.1 ^[38].

átomo	posição	x	y	z	Simetria do sítio
Bi^{3+}	4g	0.1597(3)	0.1643(3)	0	C_s^{xy}
Mn^{4+}	4f	0.5	0	0.262(3)	C_2^z
Mn^{3+}	4h	0.407(1)	0.354(1)	0.5	C_s^{xy}
O1	4e	0	0	0.28(1)	C_2^z
O2	4g	0.0.386(4)	0.176(4)	0.250(8)	C_s^{xy}
O3	4h	0.147(6)	0.418(5)	0.5	C_s^{xy}
O4	8i	0.147(6)	0.425(5)	0	C_1

Tabela 2.1. Coordenadas posições atômicas na célula unitária de $BiMn_2O_5$

2.2.3 Fônons e Espalhamento Raman

Utilizando uma serie de tabelas dadas na ref. (35) podemos ter a partir do grupo espacial D_{2h}^9 seus sítios respectivos:

$$D_{2h}^9 = \infty [iC_1(8)] + \infty [(h + g)C_s^{xy}(4)] + \infty [(f + e)C_2^z(4)] + [(d + c + b + a)C_{2h}^z(2)],$$

e logo obtemos a representação irredutível de cada um dos sítios deste grupo espacial:

$$C_1 = 3A_g(R) + 3A_u(IV) + 3B_{1g}(R) + 3B_{1u}(IV) + 3B_{2g}(R) + 3B_{2u}(IV) + 3B_{3g}(R) + 3B_{3u}(IV)$$

$$C_s^{xy} = 2A_g(R) + A_u(IV) + 2B_{1g}(R) + B_{1u}(IV) + B_{2g}(R) + 2B_{2u}(IV) + B_{3g}(R) + 2B_{3u}(IV)$$

$$C_2^z = A_g(R) + A_u(IV) + B_{1g}(R) + B_{1u}(IV) + 2B_{2g}(R) + 2B_{2u}(IV) + 2B_{3g}(R) + 2B_{3u}(IV)$$

onde R indica modo ativo em Raman e IV modo ativo em infravermelho.

Portanto, temos 24 modos ativos em Raman: $6A_g$, $6B_{1g}$, $6B_{2g}$ e $6B_{3g}$ para o $BiMn_2O_5$ e o $EuMn_2O_5$.

2.2.4 Medições realizadas

Nesta seção apresentaremos as medidas realizadas em experimentos de Calor Específico, Susceptibilidade Magnética e Espalhamento Raman. Mostraremos resultados em função da temperatura, e em particular, espectros Raman para diferentes polarizações à temperatura ambiente para logo mostrar a evolução dos fônons com a temperatura, considerando luz não polarizada.

2.2.4.1 Medidas de Calor Específico e Susceptibilidade Magnética

A figura 2.3 mostra a evolução com a temperatura do Calor Específico para os campos magnéticos de $H = 0$ e $H = 9$ T. Uma transição aparece a 38 K, em concordância com as medidas magnéticas da literatura ^[33]. Os dados não apresentam diferenças significativas entre medidas obtidas com campo magnético $H = 0$ e $H = 9$ T, o que confirma que o material é antiferromagnético com $T_N = 38K$.

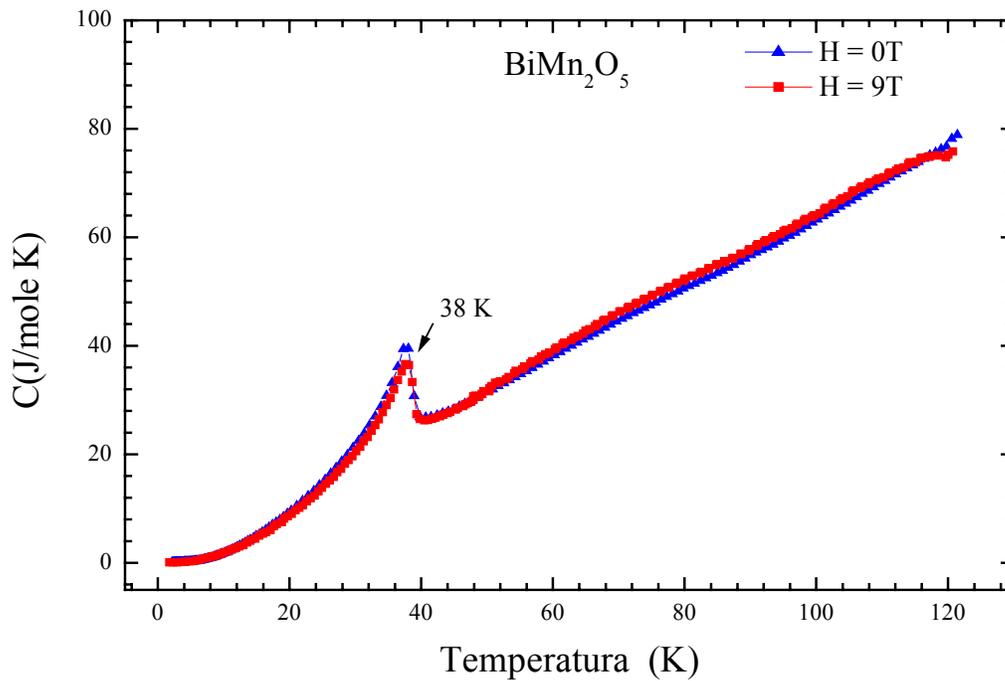


Figura 2.3: Gráfico Calor Específico em função da Temperatura

Para dar suporte aos dados das medidas de calor específico, mostramos na fig. 2.4 o gráfico da susceptibilidade magnética para campo magnético de $H = 1\text{T}$ no intervalo de temperatura de 2 a 800 K. Podemos observar que a curva tem um comportamento típico ($\chi(T = 0\text{K}) \sim \frac{2}{3}\chi(T_N)$) de um material antiferromagnético com $T_N \sim 40\text{K}$. Aqui, o campo magnético aplicado é perpendicular ao eixo dos spins. Acima de $T_N \sim 40\text{K}$ a susceptibilidade magnética é quase independente da direção do campo aplicado relativo ao eixo do spin.

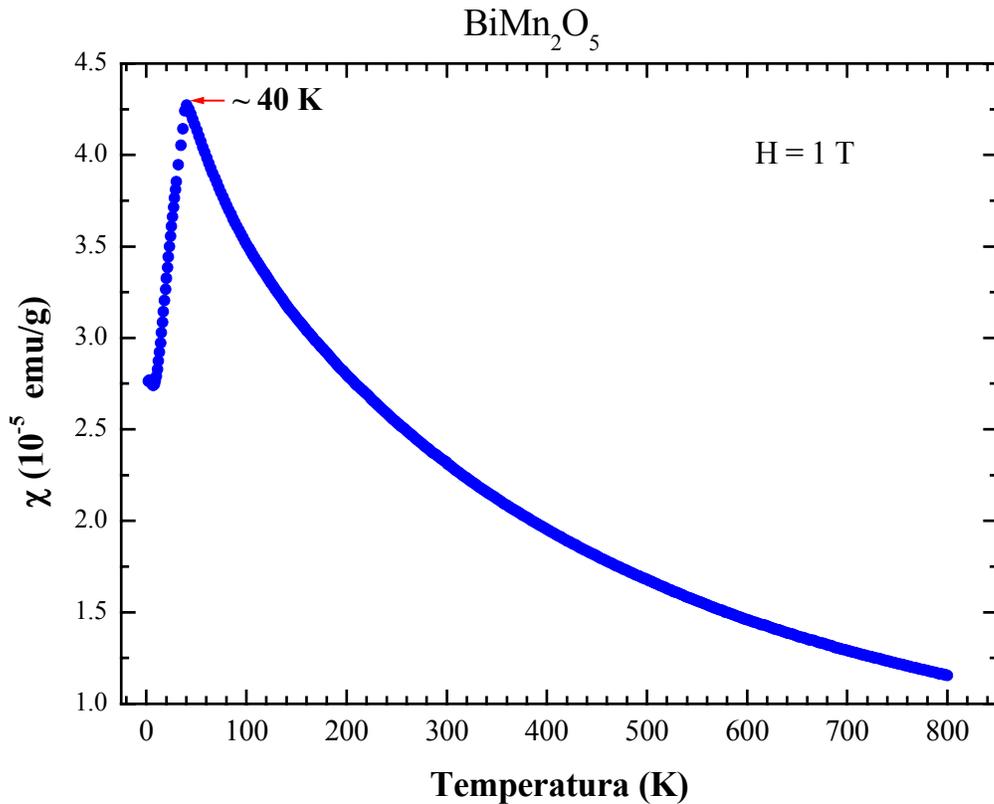


Figura 2.4: Gráfico da Susceptibilidade Magnética

Para descartar a possibilidade que as anomalias observadas no calor específico e susceptibilidade magnética são devido a transições estruturais, mostramos na fig. 2.5 a evolução dos parâmetros de rede e volume com a temperatura no intervalo de 15 a 300 K (resultados obtidos por Oscar Armando Garcia no IFGW-Unicamp orientado pela Profa. Dra. Íris Torriani, e atualmente ele vem desenvolvendo pesquisa nos Estados Unidos), onde observamos uma variação pequena dos parâmetros de rede devido à expansão térmica nesse intervalo de temperatura, mas não significativa para considerar como transição estrutural no intervalo da transição por volta de 40 K.

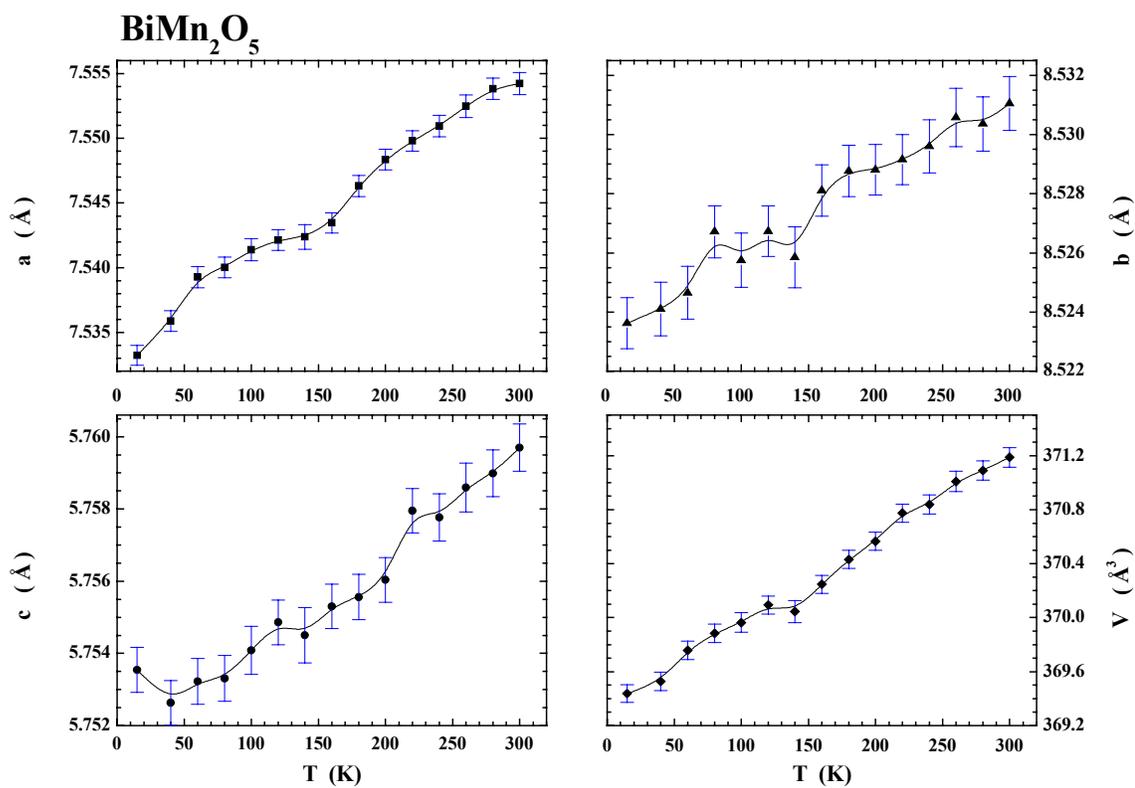


Figura 2.5: Evolução dos parâmetros de rede e o volume em função da temperatura

2.2.4.2 Medidas de Espalhamento Raman por fônons

Primeiramente daremos uma descrição do processo para a identificação das faces (“a”, “b” e “c”) do monocristal BiMn_2O_5 para que as medidas de espalhamento Raman para diferentes polarizações possam ser feitas. Num primeiro método se utilizou um Gerador de Raios-X (Rigaku Denki) com uma montagem utilizando o método de Laue no modo retro-reflexão. Os resultados obtidos não foram suficientes para a identificação das faces deste monocristal, o que levou a fazer medidas por difratometria onde o feixe de raios-x é incidido numa das faces do monocristal fixo e o feixe difratado é coletado por um detector. A fonte de raios-x e o detector se movimentam para fazer uma varredura de ângulos θ - 2θ . Os resultados da experiência sobre uma das faces do monocristal se mostram na fig. 2.6. Esta figura mostra o espectro da intensidade versus o ângulo 2θ que permitiu a identificação experimental da face “c” (medidas feitas no laboratório de Cristalografia e Raios-X Aplicada, sob a orientação da Professora Íris Torriani). Esta identificação foi feita a partir dos valores de θ , correspondentes a cada pico com intensidade bem definida da fig.2.6, e o comprimento de onda fixo $\lambda = 1.54\text{Å}$, onde o programa de análise calcula o espaçamento entre planos através da Lei de Bragg. Estes resultados são comparados com os dados do POWDER DIFFRACTION FILE (International Center for Diffraction Data; Card # 74-1096) deste material, assim, através dos índices de Miller para diferentes planos podemos saber qual é a face em estudo.

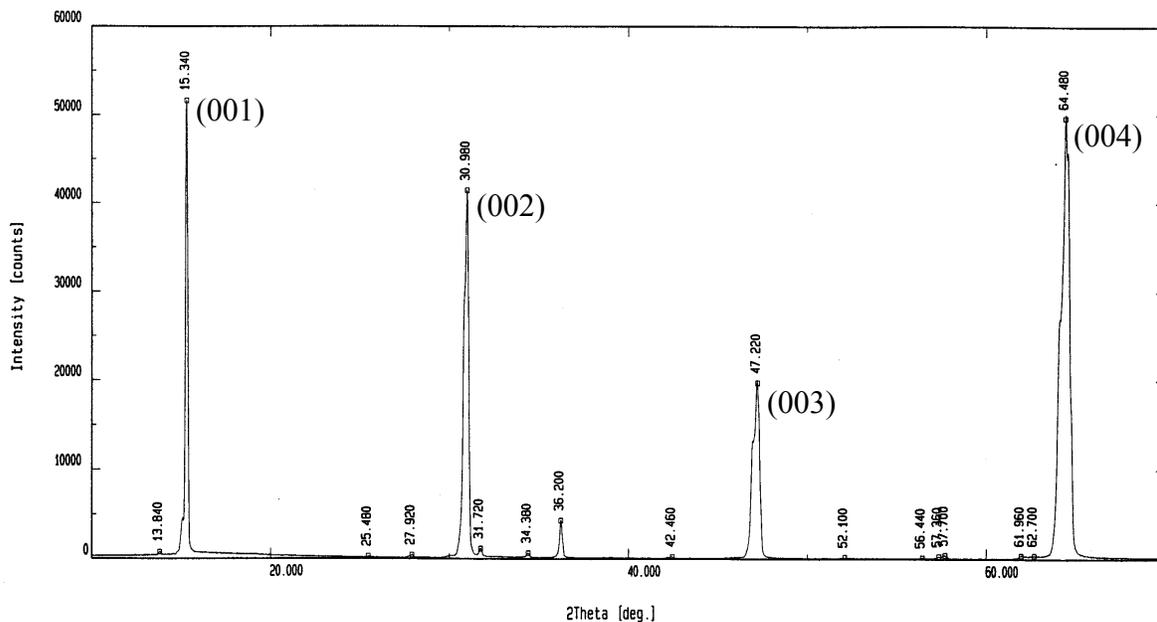


Figura 2.6: Espectro da identificação experimental para a face “c” do monocristal BiMn₂O₅

Seguidamente começamos as medidas de espalhamento Raman à temperatura ambiente e com o feixe do laser polarizado. Como já foi dito, nestas medidas utilizamos a linha de 514.5 nm de um laser de íon de Ar³⁺.

A figura 2.7 mostra uma série de espectros para diferentes polarizações que nos permitiram a identificação da simetria dos modos vibracionais. Nesta figura observamos 11 modos Raman ativos ($6A_g$, $4B_{1g}$ e $1B_{2g}$) dos 24 modos esperados pelo método de Fator de Grupo ($6A_g$, $6B_{1g}$, $6B_{2g}$ e $6B_{3g}$).

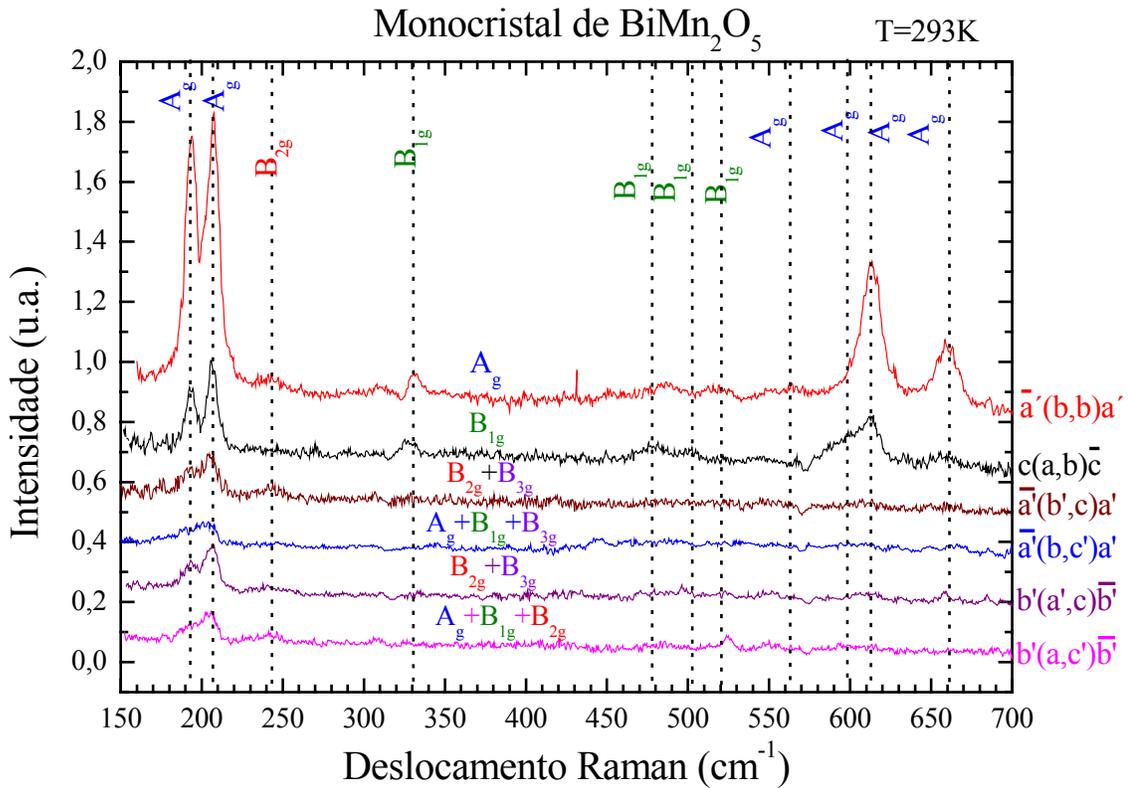


Figura 2.7: Espectros Raman para diferentes polarizações medidas à temperatura ambiente

As diferentes polarizações mostradas na fig. 2.7 representam o seguinte: a polarização $\bar{a}'(b,b)a'$ é permitido só modos A_g , em $c(a,b)\bar{c}$ é permitido o modo B_{1g} , em $\bar{a}'(b',c)a'$ são permitidos os modos $B_{2g} + B_{3g}$, em $\bar{a}(b,c')a'$ são permitidos os modos $A_g + B_{1g} + B_{3g}$, em $b'(a',c)\bar{b}'$ é permitido os modos $B_{2g} + B_{3g}$ e em $b'(a,c')\bar{b}'$ são permitidos os modos $A_g + B_{1g} + B_{2g}$, mas observamos que em $c(a,b)\bar{c}$, onde só é permitido o modo B_{1g} , também aparece o modo A_g mas 4 vezes menor em intensidade que em $\bar{a}'(b,b)a'$. Isto pode ser devido a que o ângulo incidente do laser não é exatamente perpendicular à amostra, portanto, modos diferentes com intensidades pequenas podem aparecer o que ocorre também em outras polarizações. Devemos lembrar que as notações com “linha” significam que as polarizações foram giradas 45 graus.

A seguir mostraremos as medidas de espalhamento Raman sem luz polarizada com a temperatura para observar a evolução dos fônons. As medidas feitas são divididas em duas regiões, que são mostradas em fig. 2.8 e fig. 2.9.

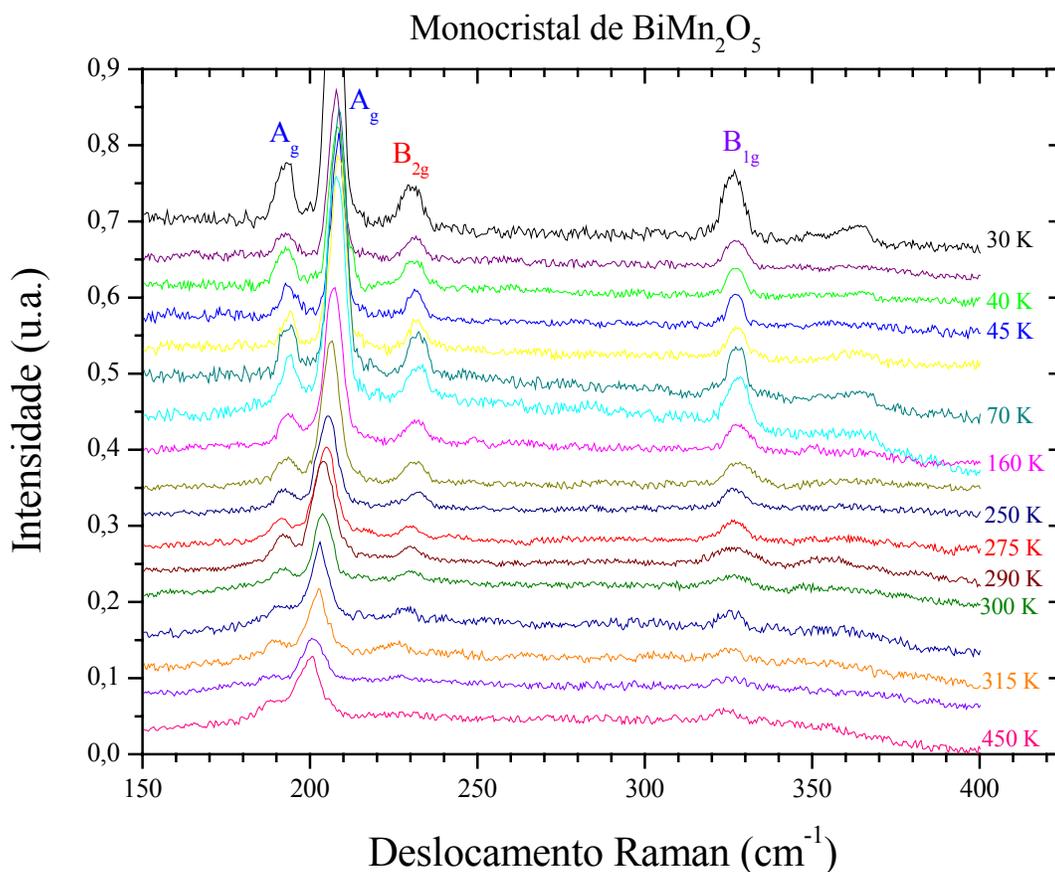


Figura 2.8: Evolução dos modos vibracionais A_g , B_{1g} e B_{2g} em função da temperatura.

Na figura 2.8 mostramos a primeira região onde aparecem 5 modos em um intervalo de temperatura de 30 K a 450 K.

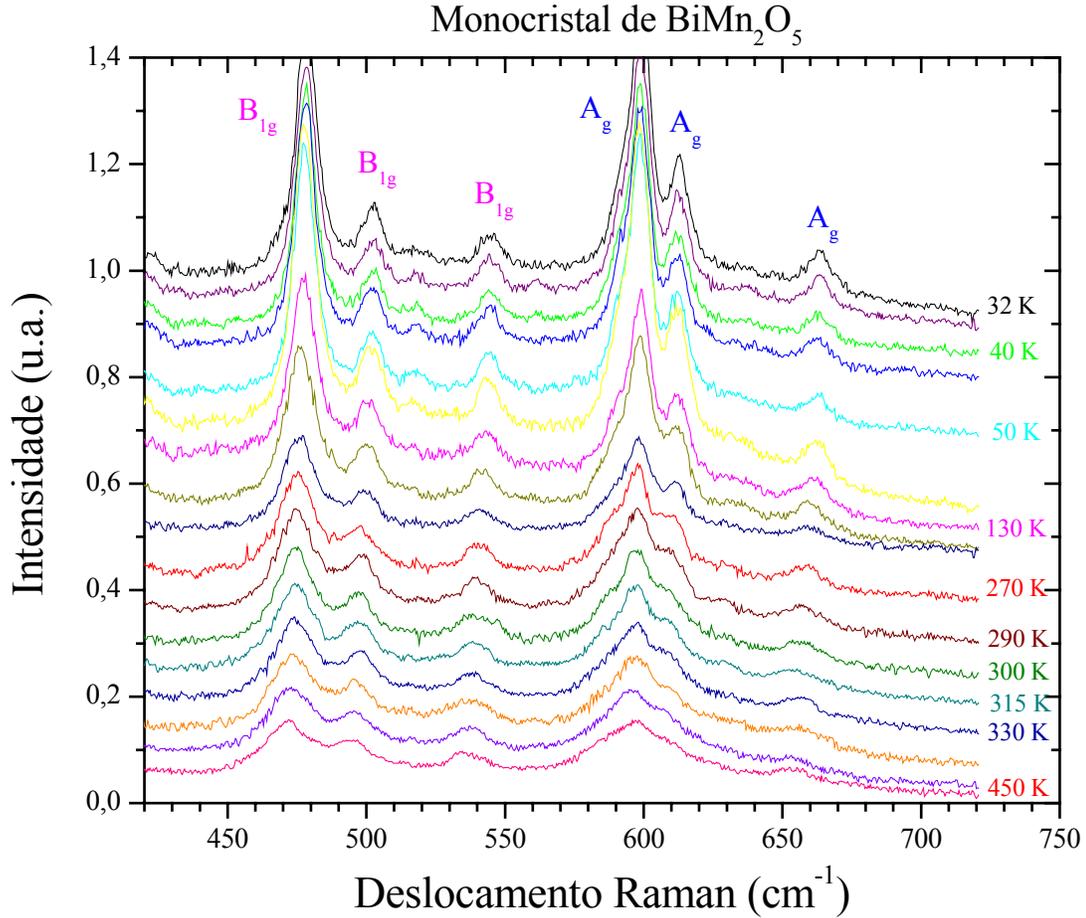


Figura 2.9: Comportamento dos fônons A_g e B_{1g} em função da temperatura.

Na figura 2.9 mostramos a outra região das medidas de espalhamento Raman para BiMn_2O_5 onde aparecem 6 modos vibracionais. O intervalo de temperatura é o mesmo que a região anterior. Somando os modos das duas regiões temos em total 11 modos ativos em Raman dos 24 esperados pelo método do fator de grupo ^[36].

Dessas medidas, podemos analisar o comportamento dos modos a partir do análise da frequência e da largura de linha com a temperatura.

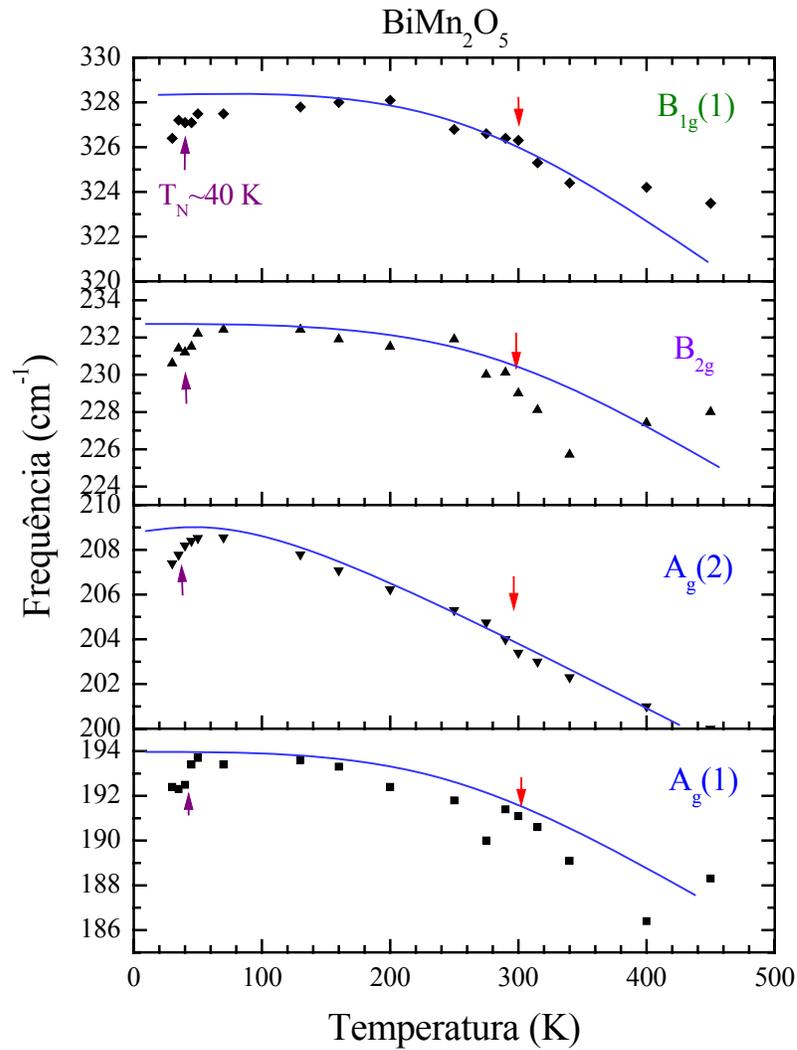


Figura 2.10: Comportamento da frequência dos modos vibracionais $A_g(1)$, $A_g(2)$, B_{2g} e $B_{1g}(1)$ em função da temperatura.

A figura 2.10 mostra a evolução da frequência dos modos vibracionais $A_g(1)$, $A_g(2)$, $B_{1g}(1)$ e B_{2g} em função da temperatura. As linhas sólidas representam o comportamento normal da frequência com a temperatura dada pela expansão térmica através da Lei de Gruneisen (equação 1.2.20). Aqui, os modos $A_g(1)$, $A_g(2)$, $B_{1g}(1)$ e B_{2g} apresentam um “softening” abaixo de 40 K. Por volta de 300 K podemos observar uma anomalia para os modos $B_{1g}(1)$ e B_{2g} o que poderia ser devido à transição de fase

ferroelétrica dadas pela literatura. Os modos $A_g(1)$ e $A_g(2)$ não apresentam anomalias ao redor dessa temperatura.

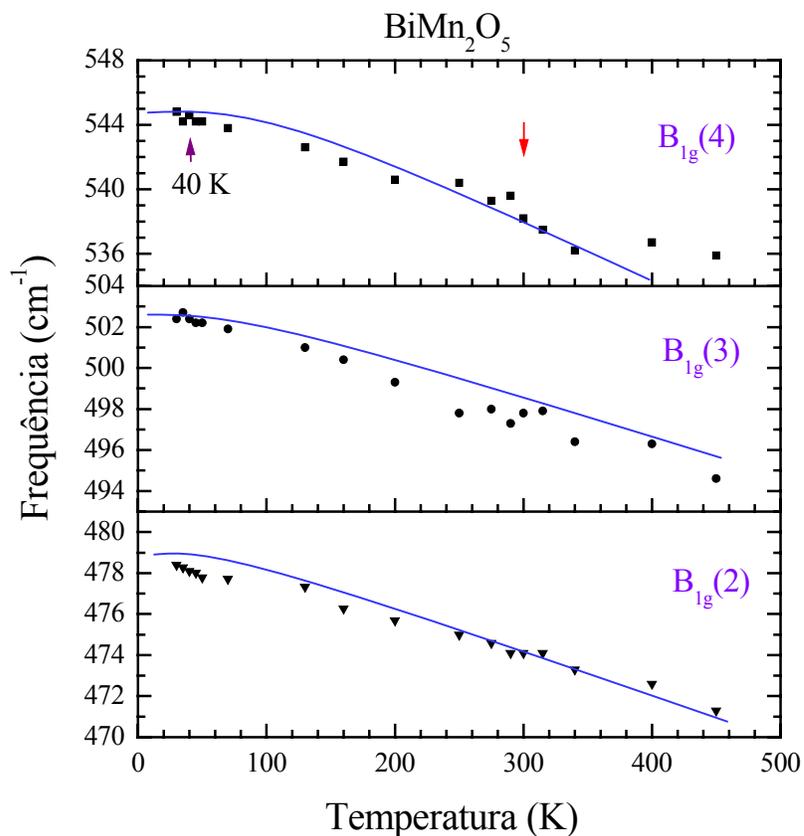


Figura 2.11: Comportamento da frequência dos modos $B_{1g}(2)$, $B_{1g}(3)$ e $B_{1g}(4)$ em função da temperatura

A figura 2.11 mostra o comportamento da frequência dos modos $B_{1g}(2)$, $B_{1g}(3)$ e $B_{1g}(4)$ em função à temperatura. Estes modos não apresentam “softening” abaixo de 40 K e só o modo $B_{1g}(4)$ apresenta anomalia por volta de 300 K.

Na figura 2.12 podemos observar que as frequências dos modos $A_g(3)$, $A_g(4)$ e $A_g(5)$ têm um comportamento normal por volta de 300 K e também não apresentam nenhuma anomalia por volta de 40 K.

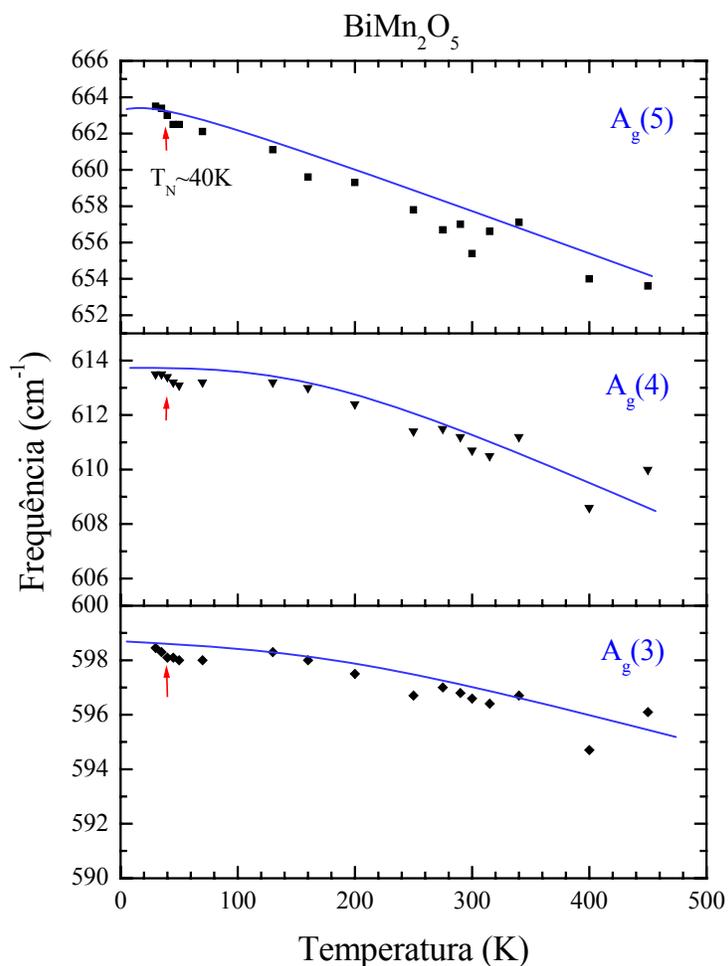


Figura 2.12: Comportamento da frequência dos modos $A_g(3)$, $A_g(4)$ e $A_g(5)$ em função da temperatura

A figura 2.13 mostra o comportamento da largura de linha com a temperatura. As linhas sólidas representam as curvas esperadas pelo modelo de Klemens ^[17,18], no qual assume-se que o fônon de Raman óptico decai em dois fônons acústicos de frequências opostas pertencendo ao mesmo ramo, o qual é resumido na equação 1.2.17.

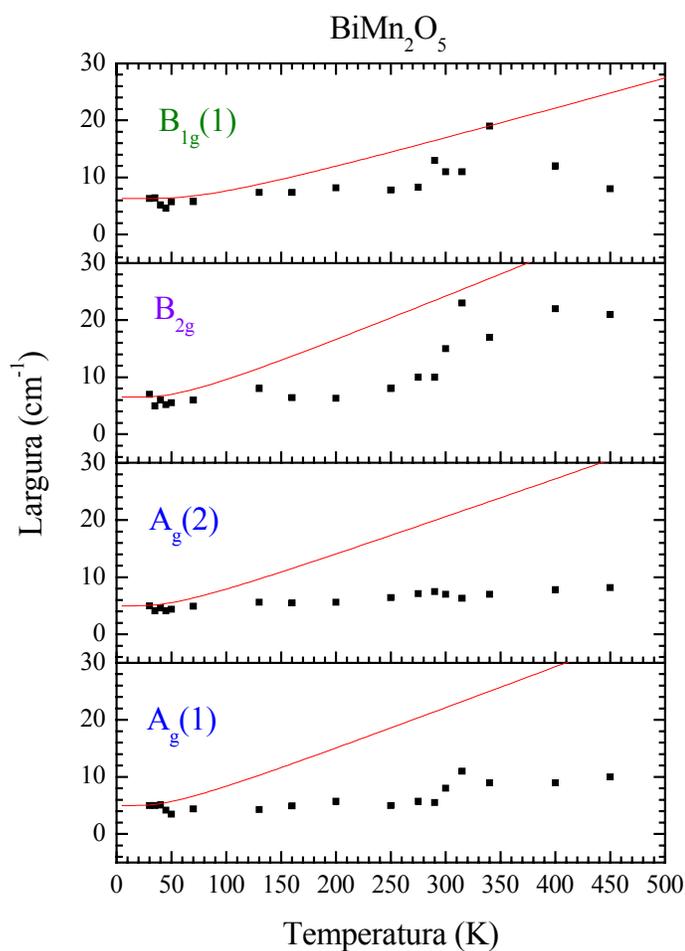


Figura 2.13: Comportamento da Largura de linha dos modos $A_g(1)$, $A_g(2)$, B_{2g} e $B_{1g}(1)$ em função da temperatura

Na figura 2.13 os modos $A_g(1)$, $A_g(2)$ e $B_{1g}(1)$ não apresentam decaimentos em outros modos devido a que a evolução de sua largura de linha permanece constante com a temperatura. Só o modo B_{2g} apresenta decaimento mas não segundo o modelo de Klemens.

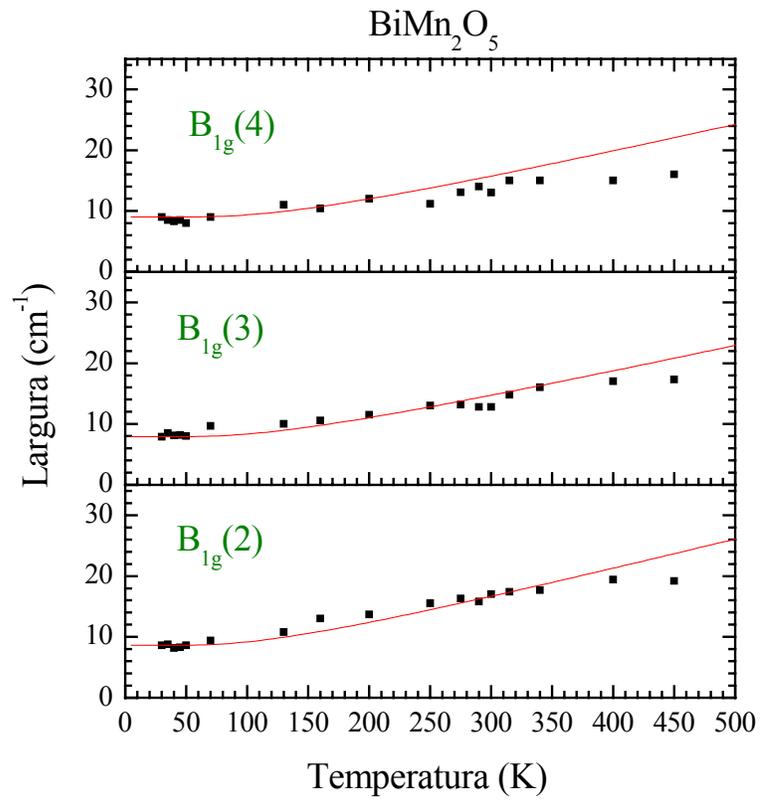


Figura 2.14: Comportamento da largura de linha dos modos $B_{1g}(2)$, $B_{1g}(3)$ e $B_{1g}(4)$ em função da temperatura.

Na figura 2.14 podemos observar que as larguras de linhas dos modos B_{1g} têm um comportamento normal com a temperatura e decaem segundo modelo de Klemens^[17,18].

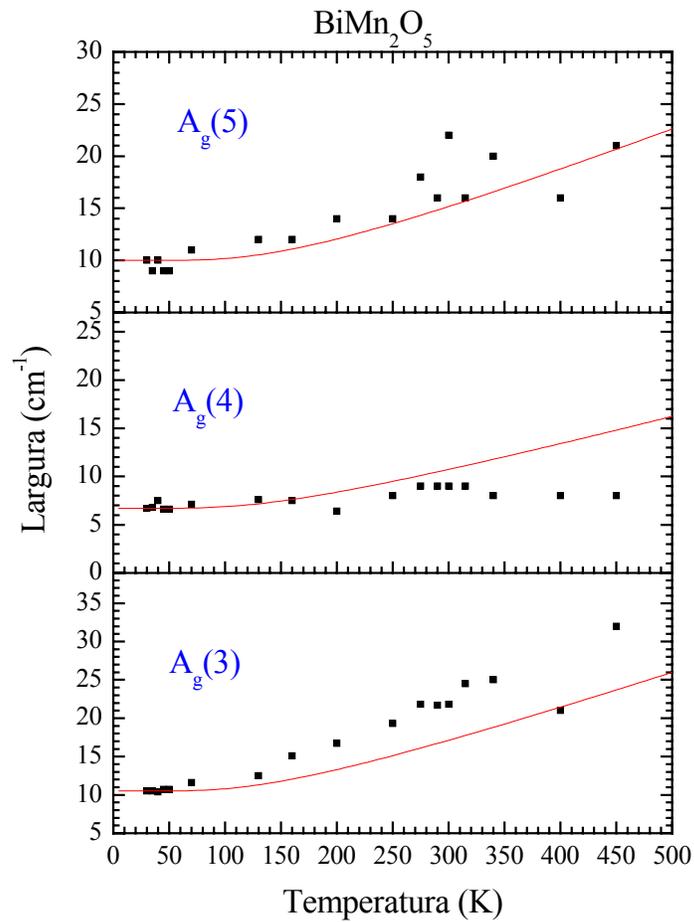


Figura 2.15: Comportamento da largura de linha dos modos $A_g(3)$, $A_g(4)$ e $A_g(5)$ em função da temperatura.

A figura 2.15 mostra variação da largura de linha para o modo $A_g(5)$ que tem quase o comportamento do modelo de Klemens. Entretanto, o modo $A_g(4)$ não apresenta decaimento em outros modos visto que sua largura de linha permanece constante. Finalmente, o modo $A_g(3)$ possui largura de linha maior do que a esperada possivelmente porque o número de canais de decaimento deve ser mais do que o decaimento em dois fônons acústicos.

2.3 Sistema EuMn_2O_5

2.3.1 Propriedades Magnéticas e Físicas

Cristais da serie RMn_2O_5 ($R^{3+} \text{Mn}^{3+} \text{Mn}^{4+} \text{O}_5^{2-}$), onde R^{3+} denota um íon de terra rara ou Bi^{3+}) pertencem ao tipo de cristais magnetoelétricos ^[40] para os quais transições de fase magnética e estrutural ocorrem à mesma temperatura (~ 40 K).

O monocristal de EuMn_2O_5 mostra transições de fase magnética ^[40,34,41] a temperaturas próximas a 18 K e 40 K, as quais são associados com transição de fase estrutural. Outros estudos de medidas magnéticas, magnetoelétricas e dielétricas ^[43] mostram neste cristal transições de fase magnética e estrutural ao redor de 40 K e 21 K. Os Trabalhos de E. I. Golovenchits et al. (Ref. 41) mostraram que a transição de fase magnética a $T_N = 40$ K é governada pelo estabelecimento de ordem magnético de longo alcance devido a ligações de troca muito curtas, e no intervalo de baixas temperaturas (10-25 K), uma região de inhomogeneidade magnética e estrutural é observada. Neste sistema onde íons magnéticos de vários tipos coexistem, incluindo o íon Mn^{3+} Jahn Teller, a inhomogeneidade das interações de troca causa um "softening" da rede do cristal ^[41]. Ainda, segundo a ref. (41) as dependências de medidas dielétricas a baixas temperaturas (10-25 K) mostraram uma ampla anomalia tipo-Schottky.

O material de EuMn_2O_5 tem 2 subsistemas ^[40]: O subsistema de íons de manganês (Mn^{3+} e Mn^{4+}) e o subsistema de íons de Eu^{3+} . Os íons de Eu^{3+} no estado fundamental 7F_0 não são magnéticos. Porém, o primeiro estado excitado 7F_1 destes íons, o qual é separado do estado fundamental por uma energia de $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$, é magnético (isto é, os íons de Eu^{3+} formam um subsistema paramagnético Van Vleck). A interação de troca para pares de íons $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+} - \text{Mn}^{4+}$ e $\text{Mn}^{4+} - \text{Mn}^{4+}$ podem ter sinais opostos ^[42], e a competição entre estas interações resulta em ordenamento magnético de alguns compostos desta série (com $R = \text{Er}, \text{Tb}, \text{Lu}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Y}$ e Dy). Em particular, estudos das propriedades

dielétricas e magnéticas de $EuMn_2O_5$ e $BiMn_2O_5$ no intervalo de temperatura paramagnética ($T_N < T < 250$ K) ^[40] mostra anomalias em $T \sim 130$ K.

2.3.2 Preparação e Estrutura

Monocristais de $EuMn_2O_5$ ($Eu^{3+} Mn^{3+} Mn^{4+} O_5^{2-}$) são crescidos por cristalização espontânea de solução na fundição usando tubos de Pt. A composição é [7.6 wt. % Eu_2O_3 + 6.9 wt. % Mn_2O_3 + 38.7 wt. % PbO + 42.5 wt % PbF_2 + 4.3 wt. % H_3BO_3]; o intervalo de cristalização 1100-900 °C, o tempo de espera na temperatura máxima 5 h, e a taxa de esfriamento de 1.3 $^{graus}/h$ ^[41]. Técnicas similares são descritas nas referências (34) e (42). Análises de raios x a temperatura ambiente mostraram que este monocristal tem simetria ortorrômbica representada pelo grupo espacial $Pbam(D_{2h}^9)$ ^[34,41,43,35]. A célula unitária de $EuMn_2O_5$ contém duas unidades de formula. Os parâmetros de rede segundo a literatura são: $a = 7.3816(6) \text{ \AA}$, $b = 8.5750(7) \text{ \AA}$ e $c = 5.6910(5) \text{ \AA}$ ^[35]. A Tabela 2.2 mostra valores médios para todas as coordenadas atômicas da célula unitária deste material ^[35].

átomo	posição	x	y	z
Mn^{4+}	4f	0	0.5	0.25
Mn^{3+}	4h	0.41(1)	0.354(9)	0.5
Eu	4g	0.143(5)	0.171(5)	0
O1	4e	0	0	0.27
O2	4g	0.163(7)	0.450(5)	0
O3	4h	0.153(7)	0.434(6)	0.5
O4	8i	0.398(4)	0.204(4)	0.244(9)

Tabela 2.2: Coordenadas posições atômicas na célula unitária de $EuMn_2O_5$

2.3.3 Fônons e Espalhamento Raman

Para esta estrutura, a mesma de $BiMn_2O_5$ ($Pbam = D_{2h}^9$) são esperados também 24 modos ativos em Raman através do análise do fator de grupo: $6A_g + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 6B_{3g}$

2.3.4 Medições realizadas

A seguir mostraremos medidas experimentais de Calor Específico e espalhamento Raman para diferentes polarizações, a temperatura ambiente e a evolução dos fônons com a temperatura.

2.3.4.1 Medidas de Calor Específico

Na figura 2.16 mostramos o Calor Específico a campo $H = 0$ em função da temperatura. Podem-se observar anomalias a ~ 21 K e ~ 39 K. Como o $EuMn_2O_5$ é magneticamente similar ao $BiMn_2O_5$, podemos dizer que temos também uma transição antiferromagnética a $T_N \sim 39K$, o que esta em bom acordo com a literatura ^[34,41,43,35]. Estas duas transições concordam com a literatura, os quais podem ser transições de fase do tipo estrutural e magnético ^[43].

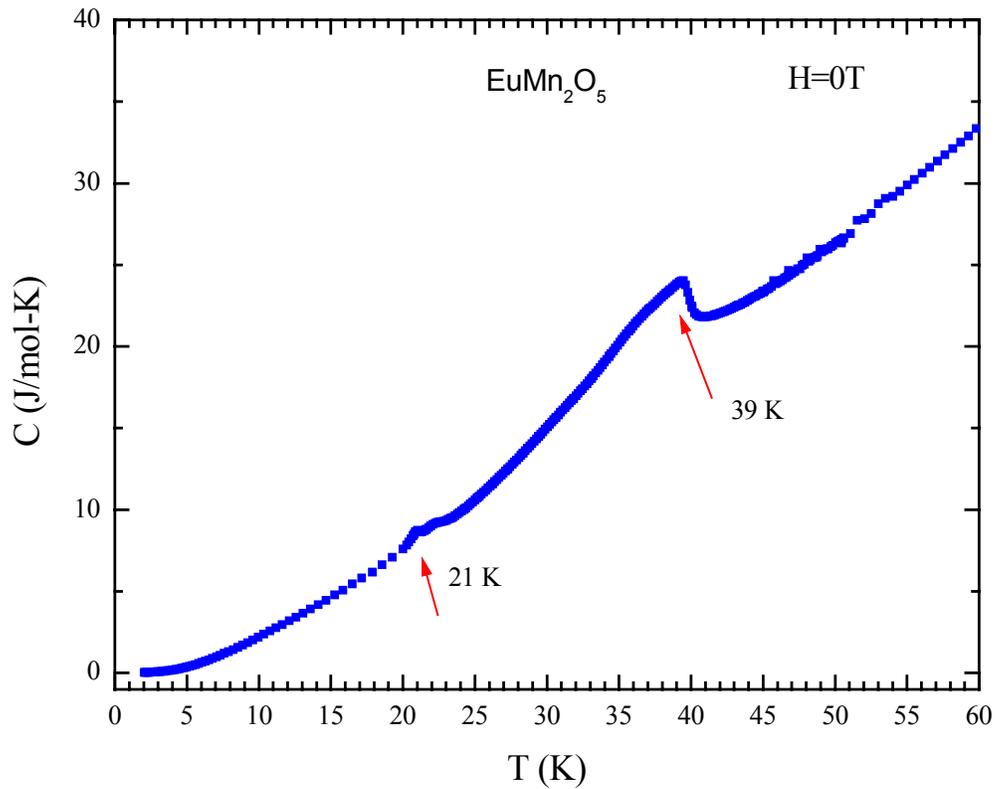


Figura 2.16: Gráfico de Calor Específico em função Temperatura

2.3.4.2 Medidas de Espalhamento Raman por fônons

Para este material, medidas preliminares de espalhamento Raman em função da temperatura mostraram espectros com baixa razão sinal/ruído como mostra a fig. 2.17. A partir desses dados foram difíceis as observações de modos que apresentam “softening” tal como é observado no monocristal de BiMn_2O_5 .

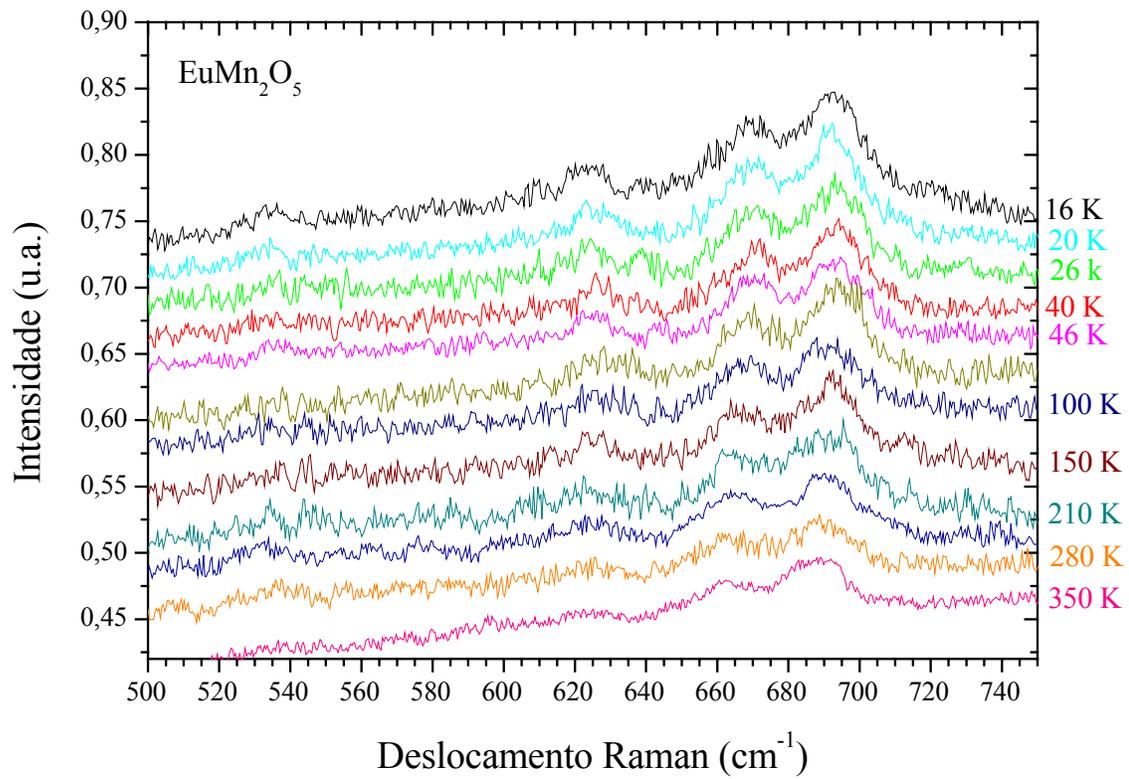


Figura 2.17: Evolução dos modos vibracionais com a temperatura (16 – 350 K)

Capítulo 3

3.1 Discussões

Para $BiMn_2O_5$, as medidas de Calor Específico (vide fig. 2.2) com a temperatura para os campos magnéticos de $H=0T$ e $H=9T$ mostram uma transição a $38K$. As curvas para campo *zero* e $9T$ são aproximadamente idênticas o que confirma que o material é antiferromagnético com $T_N=38K$. Medidas da susceptibilidade magnética (vide fig. 2.3) para campo magnético de $1T$ confirmam este resultado. Aqui a orientação do campo magnético aplicado é perpendicular ao eixo dos spins devido a que para $T=0K$ a susceptibilidade magnética não é zero tal como deveria acontecer para orientação do campo aplicado paralelo ao eixo dos spins, onde a energia magnética não muda já que os spins fazem ângulos iguais com o campo.

Nas medidas de espalhamento Raman (temperatura ambiente) para diferentes polarizações foram observados 11 modos Raman ativos, dos 24 esperados provavelmente devido à suas baixas intensidades, dificultando assim sua observação. A partir deste resultado, identificou-se a simetria dos modos. Nas medidas de espalhamento Raman com a temperatura (sem polarização) foram observados 10 modos ($5A_g$, $4B_{1g}$ e $1B_{2g}$) dos quais $A_g(1)$, $A_g(2)$, $B_{1g}(1)$ e B_{2g} apresentam “softening” na frequência com a temperatura. Os modos $B_{1g}(1)$, $B_{1g}(4)$ e B_{2g} apresentam uma anomalia na frequência em função da temperatura por volta de $300K$ que pode ser devida às transições de fase ferroelétrica reportadas na literatura. Isto pode ser conferido com medidas de raios-X com a temperatura num intervalo por volta de $300K$. Na análise da largura de linha dos modos não se observou anomalia alguma.

No intuito de analisar o “softening” na frequência utilizamos a eq. (1.2.19), considerando primeiro a contribuição da rede, $(\Delta\omega_\alpha)_{rede}$. Como os parâmetros de rede permanecem praticamente constantes com a temperatura (veja a fig. 2.4), é evidente que o termo $(\Delta\omega_\alpha)_{rede}$ não pode explicar o “softening” destes modos. Por outro lado, este “softening” também não pode ser explicado pelo termo de anarmonicidade intrínseco da eq. 1.2.19, $(\Delta\omega_\alpha)_{anarm}$, uma vez que, dentro de nossa resolução experimental, nenhuma

anomalia é observada na largura de linha destes modos. Portanto, o termo de acoplamento spin-fônon da eq. 1.2.19, $(\Delta\omega_\alpha)_{sp-f\ddot{o}n}$, deve ser o responsável pelo “softening” apresentado por estes modos, isto é, interações de supertroca entre os íons de $Mn^{3+,4+}$ através das ligações com o O, Mn-O-Mn.

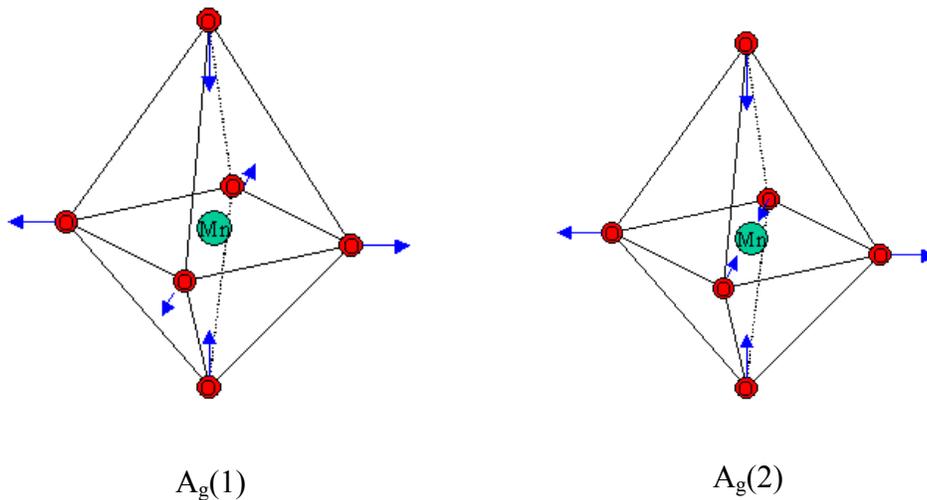
Para o $EuMn_2O_5$, como já foi dito as medidas experimentais de espalhamento Raman saíram com baixa razão sinal/ruído, portanto, não foi possível fazer análise das frequências e largura de linha dos modos vibracionais.

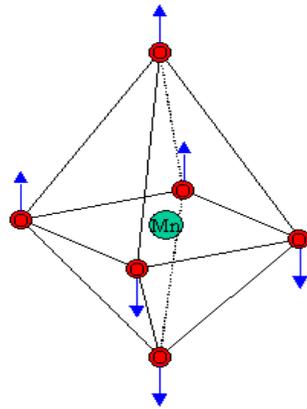
3.2 Conclusões

3.2.1 Monocristal de BiMn_2O_5 :

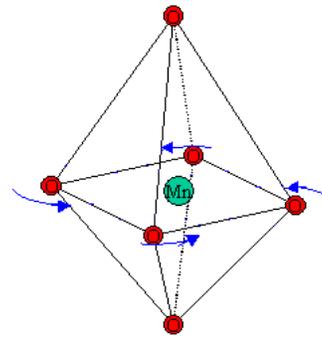
O “softening” observado abaixo de 40K pode ser explicado por interações magnéticas visto que as medidas de difração de raios-x não mostraram anomalia alguma nesse intervalo de temperatura.

Os modos observados envolvem todos os íons, porém, sabendo que a interação magnética entre os íons de Mn se dá através da interação de supertroca, nossos resultados indicam que os modos que apresentam “softening”, $A_g(1)$, $A_g(2)$, $B_{1g}(1)$ e B_{2g} , devem ser modos que modulam a interação de troca e portanto, envolvem a ligação $Mn-O-Mn$. A partir disto, podemos sugerir as seguintes geometrias para estes modos vibracionais como pode ser observada na fig. 3.1 onde pode ser observada que as flechas de cada geometria indicam as diferentes direções das vibrações de rede.





$B_{1g}(1)$



B_{2g}

3.2.2 Monocristal de EuMn_2O_5 :

Para este material não é possível concluir alguma coisa devido a que as medidas de espalhamento Raman com a temperatura não tiveram uma boa resolução para observar os modos que apresentam “softening” tal como o BiMn_2O_5 e portanto, foi difícil a análise da frequência e largura de linha dos modos vibracionais observados.

3.3 Perspectivas Futuras

Para o caso de BiMn_2O_5 , espera-se fazer medidas de espalhamento Raman para diferentes temperaturas com mais pontos por volta da temperatura de transição de fase ferroelétrica segundo a literatura ($\sim 300\text{K}$). Como parte final se precisa das medidas de difração de raios-x com a temperatura, e assim, destes resultados poderá ser confirmada tal transição.

Para o caso de EuMn_2O_5 , espera-se continuar fazendo as medidas de espalhamento Raman com a temperatura no intervalo de 10K a 350K melhorando o ruído do equipamento e a superfície do material e assim tentar observar os modos que apresentam “softening”. Além disso, se precisa de medidas de difração de raios-x no mesmo intervalo para ajudar nas conclusões finais.

Referencias

- 1) Einstein A., Ann. Phys. **33**, 1275 (1910).
- 2) Valasek, J. Phys. Rev. **17**, 475 (1921).
- 3) Mueller H., Phys. Rev. **57**, 829 (1940).
- 4) Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Fiederich A., Chazela J.; J. Physics Review Letter ;1988, 61, 2472-2475.
- 5) Jin, S., Tiefel T. H.; McCormack A.; Fastnacht R. A.; Ramesh R.; Chen L. H. Science 1994, 264, 413.
- 6) Johnson, M. IEEE Spectrum 1994, May, 47.
- 7) Sham, L. J. J. Magn. Mater. 1999, 200, 219.
- 8) Wood V. E., Austin A. E., In Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals (1975).
- 9) Ibach H., Luth H., Solid State Physics Sping-Verlag, 1943.
- 10) Hates W. and Loudon R., Scattering of Light by Crystals, John Wiley & Sons, N. Y. (1978).
- 11) Porto S. P. S., Giordmaine J. A. and Damen T. C., Phys. Rev. **147** 1940, (1966).
- 12) Rousseau D. L., Bauman R. P., Porto S. P. S., Journal of Raman Spectroscopy **10**, 253 (1981).
- 13) Martinho H., Tese de Mestrado, Estudos das Propriedades Óticas e Magnéticas de compostos supercondutores e correlacionados, 2000.
- 14) Cowley R. A., The Raman Effect, vol. 1, ed. A. Anderson, Marcel dekker, N. Y. (1971).
- 15) Kuhl J. and Bron W. E., Physics of Semiconductors, ed. M. Averous, North-Holland, Amsterdam (1983).
- 16) Cowley R. A., J. Phys. (Paris) **26**, 659 (1965).
- 17) Klemens P. G., Phys. Rev. **148**, 845 (1966).
- 18) Menendez J. and Cardona M., Phys. Rev. **B 29**, 2051 (1984).
- 19) Granado Monteiro Da Silva E., Tese de Doutorado, Estudos das Propriedades Óticas e Magnéticas de manganitas, 2000.

- 20) Ashcroft N. W. and Mermin N. D., Solid State Physics, Saunders College Publis., N. Y. (1976).
- 21) Koster G. F., Dimmock J. O., Wheeler R. G. and Statz H., Properties of the Thirty-Two Point Groups, M. I. T. Press, Cambridge (MA), 1963; Kiel A. and Porto S. P. S., Mol J. Spectrosc. **32**, 458, 1969; Bright Wilson Jr. E., Decius J. C. and Cross P. C., Molecular Vibrations, The Theory Infrared and Raman spectra, McGraw-Hill, New York, 1955; R. Loudon, Adv. Phys. **13**, 423, 1964.
- 22) Weiss P., 'L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique', J. Phys. Theor. Appl. **6**, 661 (1907).
- 23) Carlin R. L., Magneto-Chemistry, Springer-Verlag, 1986
- 24) White R. M., Quantum Theory of Magnetism, Springer Ser. Solid State Sci., vol. 32, Springer, Berlin, Heidelberg, 1983.
- 25) Hill N. A., J. Phys. Chem. B **104**(29): 6694-6709 (2000).
- 26) Jona F., Shirane G., Ferroelectric Crystals, The Macmillan Company 1962.
- 27) Cohen R. E., Nature (London) **358**, 136 (1992).
- 28) Cohen R. E. and Krakauer H., Ferroelectrics **136**, 95 (1992).
- 29) Hill N. A. and Rabe K. M., Physical Review B **59**, 13, 1999.
- 30) Hill N. A., J. Phys. Chem. B **104**, 6694 (2000).
- 31) Felippetti A. and Hill N. A., Physical Review B **65**, 195120 (2002).
- 32) Bertaut E. F., Buisson G., Quezel-Ambrunaz S. and Quezel G., Solid State Commun. **5**, 25 (1967).
- 33) Zhitomirki I. D., Skorokhodov N. E., Bush A. A., Chechernikova O. I., Chuprakov V. F., and Yu N. Venevtsev, Sov. Physics Solid State **25** (3) 1983.
- 34) Sanina V. A., Sapozhnikova L. M., Golovenchits E. I., and Morozov N. V.; Sov. Phys. Solid State **30**, 1736 (1988).
- 35) Zobkalo I. A., Polyakov V. A., Smirnov O. P., Gavrilov S. V., Plakatii V. P., Golosovkii I. V., and Sharygin S. N. ; Phys. Solid State **38** (4) 1996.
- 36) Rousseau D. L., Bauman R. P., Porto S. P. S., Journal of Raman Spectroscopy **10**, 253 (1981).
- 37) Muñoz A., Alonso J. A., Casais M. T., Martínez-Lope M. J., Martínez J. L., Fernández-Díaz M. T., Physical Review B, **65**, 144423 (2002).

- 38) Niizeki N. and Wachi M., Zeitschrift fur Kristallographie, Bd. 127, 173 (1968).
- 39) Tutov A. G., Parfenova N. N., Bolov V. A., and Kizhaev S. A., Sov. Phys. Solid State **6**, 963 (1964).
- 40) Golovenchits E. I., Sanina V. A. and Babinskii A. V., JETP **85** (1), July 1997.
- 41) Golovenchits E. I., Morozov N. V., Sanina V. A., and Sapozhnikova L. M.; Sov. Phys. Solid State **34**, 56 1992.
- 42) Buisson G., Phy. Status Solidi A **16**, 533 (1973); Buisson G., Phy. Status Solidi A **17**, 191, (1973); Gardner P. P., Wilkinson C., Foryth J. B., and Wanklin B. M., J. Phys. C **21**, 5653 (1988); C. Wilkinson, F. Sinclair, P. Gardner, Foryth J. B., and Wanklin B. M., J. Phys. C **14**, 1671 (1981).
- 43) Doi T. and Kohn K., Phase Transition **38**, 273-284 (1992).