



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
Programa de Pós-Graduação em Física

TESE DE DOUTORADO

Welber de Jesus Mendes Lima

**Síntese e Propriedades Estruturais, Vibracionais e Dielétricas das
Perovskitas Duplas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd)**

São Luís – MA, Brasil
2025

Welber de Jesus Mendes Lima

**Síntese e Propriedades Estruturais, Vibracionais e Dielétricas das
Perovskitas Duplas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd)**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal do Maranhão como um dos requisitos
para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Mendonça Almeida

São Luís – MA, Brasil
2025

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Lima, Welber de Jesus Mendes.

Síntese e Propriedades Estruturais, Vibracionais e Dielétricas das Perovskitas Duplas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) / Welber de Jesus Mendes Lima. - 2025.
162 p.

Coorientador(a) 1: Rafael Mendonça Almeida.

Orientador(a): Alan Silva de Menezes.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-Ma, 2025.

1. Perovskita Dupla. 2. Espectroscopia no Infravermelho. 3. Espectroscopia de Impedância. 4. Constante Dielétrica. I. Almeida, Rafael Mendonça. II. Menezes, Alan Silva de. III. Título.

Welber de Jesus Mendes Lima

Síntese e Propriedades Estruturais, Vibracionais e Dielétricas das Perovskitas Duplas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd)

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como um dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada em 19 de setembro de 2025.

Banca Examinadora

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes (Orientador)
Departamento de Física – UFMA

Prof. Dr. Rafael Mendonça Almeida (Coorientador)
IFMA

Prof. Dr. Ernesto Govea Alcaide
Departamento de Física – UFMA

Prof. Dr. Diego Augusto Batista Barbosa
Departamento de Física – UFMA

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine
Departamento de Química Analítica e Físico – Química – UFC

Prof. Dr. Rosivaldo Xavier da Silva
Área de Física – CETENS/UFRB

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Francisco dos Santos Lima e Lauriléa do Socorro Mendes Lima, que sempre foram pilares de amor e sabedoria em minha vida; à minha querida avó Zaruca, exemplo de força e ternura; e, de forma especial, à minha esposa Aurilene Santos da Silva Lima, cuja confiança, apoio e amor incondicional foram fundamentais em cada passo desta jornada.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Francisco dos Santos Lima e Lauriléa do Socorro Mendes Lima, por me ensinarem, desde cedo, o valor do esforço, da educação e da honestidade.

À minha esposa, Aurilene Santos da Silva Lima, minha parceira de vida, agradeço por todo o amor, paciência e apoio incondicional, especialmente nos momentos mais difíceis desta caminhada. Sem vocês, esta conquista não teria sido possível.

Agradeço também aos demais membros das famílias Mendes e Lima, pelo carinho e incentivo ao longo dessa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alan Silva de Menezes, expresso minha profunda gratidão pela orientação sempre atenciosa, exigente e comprometida. Sua disponibilidade e rigor acadêmico foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho e para minha formação como pesquisador.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Rafael Mendonça Almeida, sou especialmente grato pelo incentivo desde antes mesmo da minha entrada no programa de pós-graduação e pelo apoio ao longo do desenvolvimento deste projeto. Nos primeiros acessos ao laboratório, foi ele quem me ensinou todos os protocolos da pesquisa experimental até o início das medidas de impedância.

Agradeço aos professores Clenilton, Diego Augusto, Ernesto e Rosivaldo pelas longas discussões que enriqueceram significativamente meus conhecimentos.

Agradeço também à colega Vima, pela colaboração nas medidas de impedância, e ao amigo Joel Felix, pela parceria nas disciplinas do doutorado e pelo auxílio nas medições de espectroscopia Raman.

Estendo meus agradecimentos ao amigo Walajhone, grande companheiro, que me ajudou bastante com softwares, sugestões de soluções durante a escrita desta tese, e pelas conversas produtivas e experiências compartilhadas ao longo desta jornada.

Sou grato ao Instituto Federal do Maranhão (IFMA), campus Maracaná, pelo afastamento concedido, que foi essencial para a realização deste doutorado.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a concretização deste trabalho, deixo meu sincero agradecimento.

Resumo

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades estruturais, vibracionais, dielétricas e elétricas de cerâmicas policristalinas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd), sintetizadas por reação em estado sólido. A caracterização por difração de raios X em pó (DRXP) confirmou a presença de uma estrutura ortorrômbica desordenada ($Pbnm$) em todas as amostras. A microestrutura e a densidade foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pelo método de Arquimedes, respectivamente. As propriedades vibracionais foram investigadas por espectroscopias Raman e infravermelho, revelando efeitos Jahn-Teller mais intensos no Raman. Ajustes com o modelo semi-quântico de quatro parâmetros permitiram a extração dos fônons polares e a extrapolação da constante dielétrica estática (ϵ_0) ser extrapolada para a região de micro-ondas, a qual se mostrou independente do raio iônico de RE . Simulações atomísticas forneceram parâmetros estruturais e dielétricos consistentes com os dados experimentais. A espectroscopia de impedância revelou comportamento não-Debye, com predomínio da polarização interfacial do tipo Maxwell–Wagner, responsável pelos altos valores de ϵ' . A análise dos diagramas de Nyquist apontou a resposta elétrica centrada nos grãos, e os resultados indicaram condução típica de semicondutores. A análise estrutural dependente da temperatura mostrou expansão térmica negativa inédita no parâmetro b . Medidas dielétricas e elétricas em função da temperatura reforçaram o caráter não-Debye e revelaram coeficiente de resistência de temperatura negativo para Eu_2CuMnO_6 e Gd_2CuMnO_6 . A amostra de Nd_2CuMnO_6 apresentou um coeficiente de resistência de temperatura positivo, comportamento anômalo associado a um caráter metálico local e a uma possível transição ferroelétrica-paraelétrica. Por fim, a análise da condutividade elétrica e do comportamento de escala possibilitou a identificação dos mecanismos de transporte de carga dominantes, evidenciando que o mecanismo de condução elétrica nesses materiais pode sofrer mudanças com a temperatura.

Palavras-chave: Perovskita Dupla, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia de Impedância, Constante Dielétrica.

Abstract

In this work, the structural, vibrational, dielectric and electrical properties of polycrystalline RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu, \text{ and } Gd$) ceramics, synthesised by solid-state reaction, were studied. Characterization by X-ray powder diffraction (PXRD) confirmed the presence of a disordered orthorhombic structure ($Pbnm$) in all the samples. The microstructure and density were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and the Archimedes method, respectively. Vibrational properties were investigated by Raman and infrared spectroscopy, revealing more intense Jahn-Teller effects in Raman. Fits with the four-parameter semi-quantum model allowed polar phonons to be extracted, and the static dielectric constant (ϵ_0) extrapolated to the microwave region, which proved to be independent of the ionic radius of RE . Atomistic simulations provided structural and dielectric parameters consistent with the experimental data. Impedance spectroscopy revealed non-Debye behaviour, with a predominance of Maxwell-Wagner type interfacial polarisation, responsible for the high values of ϵ' . Analysis of the Nyquist diagrams showed the electrical response centred on the grains, and the results indicated conduction typical of semiconductors. Temperature-dependent structural analysis showed unprecedented negative thermal expansion in the b parameter. Dielectric and electrical measurements as a function of temperature reinforced the non-Debye character and revealed a negative temperature coefficient of resistance for Eu_2CuMnO_6 and Gd_2CuMnO_6 . The Nd_2CuMnO_6 sample showed a positive temperature resistance coefficient, an anomalous behaviour associated with a local metallic character and a possible ferroelectric-paraelectric transition. Finally, the analysis of electrical conductivity and scaling behaviour made it possible to identify the dominant charge transport mechanisms, showing that the electrical conduction mechanism in these materials can change with temperature.

Keywords: Double Perovskite, Infrared Spectroscopy, Impedance Spectroscopy, Dielectric Constant.

Lista de Figuras

Figura 1 Espectro eletromagnético. Adaptado de [59].	19
Figura 2 Protótipo de uma perovskita cúbica ideal (aristotípica) de fórmula ABX_3 (A , B = cátion, X = ânion). (a) Íons A (bolas azuis) localizados nos cantos da célula unitária e o íon B (bola verde) localizado no centro do sítio octaédrico formado pelos ânions.	24
Figura 3 Perovskitas com diferentes sistemas de rotações ao longo da direção c : (a) ideal $a^0a^0a^0$, (b) $a^0a^0c^+$ e (c) $a^0a^0c^-$. Os cátions do sítio A estão em vermelho escuro, os cátions do sítio B e seus poliedros de coordenação em azul e os ânions do sítio X em verde. A célula unitária em cada sistema é o quadrado de linha preta. Ref. [66].	26
Figura 4 (a) Sub-rede desordenada de simetria cúbica $Pm\bar{3}m$ sem inclinações dos octaedros, (b) sub-rede desordenada de simetria $Pbnm$ com inclinações dos octaedros. Adaptada da referência [24].	27
Figura 5 Diagrama esquemático das simetrias acessíveis à simetria aristotípica $Pm\bar{3}m$ através de transições de fase de primeira (linhas tracejadas) e segunda (linhas contínuas) ordens, para perovskitas complexas $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$. Ref. [69].	28
Figura 6 (a) Sub-rede rock salt ou ordenada de simetria cúbica $Fm\bar{3}m$ sem inclinações dos octaedros, (b) sub-rede ordenada de simetria $P2_1/n$ com inclinações dos octaedros. Adaptada da referência [24].	29
Figura 7 Diagrama esquemático das relações de grupo e subgrupo da simetria aristotípica $Fm\bar{3}m$ através de transições de fase de primeira (linhas tracejadas) e segunda (linhas contínuas) ordens, para perovskitas complexas $A_2B'B''O_6$. Ref. [69].	30
Figura 8 Arranjo na forma de camadas dos cátions B' e B'' [71].	30
Figura 9 Fluxograma com as etapas do método de síntese implementado.	34
Figura 10 (a), (b) e (c) Evolução dos padrões difratométricos das amostras RE_2CuMnO_6 com aumento da temperatura de calcinação. O inset na parte superior à direita mostra detalhes da evolução dos picos principais com o aumento da temperatura de calcinação.	41
Figura 11 Padrões de DRX das amostras de RE_2CuMnO_6 . O inset na parte superior à direita mostra uma visão detalhada dos picos mais intensos das fases e os asteriscos mostram os picos associados as fases secundárias.	42
Figura 12 Refinamento de Rietveld dos padrões de DRX das três amostras: (a) Nd_2CuMnO_6 , (b) Eu_2CuMnO_6 , (c) Gd_2CuMnO_6 e o inset de (a), (b) e (c) exibe suas estruturas cristalinas...	43

Figura 13 (a) Coordenação do íon RE ; (b) coordenação dos cátions Cu/Mn, incluindo as inclinações apicais e basais dos octaedros.....	46
Figura 14 (a) Imagem de MEV, (b) distribuição do tamanho de grãos e (c) espectro de EDS das cerâmicas RE_2CuMnO_6	51
Figura 15 Espectros Raman na faixa de $100 - 800\text{ cm}^{-1}$ das cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).....	54
Figura 16 Número de onda (a) em função do raio iônico e (b) em função dos ângulos das inclinações dos octaedros.	58
Figura 17 Espectro de refletividade no infravermelho medido à temperatura ambiente dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).....	61
Figura 18 Espectro de refletividade ajustado dos compostos RE_2CuMnO_6 [$RE = Nd, Eu$ e Gd] (os dados experimentais são mostrados como círculos pretos não preenchidos) e o ajuste (linha contínuas vermelha, verde e azul) obtidos a partir do modelo semi-quântico de quatro parâmetros.	63
Figura 19 Partes reais das funções dielétricas $Re(\epsilon)$ das cerâmicas (a) Nd_2CuMnO_6 , (b) Eu_2CuMnO_6 , (c) Gd_2CuMnO_6 na região do infravermelho distante.....	68
Figura 20 Partes imaginárias das constantes dielétricas $Im(\epsilon)$ e o inverso da parte imaginária $Im(1/\epsilon)$ das constantes dielétricas das cerâmicas (a) Nd_2CuMnO_6 , (b) Eu_2CuMnO_6 , (c) Gd_2CuMnO_6 na região do infravermelho distante.....	69
Figura 21 Gráfico de Bode; (a) impedância real Z' , (b) impedância imaginária Z'' em função da frequência.....	83
Figura 22 Gráfico de Nyquist $Z' \text{ vs. } Z''$ de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd). Os insets a cima a direita são os circuitos equivalentes.....	85
Figura 23 Dependência na frequência (a) da constante dielétrica ϵ' , (b) da perda $\tan\delta$, (c) da parte imaginária da constante dielétrica ϵ'' e (d) $\log(\epsilon'')$ vs. $\log(f)$	88
Figura 24 Dependência da condutividade AC em função da frequência para as cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd). As linhas contínuas em vermelho representam os ajustes obtidos pelo modelo de Jonscher.....	93
Figura 25 Variação de (a) M' e (b) M'' em função da frequência da cerâmica RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).....	96
Figura 26 Um estudo comparativo de Z'' e M'' com a frequência da cerâmica RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).....	99

Figura 27 Constante dielétrica intrínseca (ϵ_0) e constante dielétrica extrínseca (ϵ'), capacitância elétrica (C), resistência elétrica (R) e condutividade elétrica DC (σ_{DC}) em função dos ângulos médios de ligação Cu/Mn–O–Cu/Mn, das distâncias de ligação Cu/Mn – O e das distorções dos octaedros (Δ_d).....	101
Figura 28 Padrões de DRX coletados em diferentes temperaturas.	102
Figura 29 Padrões de DRX coletados nas temperaturas 303 K e 873 K.	103
Figura 30 (a–c) Variação dos parâmetros de rede e (d) do volume da célula unitária em função da temperatura.	105
Figura 31 Expansão térmica relativa em função da temperatura.	107
Figura 32 Coeficiente de expansão térmica em função dos tamanhos dos raios iônicos dos elementos dos terras-raras RE^{3+}	108
Figura 33 (a–c) Parte real, (d–f) parte imaginária do gráfico de impedância como uma função da frequência em diferentes temperaturas.	110
Figura 34 Gráficos de Arrhenius evidenciam a dependência de $\log(f_{max}^Z)$ em função de $1000/T$	112
Figura 35 Gráficos de Nyquist da impedância para os materiais (a) Nd_2CuMnO_6 , (b) Eu_2CuMnO_6 , (c) Gd_2CuMnO_6 em diferentes temperaturas, e (d) o circuito equivalente utilizado para o ajustes dos dados nas três cerâmicas.....	113
Figura 36 Gráficos de R_0 , R, C e α em função da temperatura para as cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).	115
Figura 37 (a–c) Gráficos da parte real da constante dielétrica em função da frequência para diferentes temperaturas e (d–f) da temperatura para diferentes frequências para amostra RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).....	117
Figura 38 $\log(1/\epsilon' - 1/\epsilon_m)$ vs. $\log(T - T_m)$ para frequência 500 Hz para a amostra de Nd_2CuMnO_6	119
Figura 39 Constante dielétrica real em função do tamanho raio iônico RE (Nd, Eu e Gd). .	120
Figura 40 Gráficos (a–c) da parte imaginária da constante dielétrica e (d–f) tangente das perdas dielétricas em função da frequência para as amostras de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd). Os insets em (a–c) apresentam as inclinações das retas (em vermelho), obtidas do ajuste do $\log(\epsilon'')$ vs. $\log(f)$	121
Figura 41 Gráfico da tangente das perdas dielétricas em função dos raios iônicos RE	123
Figura 42 Gráficos dos módulos elétricos M' e M'' em função da frequência para diferentes temperaturas para RE_2CuMnO_6	125

Figura 43 Gráfico de $\log(f_{\max}^{M''})$ vs. $1000/T$	126
Figura 44 Gráficos combinados de Z'' e M'' em função da frequência para os materiais (a) $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, (b) $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e (c) $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ para temperatura de 117°C	127
Figura 45 Condutividade real σ em função da frequência para $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}$, Eu e Gd) em várias temperaturas. A linha sólida em vermelho é o ajuste utilizando a equação de Jonscher.	129
Figura 46 Gráfico da condutividade σ_{AC} em função da temperatura para os materiais $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ em 10^6 Hz.	130
Figura 47 Gráfico (a) do $\log(\sigma_{\text{DC}})$ e (b-d) do expoente n e do fator pré-exponencial A como função da temperatura para os materiais $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$	131
Figura 48 Gráficos de $\log(\sigma_{\text{DC}})$ (a) em função de $1000/T$ e (b) em função de $T^{-1/4}$ para $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}$, Eu e Gd).	132
Figura 49 Dependência da temperatura de (a) R_h e (b) W_h de $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}$, Eu e Gd).	135
Figura 50 (a–c) Os gráficos de $\log(\sigma_{\text{AC}})$ em função de $1000/T$, (d) E_a^{AC} em função de $\log(f)$ para as cerâmicas de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$	137
Figura 51 (a–i) Comportamento de escala de $Z''(f)$, $M''(f)$ e $\sigma(f)$ em diferentes temperaturas da cerâmica ($\text{RE} = \text{Nd}$, Eu e Gd).	139

Lista de Tabelas

Tabela 1. Informação cristalográfica para perovskitas duplas $A_2B'B''O_6$ [24].	31
Tabela 2 Parâmetros dos potenciais dos modelos de Buckingham e de casca.	39
Tabela 3 Parâmetros estruturais e fatores de qualidades a partir do refinamento de Rietveld para os compostos de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).	45
Tabela 4 Distâncias e ângulos de ligações, distorções dos octaedros Δ_d , distorções ortorrômbricas s , e soma de valência das ligações, determinadas a partir do refinamento de Rietveld para os compostos de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).	48
Tabela 5 Densidades e porosidades das cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).	51
Tabela 6 Sítio de Wyckoff, simetrias de sítios atômicos e as representações irredutíveis para os átomos de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) ortorrômbricas de grupo espacial $Pbnm$.	52
Tabela 7 Fônons ativos de Raman do composto RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) representados após o ajuste da curva experimental com linhas Lorentzianas de grupo espacial $Pbnm$.	57
Tabela 8 Parâmetros de dispersão obtidos a partir dos ajustes dos gráficos de refletividade no infravermelho para o composto RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).	67
Tabela 9 Valores das constantes dielétricas ϵ_0 observadas, calculadas ϵ_{cal} e os valores das polarizabilidades observadas α_{ob} e calculadas α_{cal} .	74
Tabela 10 Cargas efetivas médias das espécies iônicas das perovskitas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) deduzidas a partir das frequências dos ramos LO e TO dos espectros de refletividade no infravermelho. São admitidas duas hipóteses para a estimativa dessas cargas: espécies catiônicas consideradas (i) iguais $Z_{RE}^* = Z_{Mn}^* = Z_{Cu}^*$ e (ii) diferentes ($Z_{RE}^* \neq Z_{Mn}^* \neq Z_{Cu}^*$) em relação às cargas catiônicas nominais.	77
Tabela 11 Comparação dos parâmetros de rede RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) observados experimentalmente com aqueles obtidos por meio de cálculos de simulação atomística (SA).	79
Tabela 12 Comparação das constantes dielétricas de alta frequência RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) obtidas pelo ajuste do espectro de refletividade com aquelas obtidas por meio de cálculos de SA.	80
Tabela 13 Comparação das constantes dielétricas estática RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) obtidas pelo ajuste do espectro de refletividade com aquelas obtidas por meio de cálculos de SA.	80

Tabela 14 Parâmetros elétricos do circuito equivalente deduzidos a partir do ajuste do gráfico de Nyquist em temperatura ambiente para as cerâmicas de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).	87
Tabela 15 Parâmetros dielétricos de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).	92
Tabela 16 Condutividade elétrica (σ) e a condutividade elétrica DC dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) e n são os valores do expoente da expressão de Jonscher..	95
Tabela 17 As posições dos sítios de Wyckoff e atômicas, bem como os tamanhos dos cristalitos (D) e as microtensões (ϵ).	104
Tabela 18 Parâmetros obtidos por meio do ajuste utilizando o modelo VRH. (*) – Região I, (**) – Região II	134
Tabela 19 Uma análise comparativa do ajuste dos dados pelo modelo de Arrhenius para as energias de ativação $E_a^{Z''}$, $E_a^{M''}$ e E_a^{DC} , e o modelo VRH, representado pelas energias $\bar{W}_h$. (*) – Região I, (**) – Região II.	136

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1 Perovskitas	23
2.2 Perovskitas Complexas do tipo $A_2B'B''O_6$	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Sínteses	33
3.2 Difração de Raios-X.....	35
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
3.4 Densidade Física	36
3.5 Espetroscopia Raman	37
3.6 Refletividade no Infravermelho	37
3.7 Detalhes Computacionais	38
3.8 Espetroscopia de Impedância.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1 Propriedades Estruturais à Temperatura Ambiente.....	40
4.1.1 DRXP à Temperatura Ambiente	40
4.1.2 Análise morfológica através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
4.2 Propriedades Vibracionais à Temperatura Ambiente	52
4.2.1 Espetroscopia Raman	54
4.2.2 Espetroscopia de Refletividade no Infravermelho	59
4.3 Simulação Atomística (SA).....	78
4.3.1 Parâmetros de Rede.....	78
4.3.2 Tensor Constante Dielétrica de Alta Frequência e Estática	79
4.4 Espetroscopia de Impedância à Temperatura Ambiente.....	80
4.4.1 Impedância $Z' \times f$ e $Z'' \times f$	82

4.4.2 Gráfico de Nyquist $Z'' \times Z'$	83
4.5 Constante dielétrica real (ϵ'), Imaginária (ϵ'') e Tangente das Perdas Dielétricas ($\tan\delta$) à Temperatura Ambiente	87
4.6 Condutividade Elétrica (σ) à Temperatura Ambiente	92
4.7 Módulos Elétricos (M) à Temperatura Ambiente	95
4.8 Propriedades Estruturais em Função da Temperatura	101
4.9 Espectroscopia de Impedância em função da Temperatura	109
4.9.1 Variação com a temperatura de Z' e Z''	109
4.9.2 Diagramas de Nyquist dependentes da temperatura	113
4.10 Análise das Propriedades Dielétricas em Função da Temperatura	116
4.10.1 Comportamento da Constante Dielétrica ϵ' em Função da Temperatura	116
4.10.2 $\epsilon'' \times f$ e $\tan\delta \times f$ Dependentes da Temperatura	120
4.11 Estudo do Módulo Elétrico (M) em Função da Temperatura	123
4.12 Estudo da Condutividade Elétrica em Função da Temperatura	128
4.13 Comportamento de Escala	137
5 CONCLUSÕES	141
6 PERSPECTIVAS	145
7 PUBLICAÇÃO RELACIONADA COM ESSA TESE	146
REFERÊNCIAS	147

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos de perovskitas duplas (do inglês *Double Perovskite Oxides*, DPOs), com fórmula geral $A_2B'B''O_6$, representa uma ampla classe de cerâmicas avançadas, com propriedades físico-químicas versáteis e ajustáveis. Nessa estrutura, o sítio A é ocupado por cátions divalentes ou trivalentes, tais como Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Bi^{3+} , entre outros, que apresentam maiores raios iônicos e coordenam-se com 12 oxigênios em uma geometria do tipo cúbica. Os sítios B' ou B'' , localizados no centro do octaedro BO_6 , são usualmente ocupados por metais de transição 3d ou 4d, ou ainda por elementos da série dos lantanídeos, os quais possuem pequenos raios iônicos [1–4]. Devido à significativa flexibilidade química da estrutura perovskita dupla, diversas substituições podem ser realizadas nos sítios A , B' e B'' , o que possibilita a formação de uma grande variedade de compostos e o ajuste de uma ampla gama de propriedades físicas.

Entre os DPOs, os compostos que exibem características multiferróicas e potenciais efeitos magnetoelétricos têm despertado especial interesse da comunidade científica, sobretudo por seu alto potencial para aplicações tecnológicas emergentes, como o desenvolvimento de dispositivos de memória magnética, miniaturização e densificação do armazenamento de dados, além de avanços na spintrônica [5–10].

As perovskitas duplas da família $RE_2B'B''O_6$ (RE = terras-raras, $B' = Co$ ou Ni e $B'' = Mn$) têm sido extensivamente investigadas, em razão da rica diversidade de propriedades físicas que apresentam. Entre essas, destacam-se a magnetorresistência (MR) [11,12], a constante dielétrica colossal (CDC) [13,14], o efeito magnetodielétrico (MD) [15,16], o efeito magnetocalórico (MC) [17,18], a multiferroicidade [19,20], e o comportamento vidro de spin [21–23], entre outras. Tais propriedades são amplamente influenciadas pelos raios iônicos RE

das terras-raras e pelos estados de valência dos cátions B' e B'', que determinam o grau de ordem ou desordem catiônica nos sítios octaédricos da estrutura [24]. De fato, a ordenação catiônica B'/B'' nem sempre é completa, sendo bastante comum a presença de ordenamento parcial entre os cátions, o que afeta significativamente as propriedades funcionais do material [25–27].

Investigações por espectroscopia Raman dependente da temperatura, realizadas em compostos RE_2NiMnO_6 com $RE = Nd, Gd$ e Y observou-se a presença de acoplamento spin-fônon cuja magnitude não depende do raio iônico das terras raras [28,29]. Por outro lado, em materiais como La_2CoMnO_6 [30] e Gd_2CoMnO_6 [31], Y_2CoMnO_6 [32], foram observadas anomalias no acoplamento spin-fônon, frequentemente atribuídas ao grau de ordem/desordem catiônica, influenciado pelas diferenças de carga e tamanho iônico entre os metais de transição envolvidos.

Além disso, estudos de espectroscopia no infravermelho realizados em cerâmicas como La_2CoMnO_6 [33,34], Gd_2CoMnO_6 e Y_2CoMnO_6 [35] revelaram que as propriedades dielétricas intrínsecas e os fônons polares podem ser analisados por meio da extrapolação da função dielétrica complexa na região de micro-ondas (*microwave*, MW). Tais estudos mostraram que os valores da constante dielétrica extrapolada são praticamente independentes tanto do raio iônico das terras raras quanto do tamanho médio das partículas. Segundo R.X. Silva *et al.* [34], os efeitos extrínsecos foram atribuídos como os principais responsáveis pelo comportamento da constante dielétrica colossal (CDC) observado em La_2CoMnO_6 .

Em materiais cerâmicos, tanto fatores intrínsecos quanto extrínsecos influenciam significativamente as propriedades dielétricas. Os fatores intrínsecos estão associados às características estruturais do composto, como simetria cristalina e ordenamento catiônico, enquanto os fatores extrínsecos envolvem aspectos físicos e químicos, tais como a presença de dopantes, defeitos estruturais, porosidade e a natureza da microestrutura. O tamanho, a

distribuição e a morfologia dos grãos, por exemplo, exercem impacto direto sobre o comportamento dielétrico do material [36,37].

Nesse contexto, estudos conduzidos por S. Yáñez-Vilar *et al.* [38], investigaram a influência da ordenação catiônica Mn/Co no sítio B'/B'' da perovskita $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$, demonstrando que diferentes graus de ordenamento podem resultar em variações marcantes nas propriedades elétricas e dielétricas. Especificamente, observou-se que a amostra com maior desordem catiônica apresentou constante dielétrica significativamente mais elevada em comparação à amostra mais ordenada. Tais resultados evidenciam que a desordem catiônica desempenha um papel crucial no comportamento dielétrico desses materiais, contribuindo para mecanismos de polarização interfacial, como o efeito de Maxwell–Wagner (M-W) [39], os quais se tornam particularmente relevantes em materiais com microestruturas eletricamente heterogêneas.

Nos últimos anos, as perovskitas duplas livres de cobalto e níquel têm emergido como uma nova classe de materiais promissores, devido às suas propriedades físicas e químicas peculiares, tais como acoplamento ferrimagnético [40], ferroeletricidade, efeito magnetoelétrico (ME) [41] e efeito MC [42,43]. Entretanto, os estudos experimentais envolvendo íons de cobre (Cu) no sítio B de perovskitas à base de manganitas ainda são bastante limitados. Os primeiros compostos da série $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ (RE = La, Nd–Tm) foram sintetizados em 1993 por M. K. Anderson *et al.*, via reação em estado sólido [24]. Naquele estudo pioneiro, os autores relataram que todos os compostos obtidos cristalizavam em estruturas ortorrômbricas desordenadas (grupo espacial $Pbnm$), com exceção do composto $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ o qual foi inicialmente descrito como cúbico com arranjo do tipo "rock salt" para os cátions B. Contudo, os autores não descartaram a possibilidade de uma simetria monoclinica, devido à semelhança dos números atômicos de Cu (29) e Mn (25), que dificulta a diferenciação por difração de raios X.

Desde então, outros membros da família RE_2CuMnO_6 (RE = terras-raras) [44–56] têm sido sintetizados por diferentes rotas, e apresentam estruturas com simetrias ortorrômbicas desordenadas ($Pbnm$) ou monoclinicas ordenadas ($P2_1/n$). Esses compostos têm demonstrado potencial para aplicações em áreas como catálise, sensoramento, dispositivos eletrônicos baseados em spin [51] e refrigeração magnética via efeito magnetocalórico [46,47]. Além disso, apresentam propriedades relevantes como desempenho eletroquímico satisfatório [52,54], efeitos MD de natureza intrínseca e extrínseca [56], e magnetorresistência [45].

Há evidências de que a desordem catiônica nos sítios B'/B'' exerce um papel significativo na modulação das propriedades magnéticas desses materiais. Nos estudos conduzidos por Y. Zhang *et al.* [46], compostos da família RE_2CuMnO_6 (RE = Gd, Dy, Ho e Er), caracterizadas por desordem catiônica no sítio B'/B'' , exibiram propriedades magnéticas em temperaturas criogênicas. Na perovskita Pr_2CuMnO_6 os autores atribuíram a formação de uma fase magnética congelada em baixas temperaturas à presença de interações ferromagnéticas (FM) e antiferromagnéticas (AFM) de curto alcance, que atuam de forma concorrente, devido à desordem atômica e aos íons de valência mista ($Cu^{2+/3+}$ e $Mn^{3+/4+}$) no sítio B'/B'' [56].

As propriedades dielétricas e elétricas foram investigadas nas perovskitas RE_2CuMnO_6 (RE = La, Pr, Sm) [44,48,50,51,53,56]. No estudo realizado por Singh *et al.* [44], a constante dielétrica em temperatura ambiente apresentou valor da ordem de 10^2 em toda a faixa de frequências analisada, enquanto a condutividade elétrica, também em temperatura ambiente, foi de $\sim 2 \times 10^{-4}$ S/m para o composto La_2CuMnO_6 . Por outro lado, no trabalho de Palakkal *et al.* [50], observou-se que a constante dielétrica intrínseca desse mesmo composto era da ordem de 20 em toda a faixa de frequências para temperaturas abaixo de 50 K, aumentando para um valor de aproximadamente 4×10^3 próximo à temperatura ambiente, evidenciando um comportamento de CDC, o que indica contribuição extrínseca significativa. Nesse mesmo trabalho, a

resistividade elétrica em temperatura ambiente foi de $\sim 6,7 \times 10^{-2}$ m/S o que corresponde a uma condutividade elétrica de ~ 14 S/m. Por sua vez, para a cerâmica de $\text{Pr}_2\text{CuMnO}_6$ [56], a condutividade elétrica em temperatura ambiente foi consideravelmente menor em torno de $\sim 7,4 \times 10^{-3}$ S/m.

A presença de íons Cu^{2+} ($3d^9$) ou Mn^{3+} ($3d^4$), ativos do efeito Jahn-Teller (J-T), nos sítios B'/B'' dessas perovskitas exerce influência significativa sobre suas propriedades estruturais, magnéticas e dielétricas. Por exemplo, no estudo conduzido por Guo *et al.* com a amostra de $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ [51], a resistividade elétrica variou entre $\sim 10^{-4}$ e 10^{-5} m/S ao longo de toda a faixa de temperatura investigada, o que resulta em uma condutividade elétrica entre $\sim 10^4$ e 10^5 S/m. Os autores atribuíram esse comportamento elétrico incomum ao efeito Jahn-Teller, responsável por um forte acoplamento elétron-fônon.

Além do efeito Jahn-Teller associado aos íons Cu^{2+} e Mn^{3+} , como observado, por exemplo, em $\text{PrFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{2,95}$ [57], a desordem catiônica também pode favorecer a localização de portadores de carga. Nesses casos, a condutividade elétrica foi atribuída a um mecanismo de condução por salto (*hopping*) entre estados eletrônicos localizados, evidenciando a atuação conjunta da desordem estrutural e do acoplamento elétron-fônon nas propriedades de transporte dessas perovskitas.

Embora as perovskitas duplas da família $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd) tenham despertado crescente interesse devido às suas propriedades multifuncionais, incluindo comportamentos magnéticos, elétricos, dielétricos e MD, os estudos voltados à investigação detalhada de suas propriedades dielétricas, tanto intrínsecas quanto extrínsecas, ainda são limitados. Ademais, a literatura existente concentra-se predominantemente em um único composto dessa série, o que evidencia uma lacuna significativa no entendimento das inter-relações entre estrutura cristalina, composição química e resposta dielétrica.

Nesse contexto, a substituição sistemática do cátion *RE* por diferentes íons de terras-raras surge como uma abordagem estratégica e promissora para elucidar os mecanismos que governam o comportamento dielétrico desses materiais. Tal substituição permite avaliar como o tamanho iônico, a distorção estrutural induzida e as interações entre sub-redes influenciam a resposta elétrica e polarizável do sistema. Além disso, a caracterização das propriedades estruturais em função da temperatura fornece informações cruciais sobre possíveis transições de fase, distorções da rede cristalina e modulações na simetria local, que podem estar diretamente relacionadas a variações no comportamento dielétrico.

Assim, a combinação entre estudos estruturais realizados tanto à temperatura ambiente quanto em função da temperatura, junto a medições dielétricas em ambas as condições e ao longo de uma ampla faixa espectral, contribui para uma compreensão mais abrangente dos mecanismos físicos envolvidos, permitindo estabelecer correlações diretas entre as propriedades estruturais e funcionais ao longo da série RE_2CuMnO_6 .

A Figura 1 ilustra o espectro eletromagnético, destacando as diferentes faixas de frequência e seus respectivos domínios físicos. As medidas de impedância realizadas neste trabalho abrangem o intervalo de 10 Hz a 1 MHz, inserindo-se na região de radiação não-ionizante, que compreende desde ondas extremamente baixas (até ~30 kHz) até ondas de rádio (de ~30 kHz a centenas de MHz). Dentro desse intervalo, diversos mecanismos físicos podem contribuir para a polarização elétrica do material. Em frequências mais baixas (10 Hz a alguns kHz), predominam os efeitos de polarização interfacial (ou de M-W), decorrentes da acumulação de cargas elétricas em interfaces de grãos ou entre fases distintas. Com o aumento da frequência, ganha relevância a contribuição da polarização orientacional (ou dipolar), associada à reorientação de dipolos permanentes ou induzidos [58]. Adicionalmente, fenômenos de relaxação elétrica e a movimentação limitada de portadores de carga também influenciam a resposta dielétrica nessa faixa.

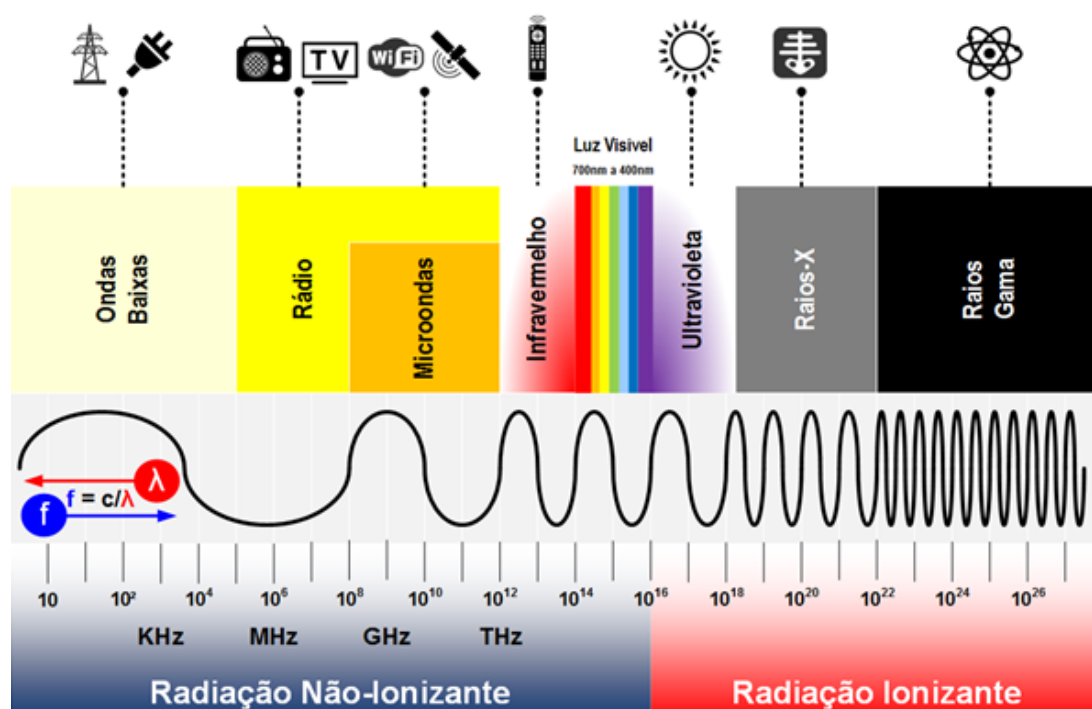


Figura 1 Espectro eletromagnético. Adaptado de [59].

De forma complementar, a região do infravermelho (10^{12} a 10^{14} Hz), também evidenciada na Figura 1, foi explorada por meio de espectroscopia óptica, visando a identificação dos modos fônon-polares ativos, os quais contribuem significativamente para a constante dielétrica do material. A partir dos dados espectroscópicos de refletividade no infravermelho (RI), realizamos uma extrapolação para a faixa de micro-ondas (10^9 a 10^{12} Hz), empregando modelos dielétricos clássicos, como o modelo semi-quântico de quatro parâmetros. Essa extrapolação permite estimar a constante dielétrica estática ou intrínseca (ϵ_0), correspondente ao limite de baixa frequência da função dielétrica, fortemente influenciada pelos modos vibracionais de baixa energia.

Assim, a integração entre as medições de impedância (10 Hz – 1 MHz) e os dados espectroscópicos na região do infravermelho permite uma caracterização abrangente da resposta dielétrica dos compostos RE_2CuMnO_6 ao longo de um amplo intervalo espectral. Essa abordagem múltipla escala possibilita correlacionar os diferentes mecanismos de polarização

elétrica atuantes, desde os processos interfaciais e de acúmulo de carga em baixas frequências, até as vibrações de rede associadas a fônons ópticos de baixa energia em altas frequências.

Além das contribuições clássicas de polarização interfacial ou M-W, dipolar (orientacional) e eletrônica, a resposta dielétrica total desses materiais também pode ser significativamente influenciada por fatores estruturais extrínsecos e intrínsecos, como o tamanho médio dos grãos, a presença de defeitos estruturais (por exemplo, vacâncias de oxigênio), a desordem nos sítios cristalográficos B'/B'' (Cu/Mn), e as distorções locais da rede induzidas por substituições químicas ou efeitos térmicos [36,38,39]. Essas características estruturais, especialmente quando moduladas com a temperatura, podem alterar a simetria local, favorecer relaxações dielétricas e modificar a mobilidade de portadores de carga.

Portanto, a análise conjunta das respostas espectroscópicas e dielétricas permite não apenas mapear os regimes dominantes de polarização ao longo do espectro eletromagnético, mas também compreender como a estrutura cristalina, a microestrutura e a dinâmica da rede influenciam a permissividade elétrica efetiva dos compostos RE_2CuMnO_6 . Tal abordagem é essencial para desvendar os mecanismos fundamentais que regem o comportamento funcional dessas perovskitas duplas, com vistas à sua potencial aplicação em dispositivos multifuncionais.

Assim, o presente trabalho de tese está organizado em capítulos conforme descrito a seguir.

No Capítulo 2, apresenta-se a fundamentação teórica, abordando os principais conceitos relacionados à estrutura.

O Capítulo 3 descreve os materiais, os métodos de síntese e as técnicas de caracterização empregadas, incluindo difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopias Raman e no infravermelho, espectroscopia de impedância elétrica, além dos métodos computacionais de simulação atomística empregados para obtenção dos parâmetros da

rede cristalina e para estimativa das constantes dielétrica estáticas, permitindo a comparação com os dados experimentais.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados experimentais e computacionais. Inicialmente, realiza-se a análise estrutural em temperatura ambiente por meio de DRX e MEV. Em seguida, são abordadas as propriedades vibracionais, com base nos espectros Raman e de refletividade no infravermelho, também obtidos à temperatura ambiente. A análise dos espectros infravermelhos permitiu identificar os modos fônon-polares ativos, cuja contribuição para a constante dielétrica estática (ou intrínseca) foi avaliada por meio do modelo semi-quântico de quatro parâmetros. Esse modelo considera explicitamente as frequências dos modos fônons ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO), bem como suas respectivas larguras de banda (*damping*), possibilitando uma descrição precisa da resposta dielétrica na região de fônon e a extrapolação para o limite de baixa frequência. Dessa forma, é possível quantificar a influência da dinâmica vibracional da rede na permissividade elétrica dos materiais.

Este capítulo inclui ainda uma seção dedicada aos resultados de simulações atomísticas, bem como a análise do espectro de impedância elétrica em temperatura ambiente, a partir da qual são determinadas a constante dielétrica real (ϵ') e parte imaginária (ϵ''), além das perdas dielétricas ($\tan \delta$), da condutividade elétrica AC, além da identificação dos mecanismos de polarização predominantes responsáveis pelos elevados valores da constante dielétrica observada.

Nas seções subsequentes, apresenta-se inicialmente a caracterização estrutural em função da temperatura, com destaque para o cálculo dos coeficientes de expansão térmica linear. Dentre os resultados obtidos, observa-se que o parâmetro de rede b apresenta um comportamento de expansão térmica negativa, fenômeno inédito até o momento para esse tipo

de composto, o que contribui de forma significativa para o entendimento das correlações entre estrutura e propriedades físicas.

Em seguida, é realizada a análise do comportamento dielétrico dependente da temperatura, com base em medições de espectroscopia de impedância sob diferentes condições térmicas. Essa abordagem permite identificar os mecanismos de polarização elétrica atuantes e suas possíveis correlações com a microestrutura e as características estruturais previamente discutidas.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões gerais do trabalho, sintetizando os principais achados e destacando suas contribuições científicas no contexto do estudo de materiais multifuncionais.

Por fim, o Capítulo 6 propõe perspectivas para investigações futuras, com o objetivo de ampliar o conhecimento sobre as propriedades funcionais dos compostos RE_2CuMnO_6 e explorar seu potencial em aplicações tecnológicas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os compostos do tipo perovskita. Inicia-se com um breve histórico, abordando desde as perovskitas simples até a evolução para estruturas mais complexas, com ênfase nas perovskitas duplas.

2.1 Perovskitas

O mineralogista russo Gustav Rose descobriu o titanato de cálcio (CaTiO_3) em 1839, que após estudar sua estrutura o nomeou como perovskita (do inglês *perovskite*) em homenagem ao mineralogista russo Lev Alexeievich Perovsky, sendo considerada a primeira perovskita descoberta na natureza [60], e materiais com o mesmo tipo de estrutura cristalina eram conhecidos como compostos de perovskita. Portanto, as perovskitas são uma classe de compostos com fórmula geral próxima ou derivada da composição ABX_3 .

A família das perovskitas ABX_3 é formada por compostos iônicos, onde, geralmente, A é um cátion grande, B é um cátion de tamanho médio e X é um ânion, os ânions X são frequentemente íons de oxigênio.

A diversidade de perovskita e compostos em camadas semelhantes à perovskita pode ser entendida em termos de sua estrutura idealizada que é cúbica (grupo espacial $O_h^1 - Pm\bar{3}m$, com $Z=1$), que segundo Megaw [61], a estrutura perovskita ideal é chamada de aristotípica devida a sua alta simetria, conforme é adotada para SrTiO_3 (titanato de estrôncio) à temperatura ambiente. Existem duas maneiras gerais de descrever essa estrutura. A primeira, representada na Figura 2(a), coloca íons A nos cantos da célula unitária (posição no sítio de Wyckoff 1a (0, 0, 0)). Os íons B ficam no centro (posição no sítio de Wyckoff 1b (1/2, 1/2, 1/2)) coordenado por 6 ânions X e formam um octaedro regular (posição no sítio de Wyckoff 3c (1/2, 1/2, 0); (1/2, 0, 1/2); (0,1/2,1/2)). A segunda descrição, comumente usada para discussões sobre as

propriedades químicas e físicas das perovskitas, traduz a origem da célula em íons B (Figura 2(b)).

Os íons *A* grandes estão localizados no centro da célula unitária e são cercados por 12 íons X em um arranjo cuboctaédrico. Esta estrutura é visualizada como uma matriz de octaedros BX_6 que compartilham cantos [62].

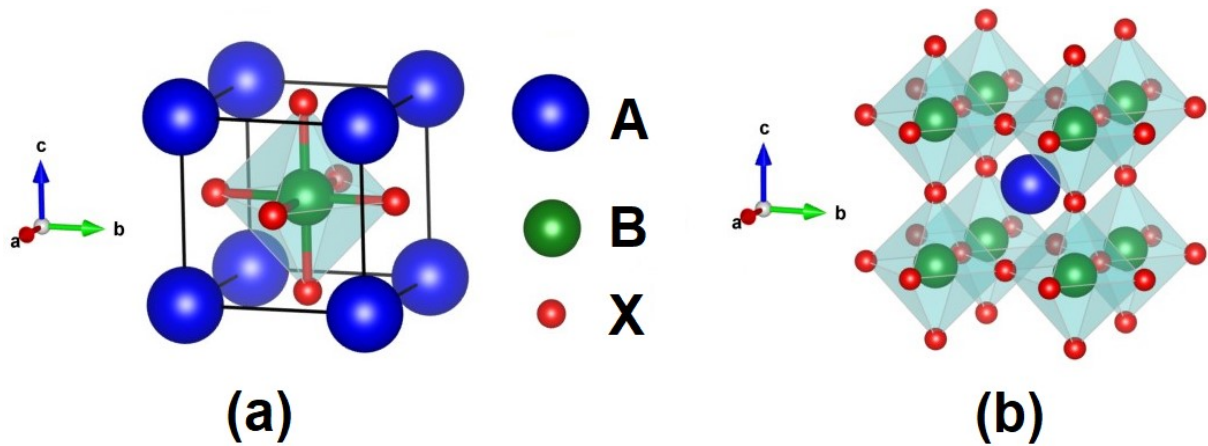


Figura 2 Protótipo de uma perovskita cúbica ideal (aristotípica) de fórmula ABX_3 (*A*, *B* = cátion, *X* = ânion). (a) Íons *A* (bolas azuis) localizados nos cantos da célula unitária e o íon *B* (bola verde) localizado no centro do sítio octaédrico formado pelos ânions.

No entanto, para que a simetria cúbica seja preservada, o diâmetro iônico do cátion *A* deve corresponder à cavidade entre os octaedros BX_6 . Contudo, a perovskita cúbica ideal é relativamente incomum à temperatura ambiente, podendo gerar outras estruturas de menor simetria. Essas estruturas de menor simetria derivadas da estrutura aristotípica são chamadas de heptotípicas. A observação das estruturas heptotípicas está intimamente relacionada ao fator de tolerância definido por Goldschmidt [63]:

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X}, \quad (2.1)$$

onde r_A , r_B e r_X são, respectivamente, os raios iônicos dos átomos formadores da perovskita ABX_3 . O fator de tolerância permite estimar o grau de desvio da estrutura geométrica ideal. Para uma estrutura cúbica ideal $t = 1$. No caso de uma estrutura cúbica real, t assume um valor próximo de 1. Usualmente, a estrutura perovskita é formada quando o fator de tolerância está entre 0,8 a 1. Para valores do fator de tolerância dentro da faixa $0,8 < t < 1$, a estrutura sofre tensões, fator que gera distorções estruturais que são compensadas pela inclinação dos octaédricos BX_6 e, conseqüentemente, novas simetrias aparecem.

As novas simetrias são conectadas à simetria cúbica por relação de subgrupo. Com $t > 1$, o cátion A é muito grande e a deformação causada pela incompatibilidade do raio não pode ser aliviada pela inclinação octaédrica [4]. As principais distorções estruturais responsáveis pela redução de simetria das estruturas do tipo ABO_6 são: (i) inclinações dos octaedros BO_6 , (ii) rotações dos octaedros relativos uns aos outros, (iii) deslocamentos do íon B dentro dos octaedros [64]. Geralmente, são as rotações dos octaedros BO_6 em torno dos três eixos cúbicos que têm o efeito de maior importância na quebra de simetria aristotípica. Existem 23 padrões de rotações possíveis que são descritas pela notação de Glazer [64,65].

Nesta notação, as rotações em torno de cada eixo são expressas por dois parâmetros: o primeiro representado por letras a , b e c , indica a magnitude da rotação sobre os eixos $[100]$, $[010]$ e $[001]$. Assim, rotações desiguais nos três eixos possuem representação abc . A repetição das letras significa magnitudes iguais nas rotações. Como exemplo a representação aac significa rotações iguais nos eixos $[100]$ e $[010]$, diferindo no $[001]$. Já o segundo parâmetro, representado pelos símbolos $+$, $-$ e 0 sobrescritos nas letras abc , indica se as rotações são em fase ($+$), fora de fase ($-$) e sem rotação (0), respectivamente, em relação às camadas de octaedros adjacentes. A Figura 3(a) ilustra a estrutura cúbica ideal sem rotação, enquanto as Figuras 3(b) e 3(c) representam as rotações octaédricas em fase e fora de fase, respectivamente.

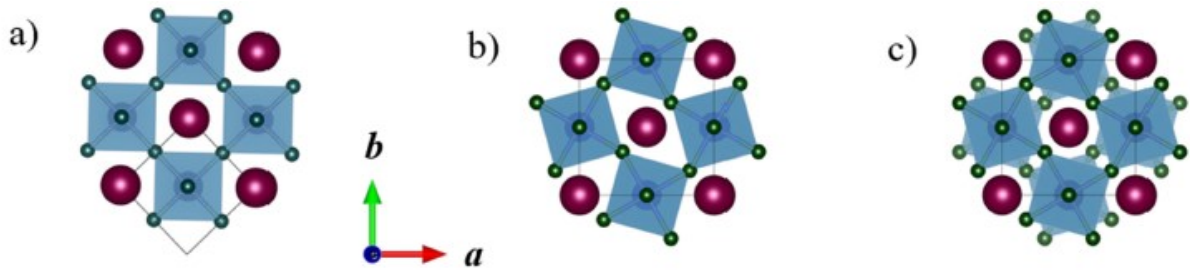


Figura 3 Perovskitas com diferentes sistemas de rotações ao longo da direção c : (a) ideal $a^0a^0a^0$, (b) $a^0a^0c^+$ e (c) $a^0a^0c^-$. Os cátions do sítio A estão em vermelho escuro, os cátions do sítio B e seus poliedros de coordenação em azul e os ânions do sítio X em verde. A célula unitária em cada sistema é o quadrado de linha preta. Ref. [66].

2.2 Perovskitas Complexas do tipo $A_2B'B''O_6$

A estrutura cristalina da perovskita simples ABO_3 pode ser manipulada através das combinações de íons de tamanhos, cargas e massas diferentes (cátions A' e A'' ; B' e B'') nos sítios A e B , dando origem às perovskitas complexas, cuja fórmula estequiométrica $A'_yA''_{1-y}B'_xB''_{1-x}O_3$. Assim, as perovskitas complexas possibilitam uma gama muito grande de novos materiais com várias propriedades físicas e aplicações tecnológicas.

Em virtude da grande variedade de perovskitas complexas, nessa tese restringimos a análise ao caso em que $y = 1$ e $x = 0.5$, o que nos leva à fórmula geral $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$. Nesse caso, há uma proporção equimolar entre os cátions B' e B'' no sítio B da estrutura perovskita. Essa composição pode representar tanto perovskitas desordenadas, quando não há ordenamento entre os cátions B' e B'' , quanto perovskitas duplas ordenadas, frequentemente descritas pela fórmula $A_2B'B''O_6$, quando há um ordenamento desses cátions na estrutura cristalina.

No caso das perovskitas complexas do tipo $A_2B'B''O_6$, o fator de tolerância t é redefinido como [52]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} \left[r_O + \left(\frac{r_{B'} + r_{B''}}{2} \right) \right]} . \quad (2.2)$$

Perovskitas desordenadas $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$, ou seja, quando os íons B' e B'' são aleatoriamente distribuídos no sítio B, apresentam a mesma estrutura aristotípica cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ e heptotípica pertencente ao grupo espacial $Pbnm$, conforme as Figuras 4(a) e 4(b).

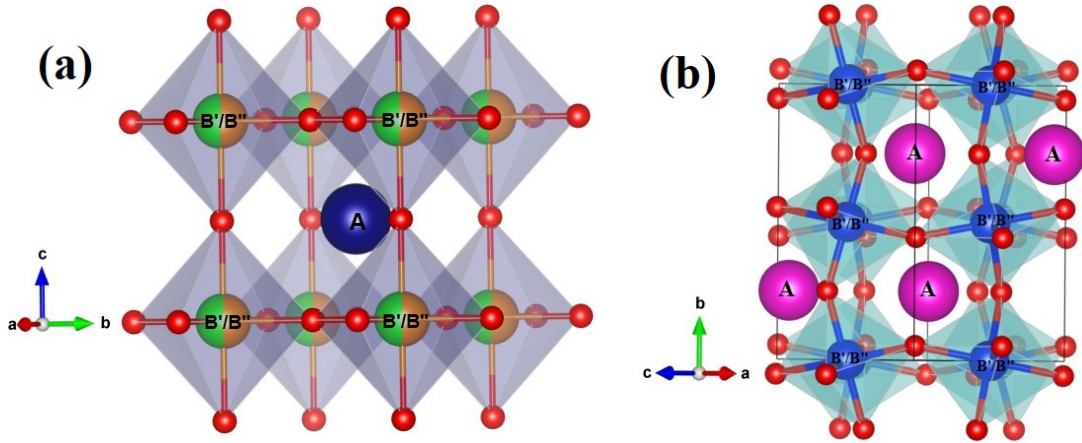


Figura 4 (a) Sub-rede desordenada de simetria cúbica $Pm\bar{3}m$ sem inclinações dos octaedros, (b) sub-rede desordenada de simetria $Pbnm$ com inclinações dos octaedros. Adaptada da referência [24].

A partir das rotações dos octaedros da estrutura aristotípica podem originar 14 estruturas heptotípicas, são relacionadas por transições de fase de primeira ordem e segunda ordem segundo critérios das teorias de Landau-Lifshitz [67,68], conforme podemos ver na Figura 5. As linhas tracejadas representam transições de fases de primeira ordem, enquanto as linhas contínuas representam uma transição de fase de segunda ordem, respectivamente.

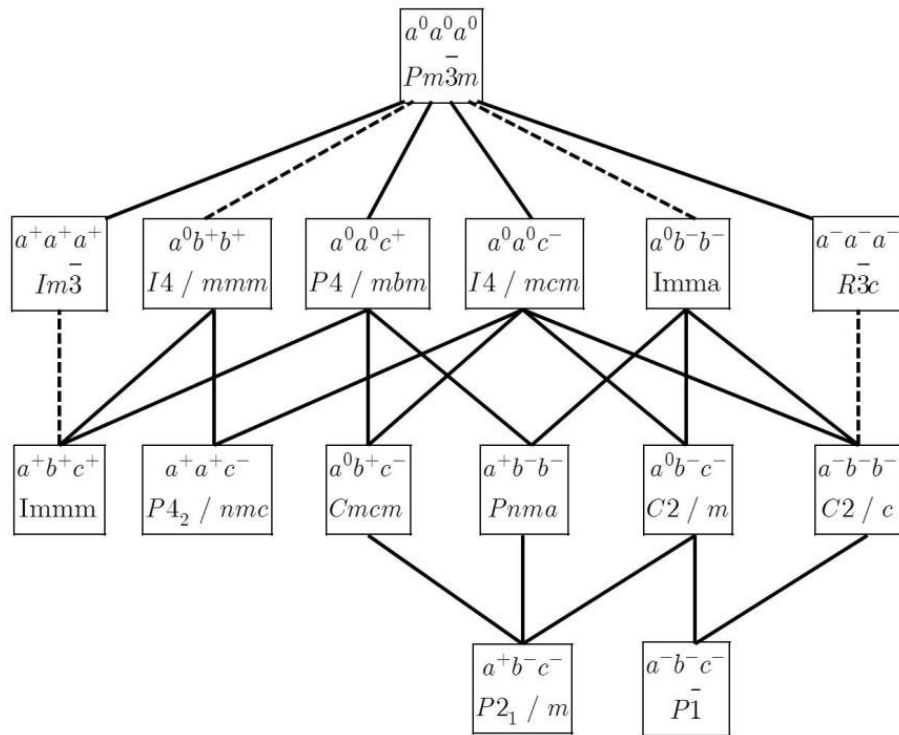


Figura 5 Diagrama esquemático das simetrias acessíveis à simetria aristotípica $Pm\bar{3}m$ através de transições de fase de primeira (linhas tracejadas) e segunda (linhas contínuas) ordens, para perovskitas complexas $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$. Ref. [69].

Quando os íons B' e B'' estão ordenadamente distribuídos no sítio B, várias distribuições são obtidas entre os íons B' e B'' , tais como alternância de um cátion B' e um cátion B'' (ordem 1:1) e a alternância de um cátion B' a cada dois cátions B'' (ordem 1:2). Na primeira, ordem 1:1, ocorre uma distribuição alternada de íons B' e B'' nos sítios antes ocupado por B ao longo dos eixos cristalinos. Este tipo de ordenamento é amplamente conhecido como ordenamento *rock salt* [24]. Nesse caso, a célula unitária é duplicada nas três direções cristalográficas em comparação com a perovskita simples, sendo representada como $A_2B'B''O_6$, e possui simetria aristotípica cúbica de face centrada $Fm\bar{3}m$ [4] e heptotípica de grupo espacial $P2_1/n$ (ver Figuras 6(a) e 6(b)).

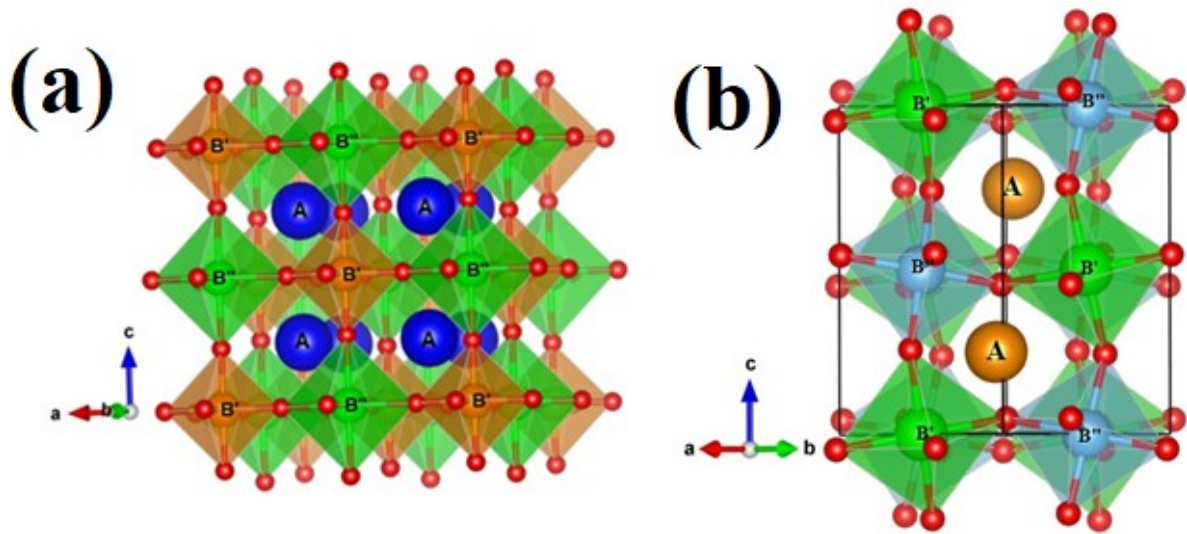


Figura 6 (a) Sub-rede rock salt ou ordenada de simetria cúbica $Fm\bar{3}m$ sem inclinações dos octaedros, (b) sub-rede ordenada de simetria $P2_1/n$ com inclinações dos octaedros. Adaptada da referência [24].

Vale ressaltar, que há possibilidade de formação de uma fase mista constituída por domínios ordenados e desordenados.

Na Figura 7 temos as relações de grupo e subgrupo, mediante transições de fase de primeira (linhas tracejadas) e segunda (linhas contínuas) ordem, segundo critérios de Landau-Lifshitz [67,68], para as perovskitas de ordenamento 1:1 [69,70].

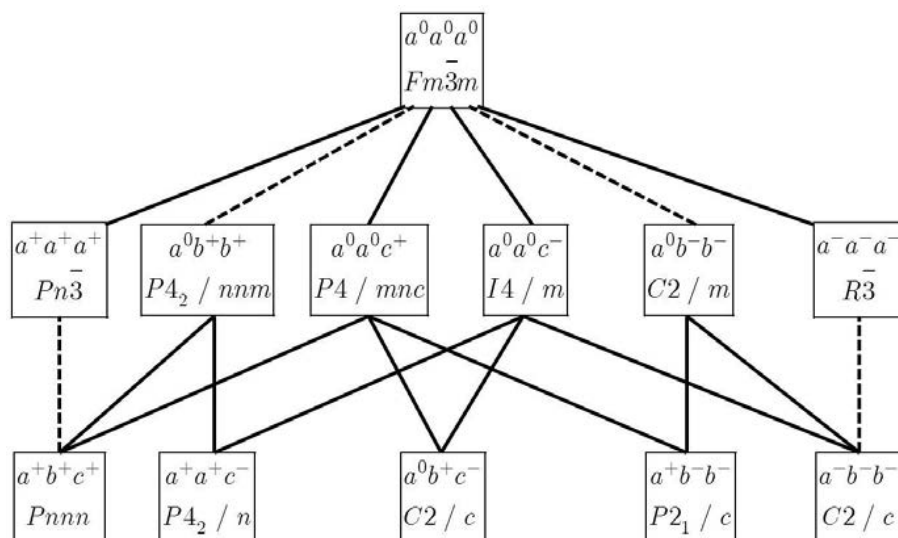


Figura 7 Diagrama esquemático das relações de grupo e subgrupo da simetria aristotípica $Fm\bar{3}m$ através de transições de fase de primeira (linhas tracejadas) e segunda (linhas contínuas) ordens, para perovskitas complexas $A_2B'B''O_6$. Ref. [69].

Um terceiro cenário possível seria um ordenamento na forma de camadas, na qual camadas com cátions B' é alternado com as camadas com cátions B'' , formando um arranjo ordenado na forma de camadas, conforma ilustra a Figura 8. O composto La_2CuSnO_6 tem arranjo na forma de camadas, cuja simetria é monoclinica de grupo espacial $P2_1/m$ [24]. Na Tabela 1, estão resumidos o tipo de subrede, tamanho da célula unitária, sistema cristalino e grupo espacial da perovskita dupla do tipo $A_2B'B''O_6$.

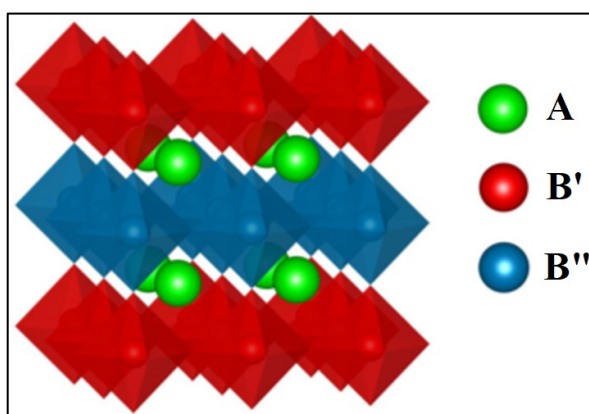


Figura 8 Arranjo na forma de camadas dos cátions B' e B'' [71].

Tabela 1. Informações cristalográficas para perovskitas duplas $A_2B'B''O_6$ [24].

Tipo de subrede	Tamanho da célula unitária	Sistema cristalino	Grupo espacial
Desordenada	$1a_p \times 1a_p \times 1a_p$	cúbica	$Pm\bar{3}m$
	$\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$	ortorrômbica	$Pbnm$
<i>Rock salt</i>	$2a_p \times 2a_p \times 2a_p$	cúbica de face centrada	$Fm\bar{3}m$
	$\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$	monoclínica	$P2_1/n$
Camadas	$2a_p \times 2a_p \times 2a_p$	monoclínica	$P2_1/m$

Apesar de amplamente desejado e necessário à manifestação de propriedades interessantes, o ordenamento dos octaedros das estruturas perovskitas não é uma característica alcançada de forma trivial. Anderson *et al.* [24], enumeram dois fatores importantes para a formação de ordenamento nas perovskitas complexas: a diferença de raios iônicos entre os íons B' e B'' e, de forma mais determinante, a diferença de carga entre esses íons.

O ordenamento dos octaedros se torna um comportamento dominante quando a diferença de carga entre os íons B' e B'' é maior que dois e a distribuição aleatória dos mesmos é favorecida para valores menores que dois.

No caso das perovskitas duplas do tipo $RE_2B'MnO_6$ (sendo RE um elemento de terra rara e $B' = Co, Ni$ ou Cu), observa-se que, dependendo do método de síntese, da temperatura e do tempo de tratamento térmico, essas fases são geralmente indexadas como estruturas ortorrômbicas desordenadas (grupo espacial $Pbnm$) ou monoclinicas ordenadas (grupo espacial $P2_1/n$), podendo eventualmente adotar fases romboédrica ou tetragonal [72]. Em certos casos, essas perovskitas exibem simultaneamente regiões com diferentes graus de ordenamento catiônico [73,74].

Embora, até o momento, não haja evidências diretas da coexistência de regiões ordenadas e desordenadas em perovskitas RE_2CuMnO_6 , análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) indicam a presença de estados de valência mistos para os cátions Cu^{2+}/Cu^{3+} e Mn^{3+}/Mn^{4+} [52,56], o que pode sugerir a formação de regiões localmente ordenadas e desordenadas, devido à flutuação eletrônica e à instabilidade estrutural associada a esses estados mistos [4].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese das amostras

Os três compostos policristalinos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) foram obtidos pelo método de reação de estado sólido convencional em atmosfera comum, usando os óxidos RE_2O_3 (99,9%, Sigma-Aldrich), CuO (99%, Dinâmica) e MnO_2 (99%, Sigma Aldrich) como reagentes de partidas, a partir da equação estequiométrica:



As misturas em proporções estequiométricas dos reagentes de partida foram moídas com álcool polivinílico (sigla em inglês: PVA) com concentração de 5% usando-se pistilo e um almofariz de ágata por 10 a 15 minutos. Para cada composição (~ 1 g) de óxidos misturados, foram prensados a 3 toneladas por 5 min em pastilhas de 13 mm de diâmetro e calcinados em quatro estágios de temperatura (800 °C, 900°C, 1000°C e 1100°C), por tempos na faixa de 12h, com taxas de aquecimento/resfriamento de 5° C/min em cadinhos de alumina selados. Para cada estágio de calcinação as amostras foram remoídas e pastilhadas. Após atingir a temperatura final, as três amostras foram moídas e novamente calcinadas a 1100°C por 12h, para garantir a consolidação das fases dos materiais. A Figura 9 demonstra as etapas do método de síntese implementado, organizadas em forma de fluxograma.

Todas as amostras foram sintetizadas no Laboratório de Síntese de Cerâmicas Avançadas (LSCA), localizado no prédio das Pós-graduações do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCTE) da UFMA (São Luís-MA, Brasil).

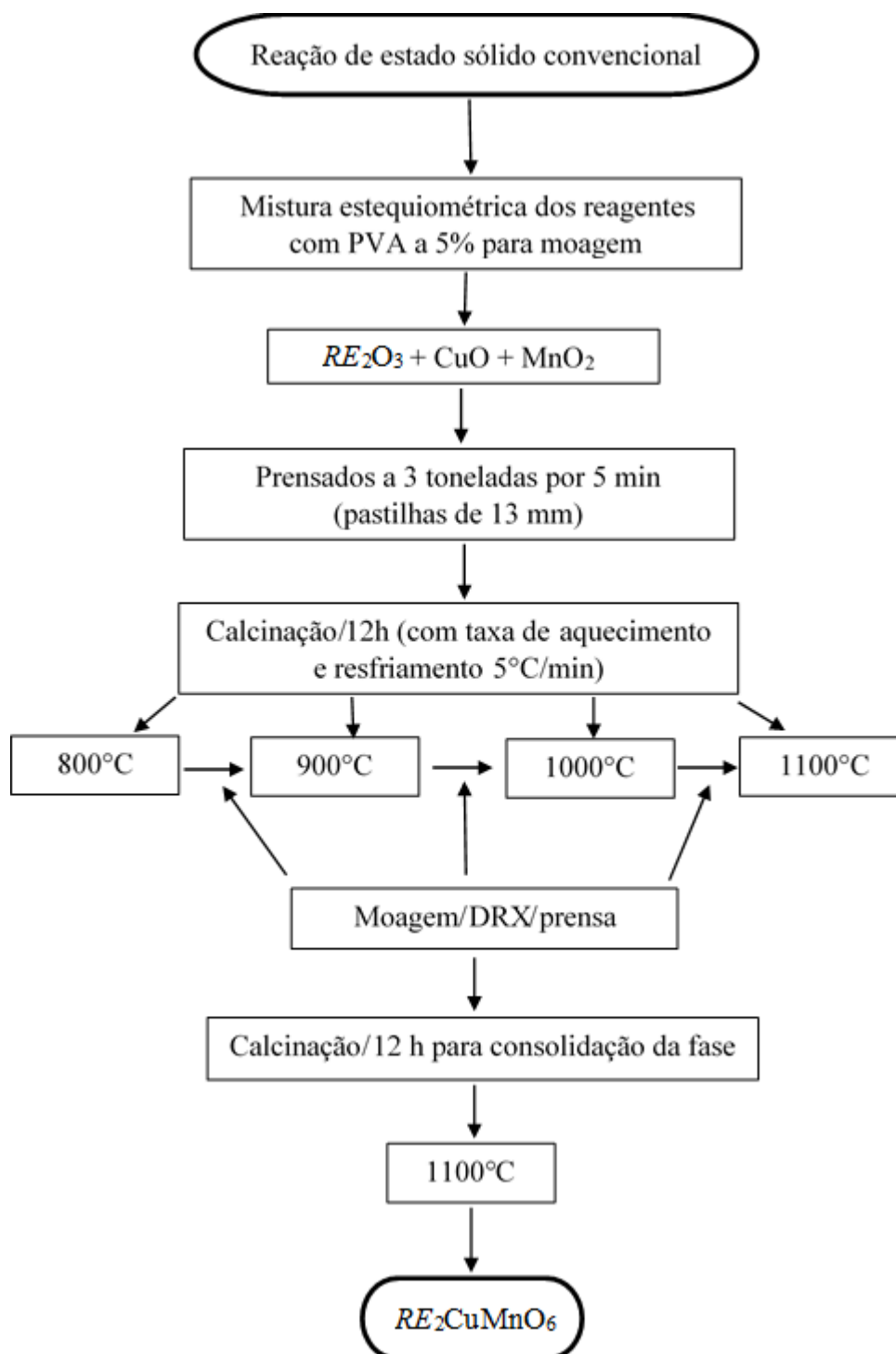


Figura 9 Fluxograma com as etapas do método de síntese implementado.

3.2 Difração de Raios-X

As fases e as estruturas cristalinas das cerâmicas de RE_2CuMnO_6 foram identificadas por difração de raios X em pó (DRXP) a temperatura ambiente, usando um difratômetro D8 Advance (Bruker), com radiação $Cu-K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV/40 mA e equipado com o detector linear LynxEy. As análises foram realizadas na Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CeMatBio), localizado no prédio das Pós-Graduações do CCTE da UFMA (São Luís-MA, Brasil). Os padrões de difração foram coletados de 15° a 90° (2θ) com passo $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 0,5 seg/passo.

Os difratogramas obtidos foram comparados com dados da literatura extraídos do banco de dados internacional ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe and NIST) (ICSD# 291465) [75] para Gd_2CuMnO_6 , (ICSD# 157392) [76] para Eu_2CuMnO_6 e (ICSD# 15719) [77] Nd_2CuMnO_6 . Medidas em função da temperatura foram realizadas na faixa de 303 a 873 K, sob atmosfera de ar, utilizando uma câmara de temperatura Anton-Paar, modelo HTK 1200N. Os refinamentos Rietveld das estruturas cristalinas foram realizados com o programa GSAS-II [78].

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análises das características microestruturais, as cerâmicas, no formato de pastilhas, foram fraturadas para permitir a observação da seção transversal. As superfícies fraturadas foram examinadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o equipamento Zeiss modelo EVO 15 equipado com um detector EDS XFlash 410-M da Bruker. As análises foram realizadas na Central Multiusuário de Pesquisa em Materiais e Biosistemas (CeMatBio), localizada no prédio das Pós-Graduações do CCTE da UFMA (São Luís-MA, Brasil).

3.4 Densidade Física

As densidades aparentes (ρ_{exp}) das cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) foram determinadas por meio do método baseado no princípio de Arquimedes, o qual permite calcular a densidade ρ_{exp} por meio da seguinte equação [79]:

$$\rho_{exp} = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \times \rho_{H_2O} \quad 3.2$$

onde ρ_{H_2O} é a densidade da água destilada; m_1 é a massa das cerâmicas no ar, enquanto m_2 é a massa das cerâmicas na água destilada. As massas m_1 e m_2 foram medidas à temperatura ambiente utilizando uma balança analítica (AUY 220, SHIMADZU) com precisão de $\pm 0,0001$ g. A densidade da água destilada ρ_{H_2O} , também à temperatura ambiente foi determinada com auxílio de uma micropipeta calibrada de 1000 μL com precisão de $\pm 30 \mu L$. As porosidades foram calculadas a partir da seguinte expressão:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{DRX}}\right) \times 100 \quad 3.3$$

onde ρ_{DRX} são as densidades teóricas obtidas por meio da técnica de DRX. As densidades relativas podem ser extraídas com o auxílio da Eq. (3.3). Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Síntese de Cerâmicas Avançadas (LSCA) localizado no prédio das Pós-Graduações do CCTE da UFMA (São Luís-MA, Brasil).

3.5 Espetroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos à temperatura ambiente usando um espectrômetro triplo Horiba/Jobin – Yvon, modelo T64000, operando em modo único, com as fendas ajustadas para uma resolução inferior a 2 cm^{-1} . O instrumento foi equipado com um detector de dispositivo de carga acoplada (CCD) refrigerado com N_2 líquido. Uma linha verde de 532,0 nm de um laser de estado sólido (LAS-532 100-HREV), operando a 14 mW, foi empregada para excitação. Para focalizar a luz nas amostras, foi utilizado um microscópio Olympus com uma lente objetiva (100x, WD = 0,15 mm). Os espectros foram adquiridos em diferentes pontos nas superfícies das amostras, com nove aquisições de 30 segundos realizada em cada ponto e dentro da faixa de dispersão espectral. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espetroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), localizado no prédio das Pós-Graduações do CCTE da UFMA (São Luís-MA, Brasil).

3.6 Refletividade no Infravermelho

Os espectros de refletividade infravermelho dos corpos cerâmicos polidos foram obtidos usando um espectrômetro de Fourier Transform Nicolet (modelo Nexus 470), na faixa de frequência $50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Para a região espectral do infravermelho médio ($550\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), foram usados um divisor de feixe KBr:Ge e um detector DLATGS. Para a região do infravermelho distante ($<600\text{ cm}^{-1}$), foram utilizados os seguintes acessórios: divisor de feixe de substrato sólido e detector DLATGS. Ambas as regiões espectrais de infravermelho utilizaram uma fonte Global (lâmpada de carbeto de silício) como fonte de infravermelho para coletar os dados sob purga de nitrogênio, levando em consideração uma média de 32 varreduras e uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório de Espetroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), localizado no prédio das Pós-Graduações do CCTE da UFMA (São Luís-MA, Brasil).

3.7 Detalhes Computacionais

Foram efetuados cálculos atomísticos clássicos com o código GULP (em inglês *General Utility Lattice Program*) [80–82] para minimizar a energia da rede de RE_2CuMnO_6 . As interações de curto alcance de dois corpos foram modeladas pelo conhecido potencial de Buckingham U_{ij} dado por

$$U_{ij} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad 3.4$$

onde A_{ij} , ρ_{ij} e C_{ij} são parâmetros ajustáveis e r_{ij} é a distância entre os íons i e j . Todos os cátions foram modelados por um modelo de íons rígido, com a sua carga de valência fixada como RE^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{4+} , enquanto um modelo de casca [83] foi aplicado aos íons de oxigénio. Este modelo de casca descreve um íon formado por um núcleo (de carga X) ligado por um potencial harmônico de um corpo (de constante elástica k) a uma casca sem massa (de carga Y). Todos os parâmetros potenciais são apresentados na Tabela 2.

A casca de oxigénio Y foi obtido a partir de [87], enquanto a sua constante elástica k foi retirada de [85].

Tabela 2 Parâmetros dos potenciais dos modelos de Buckingham e de casca.

Buckingham de dois corpos		$A(\text{eV})$	$\rho(\text{\AA})$	$C(\text{eV } \text{\AA}^6)$	Referências
$\text{Nd}^{3+} - \text{O}^{2-}$		1379,900	0,3601	0,0	[84]
$\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$		1358,000	0,3556	0,0	[84]
$\text{Gd}^{3+} - \text{O}^{2-}$		1336,800	0,3551	0,0	[84]
$\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-}$		3860,600	0,2427	0,0	[85]
$\text{Mn}^{4+} - \text{O}^{2-}$		3087,826	0,2642	0,0	[86]
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$		25,41000	0,6937	32,32	[87]
Modelo de casca de um corpo		$k(\text{eV}/\text{\AA}^2)$	$X(e)$	$Y(e)$	
O^{2-}		42,00	0,513	-2,513	[85,87]

A casca de oxigênio Y foi obtida a partir de [87], enquanto a sua constante elástica k foi retirada de [85].

3.8 Espetroscopia de Impedância

As medições de espectroscopia de impedância (*Impedance Spectroscopy* – IS) foram realizadas tanto à temperatura ambiente quanto em função da temperatura, na faixa de 27°C a 192°C, utilizando um analisador de resposta de frequência Solartron 1260 acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296. Os experimentos foram conduzidos usando uma configuração de dois eletrodos na faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz, com aplicação de um sinal AC de 20 mV. Antes das medições, as superfícies da amostra foram revestidas com eletrodos de prata, formando um capacitor de placas paralelas. As espessuras das amostras foram suficientemente pequenas para minimizar os efeitos de borda. As medições foram realizadas no Laboratório de Espetroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), localizado no prédio das Pós-Graduações do CCTE da UFMA (São Luís-MA, Brasil).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Propriedades Estruturais à Temperatura Ambiente

4.1.1 DRXP à Temperatura Ambiente

A Figura 10(a–c) apresenta a evolução dos padrões de difração das amostras RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) com o aumento da temperatura de calcinação. O *inset* na parte superior à direita destaca a evolução dos picos principais à medida que a temperatura de calcinação aumenta. As estabilizações das fases principais das amostras são alcançadas após dois tratamentos térmicos consecutivos a $1100^\circ C$. Com o tratamento térmico em temperaturas superiores, como $1200^\circ C$ e $1250^\circ C$, as fases secundárias nas amostras tornam-se progressivamente mais pronunciadas, embora não estejam representadas aqui.

Os padrões de DRXP para amostras RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) estão ilustrados na Figura 11. Todas as amostras foram indexadas como estruturas ortorrômbicas desordenadas, pertencentes ao grupo espacial $Pbnm$ (nº 62), também conhecido como grupo espacial padrão $Pnma$. A distinção entre $Pbnm$ e $Pnma$ está relacionada apenas à escolha da orientação dos eixos da célula unitária; isto é, $Pbnm$ (a, b, c) é equivalente a $Pnma$ (c, a, b) [88].

Os padrões de DRXP apresentados na Figura 11 estão em concordância com as estruturas cristalinas previamente reportadas na literatura. [44,46,52]. No *inset* da Figura 11, observa-se que as posições dos picos mais intensos das fases estão deslocadas em direções a ângulos de difração mais elevados. Além disso, esses picos tornam-se progressivamente divididos à medida que o raio iônico r_{RE} do cátion RE no sítio correspondente diminui (seguindo a ordem $r_{Nd} > r_{Eu} > r_{Gd}$). No presente caso, tais deslocamentos dos picos mais intensos, associados à redução do raio iônico RE , são considerados apenas indicativos relativos de variações nos parâmetros da rede do material [89], conforme será discutido mais adiante.

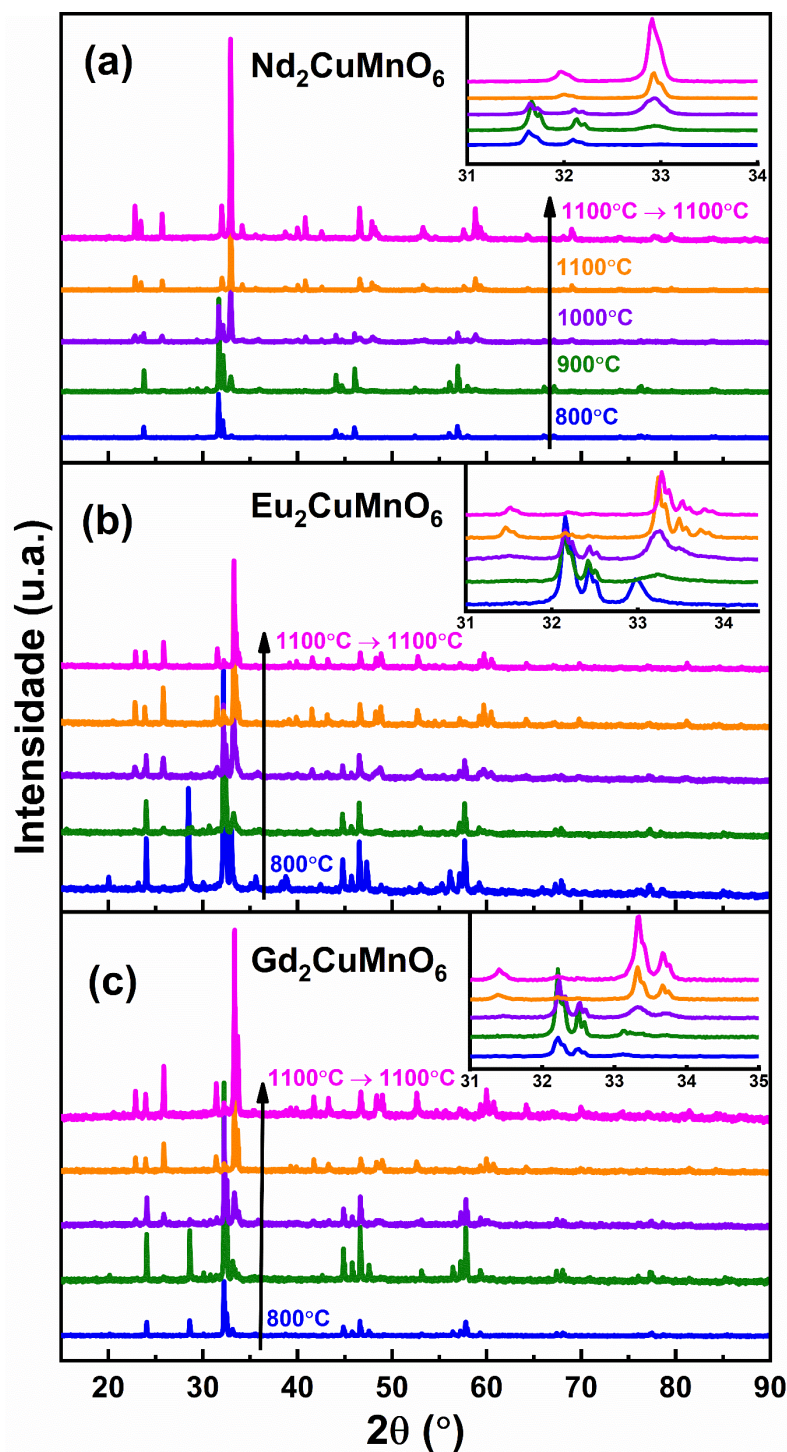


Figura 10 (a), (b) e (c) Evolução dos padrões difratométricos das amostras $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ com aumento da temperatura de calcinação. O *inset* na parte superior à direita mostra detalhes da evolução dos picos principais com o aumento da temperatura de calcinação.

Os asteriscos na Figura 11 indicam a presença de picos adicionais de difração, os quais estão associados às fases secundárias Eu_2CuO_4 , Gd_2CuO_4 e CuO nas amostras $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$,

$\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ respectivamente. A presença da fase secundária nas amostras $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ é evidenciada por um pico localizado em $2\theta \approx 32^\circ$, enquanto na amostra $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, a fase CuO é identificada por um pico em $2\theta \approx 35^\circ$.

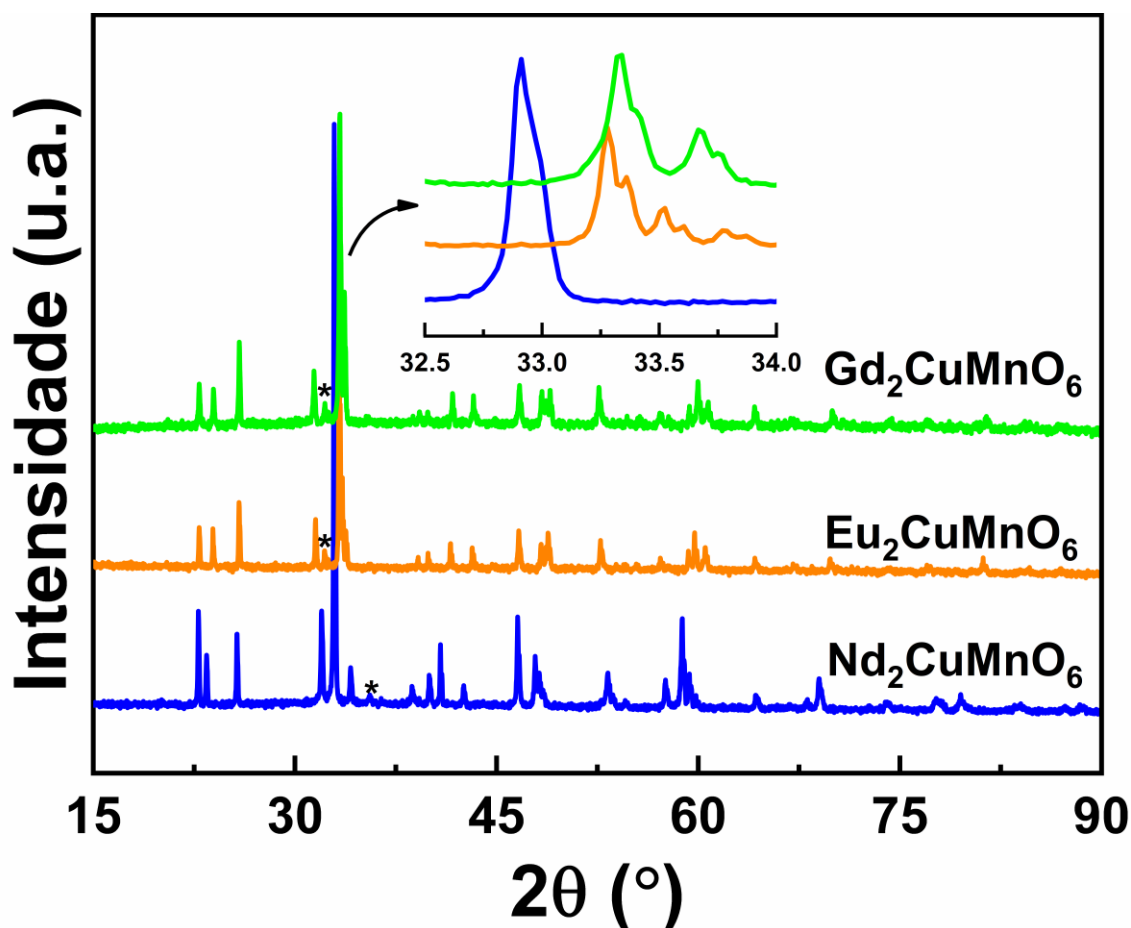


Figura 11 Padrões de DRX das amostras de $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$. O inset na parte superior à direita mostra uma visão detalhada dos picos mais intensos das fases e os asteriscos mostram os picos associados as fases secundárias.

A Figura 12(a–c) apresenta os padrões de DRXP, as reflexões correspondentes às fases principal e secundária, bem como as estruturas cristalinas dos três compostos, obtidas a partir do refinamento de Rietveld realizado com o programa GSAS-II [78]. Os índices de Miller dos principais picos de maior intensidade também foram identificados. Pequenas frações de fases secundárias do tipo RE_2CuO_4 (RE = terra-raras), previamente detectadas nas perovskitas

$\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, foram igualmente observadas na amostra $\text{Sm}_2\text{CuMnO}_6$, em concordância com relatos anteriores sobre compostos similares obtidos por síntese em estado sólido [24].

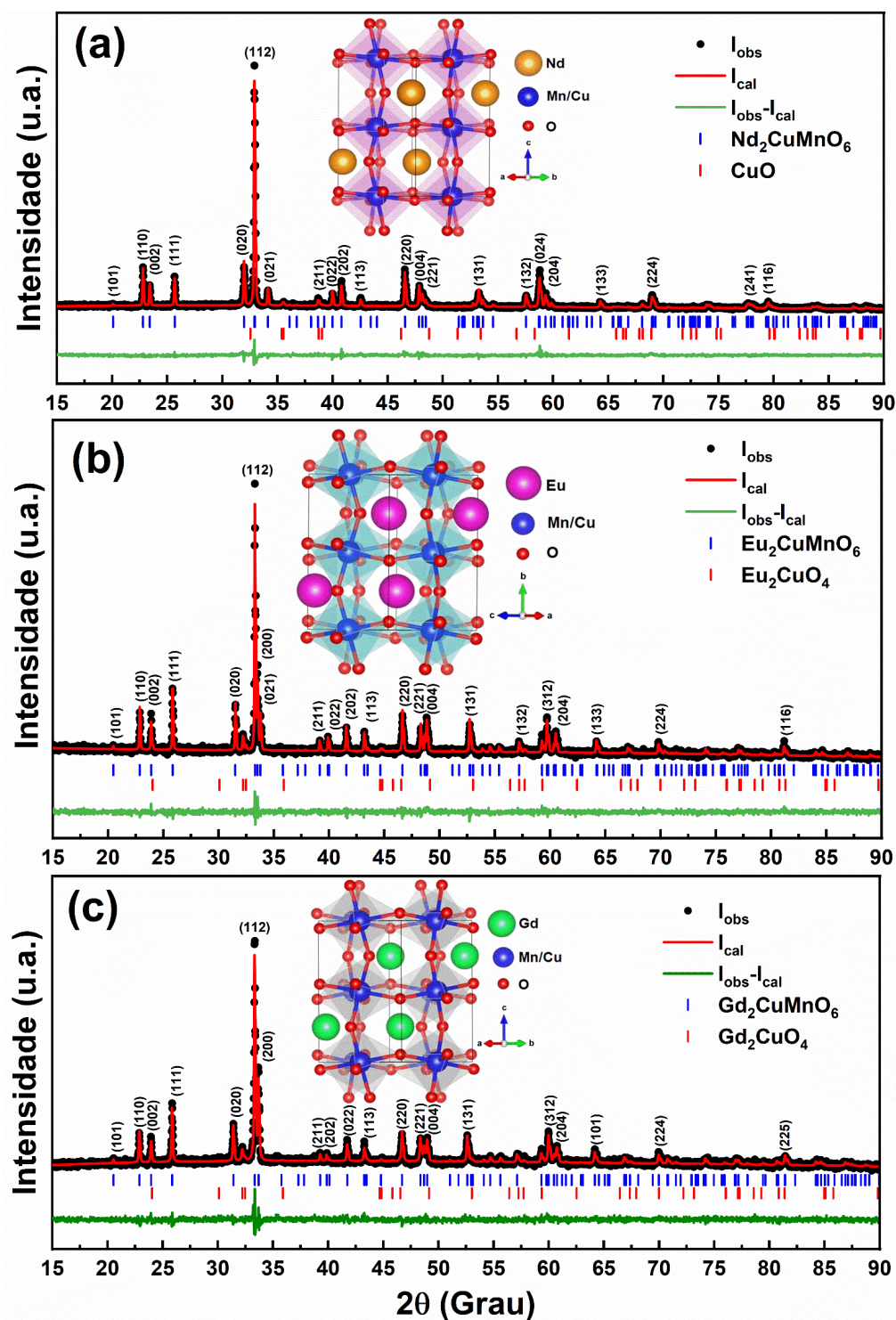


Figura 12 Refinamento de Rietveld dos padrões de DRX das três amostras: (a) $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, (b) $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, (c) $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ e o inset de (a), (b) e (c) exibe suas estruturas cristalinas.

Adicionalmente, a presença de uma pequena fração de CuO, também foi observada no $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, de forma semelhante ao que foi reportado para a amostra de $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ sintetizada pelo método de Pechini [51]. Não foi possível eliminar ou reduzir significativamente a fase secundária durante o processo de síntese, o que evidencia uma limitação inerente à rota por reação em estado sólido. Estudos conduzidos por Zhang *et al.* [46], também relataram a presença significativa de fases secundárias em amostras obtidas pelo método sol-gel. Por exemplo, na amostra de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, os autores identificaram uma fração de 5,84% de Gd_2O_3 , enquanto na amostra de $\text{Er}_2\text{CuMnO}_6$ foi detectada uma quantidade ainda maior, com até 11,56% de $\text{Er}_2\text{CuMnO}_5$.

Os parâmetros estruturais, as posições atômicas, as frações das fases principal e secundária, bem como os fatores de qualidade do refinamento Rietveld para os compostos $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu} \text{ e } \text{Gd}$), estão resumidos na Tabela 3. Os valores dos fatores de qualidade indicam boa concordância entre os dados experimentais e os ajustes teóricos, evidenciada especialmente pelos valores de χ^2 próximos de 1 [90]. Esses resultados confirmam que todas as amostras $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu} \text{ e } \text{Gd}$) cristalizam em uma estrutura ortorrômbica desordenada, na qual os cátions de cobre (Cu) e manganês (Mn) compartilham, de forma estatística, o mesmo sítio cristalográfico B [56].

Além disso, a ausência de picos de reflexão correspondentes ao plano (011) nos difratogramas (ver Figura 12), em $2\theta \sim 19,80^\circ$, descarta a simetria monoclínica $\text{P2}_1/\text{n}$, em conformidade com estudos anteriores [24,91,92]. Observa-se ainda que os parâmetros de rede a e c , assim como os volumes das células unitárias, diminuem com a redução do raio iônico do íon terra-rara. Por outro lado, o parâmetro de rede b aumenta com a diminuição do íon terra-rara, comportamento consistente com os resultados reportados por Zhang *et al.* [46], nas perovskitas $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho} \text{ e } \text{Er}$).

A Tabela 4 apresenta as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd), obtidos a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Os íons de terras raras (RE) encontram-se coordenados a oito átomos de oxigênio, em contraste com os 12 esperados para uma coordenação ideal em estruturas de simetria mais elevada (ver Figura 13(a)). Por sua vez, os metais de transição, cobre e manganês, apresentam a coordenação octaédrica típica, com seis átomos de oxigênio ao redor de cada cátion (ver Figura 13(b)).

Tabela 3 Parâmetros estruturais e fatores de qualidades a partir do refinamento de Rietveld para os compostos de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

Composto	Nd_2CuMnO_6	Eu_2CuMnO_6	Gd_2CuMnO_6
Grupo espacial; Z	Pbnm (N° 62); 2	Pbnm (N° 62); 2	Pbnm (N° 62); 2
Parâmetros da célula			
a (Å)	5,4354(2)	5,3500(2)	5,3244(2)
b (Å)	5,5977(2)	5,6825(2)	5,6979(2)
c (Å)	7,5989(2)	7,4592(2)	7,4385(3)
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90	90	90
V (Å ³)	231,20(1)	226,81(1)	225,67(2)
Densidade (g/cm ³)	7,2246	7,5907	7,7846
Posição atômica			
RE		4c	
x	-0,0084(9)	0,9861(9)	-0,0175(9)
y	0,0505(3)	0,0687(4)	0,0724(5)
z	1/4	1/4	1/4
Mn/Cu		4b	
x	1/2	1/2	1/2
y	0	0	0
z	0	0	0
O1		4c	
x	0,086(5)	0,101(3)	0,107(7)
y	0,481(3)	0,474(3)	0,478(7)

z	1/4	1/4	1/4
O2		8d	
x	-0,288(7)	0,689(2)	0,710(5)
y	-0,284(4)	0,299(2)	0,305(4)
z	-0,0302(28)	0,052(2)	0,052(2)
Tamanho do cristalito (D)	341(11) nm	505(33) nm	164(4) nm
Microtensões (ϵ)	0,264(7) %	0,211(8) %	0,188(1) %
Fração da fase principal	94,5(3) wt. %	96,01(2) wt. %	95,5(3) wt. %
Fração da fase secundária	CuO	Eu ₂ CuO ₄	Gd ₂ CuO ₄
	5,4(3) wt. %	3,99(2) wt. %	4,4(3) wt. %
R_p (%)	4,88%	4,44%	3,54%
R_{wp} (%)	6,22%	5,55%	4,49%
χ^2	1,55	1,17	1,37

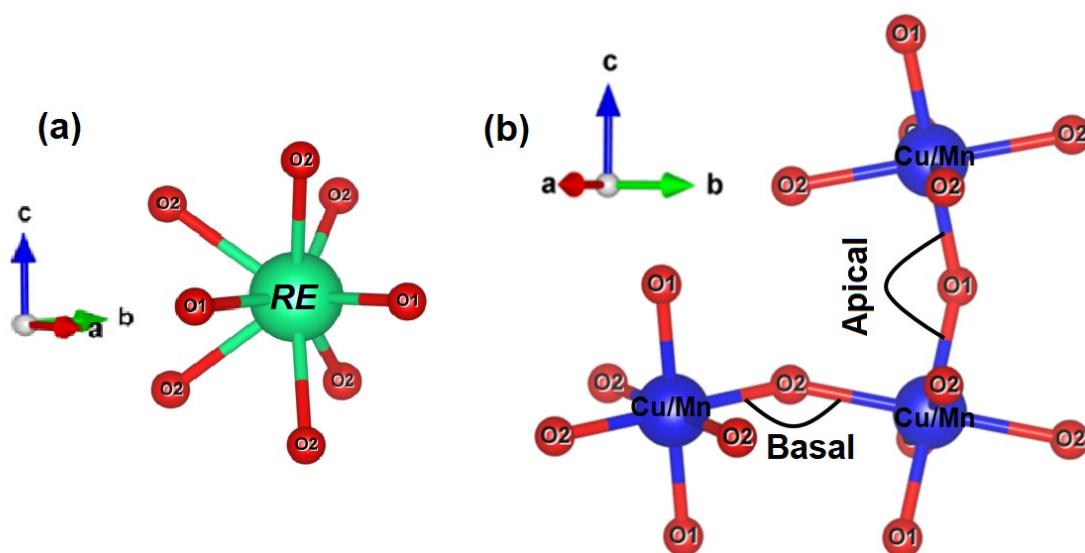


Figura 13 (a) Coordenação do íon RE ; (b) coordenação dos cátions Cu/Mn , incluindo as inclinações apicais e basais dos octaedros.

A redução no número de coordenação (NC) dos íons terras-raras é atribuída à inclinação dos octaedros BO_6 , a qual provoca o deslocamento de parte dos átomos de oxigênio para fora

da primeira esfera de coordenação (EC). Esse efeito leva à diminuição do NC efetivo dos íons RE e, conseqüentemente, a uma redução da simetria estrutural dos compostos RE_2CuMnO_6 [93,94].

Segundo a proposta de Woodward [95], em perovskitas complexas de formula geral $A_2B'B''O_6$, qualquer átomo de oxigênio situado a uma distância superior a 3,00 Å do cátion A pode ser considerado fora da sua EC.

A estabilidade estrutural do composto RE_2CuMnO_6 pode ser avaliada por meio do fator de tolerância de Goldschmidt (t), definido pela Eq. (2.2) e reescrito em função dos respectivos raios iônicos: r_{RE} , r_O , r_{Cu} e r_{Mn} que correspondem aos raios dos íons de terras-raras, oxigênio, cobre e manganês, respectivamente, presentes na estrutura das perovskitas duplas RE_2CuMnO_6 . De acordo com a literatura, valores de $t < 0,97$ indicam que a estrutura cristalina tende a assumir simetria monoclinica ou ortorrômbica [96].

Neste trabalho, os valores de t foram calculados com base nos raios iônicos propostos por Shannon [97], considerando coordenação oito para os íons terras-raras, conforme discutido anteriormente. Os raios utilizados foram: $r_{Nd^{3+}} = 1,10$ Å, $r_{Eu^{3+}} = 1,06$ Å e $r_{Gd^{3+}} = 1,05$ Å. Com isso, os valores obtidos para os fatores de tolerância foram 0,874, 0,857 e 0,853 para Nd_2CuMnO_6 , Eu_2CuMnO_6 e Gd_2CuMnO_6 , respectivamente.

Observa-se que o fator t decresce com a redução do raio iônico do cátion de terras-raras, o que pode estar relacionado à crescente distorção da rede ao redor do sítio RE , tornando o ambiente estrutural menos simétrico. Esses resultados corroboram a conclusão que os todos os compostos RE_2CuMnO_6 cristalizam em uma estrutura ortorrômbica desordenada, conforme também indicado pelos dados de DRXP [52].

Tabela 4 Distâncias e ângulos de ligações, distorções dos octaedros Δ_d , distorções ortorrômbricas s , e soma de valência das ligações, determinadas a partir do refinamento de Rietveld para os compostos de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

Parâmetros	Nd_2CuMnO_6	Eu_2CuMnO_6	Gd_2CuMnO_6
Fator de Tolerância (t)	0,874	0,856	0,853
Distância das ligações (Å)			
$RE-O1$	2,329 (25)	2,276 (18)	2,25 (4)
$RE-O1$	2,468 (18)	2,382 (17)	2,40 (4)
$RE-O2$ (x2)	2,540 (23)	2,319 (14)	2,349 (20)
$RE-O2$ (x2)	2,572 (24)	2,531 (15)	2,452 (21)
$RE-O2$ (x2)	2,663 (28)	2,616 (15)	2,63 (3)
$\langle RE-O \rangle$	2,543 (24)	2,448 (15)	2,444 (16)
$Cu/Mn-O1$ (x2)	1,959 (6)	1,947 (5)	1,949 (12)
$Cu/Mn-O2$ (x2)	1,978 (28)	2,020 (17)	1,942 (24)
$Cu/Mn-O2$ (x2)	1,99 (3)	2,053 (16)	2,10 (3)
$\langle Cu/Mn-O \rangle$	1,976 (21)	2,006 (12)	1,998 (18)
Ângulos de ligações (°)			
$Cu/Mn-O1-Cu/Mn$ (apical)	151,7 (16)	146,5 (10)	145 (3)
$Cu/Mn-O2-Cu/Mn$ (basal)	158,9 (16)	146,7 (9)	149 (12)
$\langle x \rangle = \langle Cu/Mn-O-Cu/Mn \rangle$	155,3 (16)	146,6 (9)	147 (7)
Média dos ângulos de inclinação			
$\langle \phi \rangle$	12,5°	16,7°	16,5°
Distorção dos octaedros			
Δ_d	$4,2 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$
Distorções ortorrômbricas			
s	0,0294	0,0601	0,0677
Soma de valência da ligação (u.v.)			
RE^{3+}	2,64	3,08	3,07
Cu^{2+}/Cu^{3+}	2,63/3,13	2,43/2,90	2,52/3,002
Mn^{4+}/Mn^{3+}	3,28/3,35	3,04/3,10	3,15/3,21

Os ângulos de inclinação dos octaedros foram calculados utilizando seguinte expressão $\phi = (180^\circ - x)/2$, onde x é o ângulo de ligação da estrutura (Cu/Mn–O–Cu/Mn). Foram obtidos respectivamente para os compostos $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ os valores $14,5^\circ$, $16,8^\circ$ e $17,5^\circ$, na direção c apical (ver Figura 13(b)), e $10,6^\circ$, $16,7^\circ$ e $15,5^\circ$, no plano ab basal (ver Figura 13(b)), com valores médios de $\langle\phi\rangle$ sendo, portanto, $12,5^\circ$, $16,7^\circ$ e $16,5^\circ$.

As distorções octaedros Δ_d , dos compostos deste trabalho, apresentadas na Tabela 4, são menores do que os valores reportados para $\text{Pr}_2\text{CuMnO}_6$ ($6,8 \times 10^{-2}$) [56], $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ ($9,4 \times 10^{-3}$) [50], LaMnO_3 ($3,3 \times 10^{-3}$) [98], bem como para compostos da série REMnO_3 [99], Conforme indicado na mesma tabela, o $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta a maior distorção octaédrica entre as amostras analisadas, em comparação as cerâmicas $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$.

Segundo Aswathi *et al.* [56], distorções significativas nos octaedros em relação à geometria ideal, são atribuídas, principalmente, ao efeito Jahn-Teller (J-T), ativado pelos cátions Cu^{2+} ($t_{2g}^6 e_g^3$) e Mn^{3+} ($t_{2g}^4 e_g^1$). No entanto, as pequenas distorções observadas nas amostras deste estudo podem ser associadas à presença dos cátions Cu^{3+} e Mn^{4+} , íons que não apresentam efeito J-T, o que pode contribuir para uma menor distorção estrutural.

As distorções ortorrômbricas foram calculadas utilizando a expressão $s = 2(b - a)/(a + b)$. Conforme pode ser observado na Tabela 4, a distorção ortorrômbrica aumenta à medida que o raio iônico do íon terra-rara diminui, sendo mais acentuada no composto $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$.

A determinação dos estados de valência foi realizada por meio do método da valência de ligação (*bond valence sum* – BVS), utilizando o programa *SPuDS* [100]. Os resultados indicam que os íons terras-raras presentes nas perovskitas estudadas encontram-se no estado de valência 3+. Para os metais de transição Cu e Mn, os cálculos consideram possíveis estados de valência mistos: $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Os valores obtidos pelo método BVS confirmam esse comportamento, sugerindo que ambos os cátions apresentam caráter de valência misto.

Esse resultado é corroborado por dados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (sigla em inglês XPS) previamente reportados para a perovskita dupla $\text{Pr}_2\text{CuMnO}_6$, os quais indicam a coexistência dos estados $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [56].

4.1.2 Análise morfológica através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 14(a–c) apresenta as microestruturas da seção transversal das pastilhas fraturadas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para os materiais cerâmicos $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd) à temperatura ambiente. A presença de grãos de tamanhos variados confirma a natureza policristalina das amostras. Os tamanhos médios dos grãos, estimados a partir de ajustes Gaussianos das distribuições mostradas nas Figuras 14(d–f), foram de aproximadamente 3,8 μm para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$; 2,4 μm para $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e 4,3 μm para $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$. Quando comparados aos tamanhos dos cristalitos obtidos por DRXP (ver Tabela 3), é evidente que cada grão consiste em múltiplos cristalitos.

Os grãos estão distribuídos de forma quase uniforme nas superfícies das amostras, com a presença de algumas porosidades visíveis. Além disso, os grãos estão bem interconectados e exibem contornos de grão claramente definidos.

Com base nos espectros de EDS [Figura 14(g–i)], foi realizada uma análise composicional, confirmando a presença dos elementos desejados nas amostras, sem detecção de impurezas ou partículas estranhas. O sinal de ouro (Au) é atribuído ao processo de metalização realizado previamente à análise, enquanto o sinal de carbono (C) se origina da fita de carbono utilizada como suporte durante a aquisição dos dados de MEV/EDS.

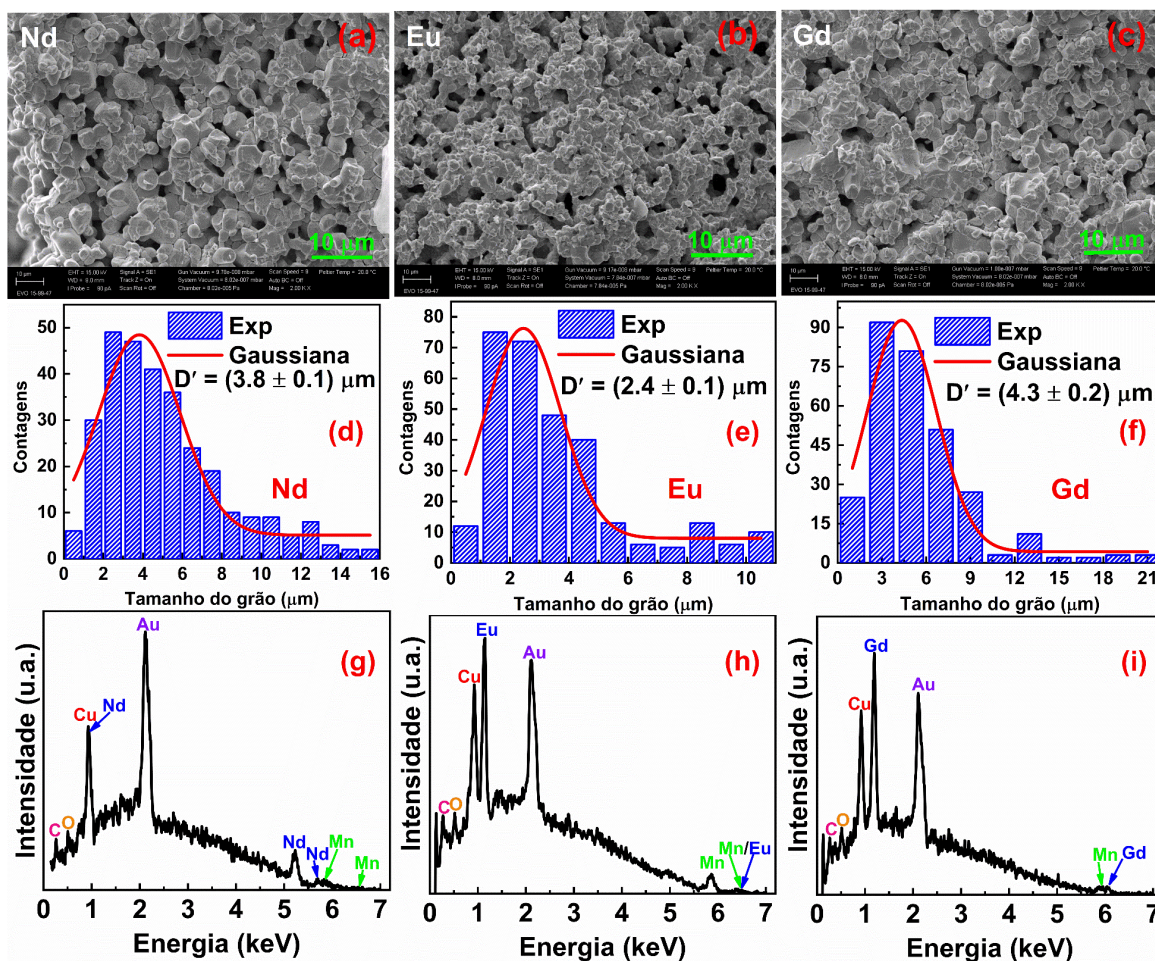


Figura 14 (a–c) Imagem de MEV, (d–f) distribuição do tamanho de grãos e (g–i) espectro de EDS das cerâmicas $RE_2\text{CuMnO}_6$.

As densidades aparentes ρ_{exp} das cerâmicas foram determinadas utilizando o método de Arquimedes e estão resumidas na Tabela 5, juntamente com as densidades teóricas ρ_{th} (calculadas a partir dos dados de DRXP), as densidades relativas e os respectivos valores de porosidade.

Tabela 5 Densidades e porosidades das cerâmicas $RE_2\text{CuMnO}_6$ ($RE = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd).

RE	ρ_{DRX} (g/cm ³)	ρ_{exp} (g/cm ³)	DR (%)	P (%)
Nd	7,2250	$5,6 \pm 0,1$	78,8	21,2
Eu	7,5910	$5,8 \pm 0,1$	77	23
Gd	7,7849	$6,2 \pm 0,1$	79,7	20,3

4.2 Propriedades Vibracionais à Temperatura Ambiente

As propriedades vibracionais ópticas dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) foram investigadas por meio das técnicas de espectroscopia Raman e de infravermelho. A previsão dos fônons ativos em ambas as técnicas, no centro da zona de Brillouin (Γ), foi realizada por meio da teoria de grupo, utilizando o método do sítio nuclear proposto por Rousseau *et al.* [101], conforme apresentado na Tabela 6. O número de modos e suas simetrias estão distribuídos de acordo com as representações irredutíveis previstas para uma estrutura ortorrômbica desordenada, pertencente ao grupo espacial $Pbnm$ [31,88,102,103].

Tabela 6 Sítio de Wyckoff, simetrias de sítios atômicos e as representações irredutíveis para os átomos de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) ortorrômbicas de grupo espacial $Pbnm$.

Átomo	Sítio Wyckoff	Site da simetria	Representação irredutível
RE	4c	C_s^{xy}	$2A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus$ $\oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$
Mn/Cu	4b	C_i	$3A_u \oplus 3B_{1u} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3u}$
O1	4c	C_s^{xy}	$2A_g \oplus A_u \oplus 2B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus$ $\oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus B_{3g} \oplus 2B_{3u}$
O2	8d	C_1	$3A_g \oplus 3A_u \oplus 3B_{1g} \oplus 3B_{1u} +$ $3B_{2g} \oplus 3B_{2u} \oplus 3B_{3g} \oplus 3B_{3u}$
$\Gamma_{\text{Todos os modos}} = 7A_g \oplus 8A_u \oplus 7B_{1g} \oplus 8B_{1u} \oplus 5B_{2g} \oplus 10B_{2u} \oplus 5B_{3g} \oplus 10B_{3u}$			
Classificação dos Modos			
$\Gamma_{\text{Raman}} = 7A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 5B_{3g}$			
$\Gamma_{\text{Infravermelho}} = 7B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 9B_{3u}$			
$\Gamma_{\text{Acústico}} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus B_{3u}$			
$\Gamma_{\text{Silencioso}} = 8A_u$			

Para os compostos deste trabalho, são previstos 24 modos Raman ($7A_g \oplus 7B_{1g} \oplus 5B_{2g} \oplus 5B_{3g}$) e 25 modos no infravermelho ($7B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 9B_{3u}$). Vale ressaltar que o grupo espacial monoclinico $P2_1/n$, também relatado como possível fase para os compostos RE_2CuMnO_6 (RE

= terra-rara), é subgrupo da fase cúbica de simetria $Fm\bar{3}m$ e prevê igualmente 24 modos ativos no Raman ($12A_g \oplus 12B_g$), ou seja, o mesmo número total de modos que o grupo ortorrômbico $Pbnm$ [35].

Ambas as simetrias $Pbnm$ e $P2_1/n$, compartilham da mesma classificação qualitativa dos modos vibracionais: dois modos simétricos e quatro modos assimétricos de estiramento do octaedro (Mn/Cu)O₆, quatro modos de torção, seis modos de rotação ou inclinação do octaedro, além de oito vibracionais relacionadas à rede poliédrica RE–O [51,104]. Assim, não é possível distinguir com clareza entre as estruturas $Pbnm$ (ortorrômbico desordenado) e $P2_1/n$ (monoclínica ordenada), apenas com base no número de modos observados por espectroscopia Raman não polarizado [35].

Além disso, em materiais centrossimétricos, como é o caso dos compostos RE_2CuMnO_6 (RE = terra-raras), os modos Raman e os modos ativos no infravermelho são, em princípio, mutuamente excludentes, ou seja, um mesmo modo não deve aparecer em ambos espectros. No entanto, essa regra pode ser violada na presença de defeitos estruturais, permitindo que certos modos do infravermelho se torne ativo no Raman, e vice-versa [105].

O grupo espacial ortorrômbico $Pbnm$ (notação de Glazer $a^-a^-c^+$), característico das perovskitas duplas do tipo RE_2CuMnO_6 , é um subgrupo do grupo espacial cúbico $Pm\bar{3}m$ (notação de Glazer $a^0a^0a^0$) [24,106]. Essa redução de simetria ocorre devido a rotações dos octaedros (Mn/Cu)O₆ em torno das direções cúbicas $[110]_c$ e $[001]_c$.

Tais rotações são induzidas pela incompatibilidade entre os tamanhos dos íons constituintes na tentativa de acomodá-los dentro de uma célula unitária idealmente cúbica, o que leva um reordenamento estrutural, resultando no deslocamento dos íons de terras-raras e na inclinando os octaedros [73].

Nas perovskitas simples de simetria cúbica $Pm\bar{3}m$, não são esperados modos Raman ativos no espectro vibracional de primeira ordem [107]. No entanto, as rotações dos octaedros (Mn/Cu)O₆ que promovem a transição para a simetria ortorrômbica $Pbnm$ ativam diversos modos Raman no centro da zona de Brillouin, tornando possível sua detecção experimental [73,108].

4.2.1 Espectroscopia Raman

A Figura 15(a–c) mostra os espectros Raman dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd$, Eu e Gd) no intervalo espectral 100–800 cm^{-1} . A semelhança nos perfis espectrais entre as três amostras sugere que todas compartilham a mesma estrutura cristalina.

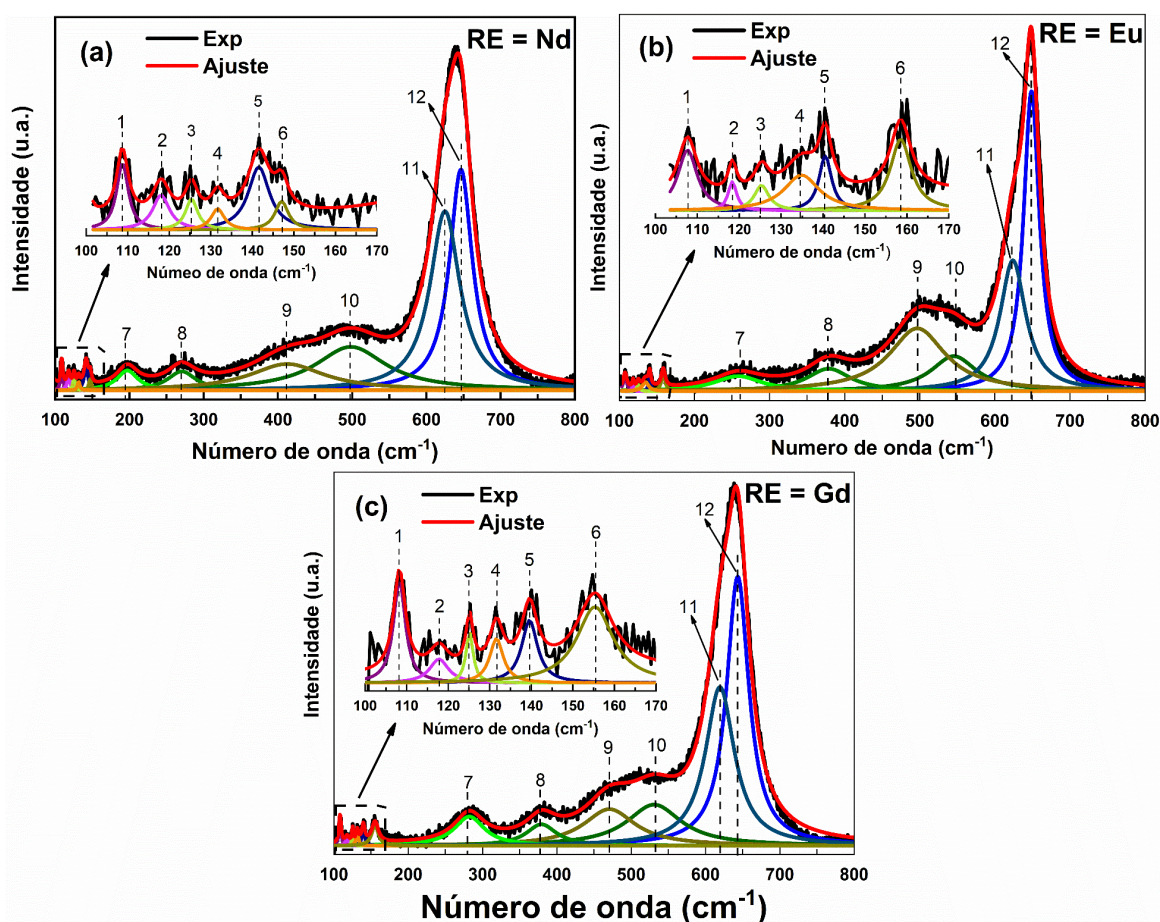


Figura 15 Espectros Raman na faixa de 100 – 800 cm^{-1} das cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd$, Eu e Gd).

Os picos foram ajustados utilizando funções de Pseudo-Voigt para identificar os modos ativos no espectro Raman. Para as três amostras de RE_2CuMnO_6 , as deconvoluções Lorentzianas revelam doze modos. Dentre os modos identificados, seis estão bem resolvidos (apresentando alta intensidade e boa definição) na região espectral $190\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ para todas as cerâmicas. Por outro lado, na região abaixo de 190 cm^{-1} , conforme ilustrado nos *insets* da Figura 15(a–c), os espectros apresentam um nível considerado de ruído; no entanto, alguns modos ainda são detectáveis.

Para melhor análise das atribuições dos modos Raman nas amostras RE_2CuMnO_6 ($RE = \text{Nd, Eu e Gd}$), o espectro Raman foi dividido em três regiões: abaixo de 197 cm^{-1} , entre $197\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ e em torno de 600 cm^{-1} . As atribuições dos modos foram feitas com base em trabalhos anteriores [51,53] e são apresentadas a seguir.

Os modos abaixo de 197 cm^{-1} estão relacionados às vibrações da rede, principalmente associados às vibrações das ligações $RE\text{--}O$. Nessa região, os modos seguem a relação do modelo simples de oscilador massa-mola para vibrações de terras-raras: $\omega_{\text{Nd}}/\omega_{\text{Eu}} = \omega_{\text{Nd}}/\omega_{\text{Gd}} = \omega_{\text{Eu}}/\omega_{\text{Gd}} \approx 1$.

As vibrações localizadas na faixa de $197\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos modos Raman relacionados ao alongamento assimétrico das ligações Cu/Mn--O , bem como às vibrações de flexão das ligações O--Cu/Mn--O presentes nos octaedros $(\text{Cu/Mn})\text{O}_6$. Esses modos refletem a dinâmica interna da rede octaédrica e são sensíveis à distorção estrutural e a ordem catiônica local.

Na região em torno de 600 cm^{-1} , observa-se um modo vibracional associado ao alongamento simétrico das ligações Cu/Mn--O nos octaedros $(\text{Cu/Mn})\text{O}_6$. Este modo, entretanto, aparece deconvoluído em dois picos distintos para todas as amostras analisadas: 621 e 644 cm^{-1} para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, 624 e 648 cm^{-1} para $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, e 619 e 643 cm^{-1} para

$\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$. A presença desses dois picos, em vez de um único modo, caracteriza um comportamento bimodal, frequentemente associado à coexistência de diferentes ambientes locais em torno dos octaedros, como variações na distorção estrutural ou desordem catiônica parcial entre os sítios Cu/Mn. Esse fenômeno pode indicar uma leve redução de simetria na estrutura cristalina ideal, influenciando diretamente as propriedades vibracionais do material.

De acordo com observações anteriores, o modo de simetria B_{3g} , caracterizado por uma frequência mais baixa, está associado à vibração de alongamento fora de fase dos octaedros de oxigênio. Por outro lado, o modo de simetria B_{2g} , que ocorre em frequência mais elevada, está relacionado à vibração de alongamento em fase desses mesmos octaedros [109].

Uma possível explicação para esse comportamento bimodal é a coexistência de octaedros distorcidos pelo efeito Jahn-Teller, como os $(\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{3+})\text{O}_6$, juntamente com octaedros não distorcidos por J-T, como os $(\text{Cu}^{3+}/\text{Mn}^{4+})\text{O}_6$ [110–112]. As diferenças nas massas dos íons presentes nesses octaedros $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ (63,5 g/mol) e $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ (54,9 g/mol), contribuem para a distinção das posições relativas dos modos Raman observados.

Considerando o sistema como um oscilador harmônico ($\omega \propto 1/\sqrt{\mu}$, onde μ é a massa reduzida), o íon de cobre, por possuir maior massa, está associado ao modo de menor frequência, com simetria B_{3g} . Já o íon de manganês, com menor massa, vibra em frequências mais altas, correspondendo ao modo de simetria B_{2g} . De acordo com Guo *et al.* [51], esses modos Raman estão diretamente relacionados ao ordenamento dos íons Cu^{2+} e Mn^{4+} na estrutura de $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$. Portanto, pode-se sugerir que tais modos funcionam como indicadores eficazes do grau de ordem e desordem estrutural presentes no material.

Além disso, observa-se que, na faixa espectral de 400–550 cm^{-1} , as três cerâmicas $\text{Re}_2\text{CuMnO}_6$ apresentam um melhor ajuste considerando dois modos. Esse fenômeno também é atribuído à distorção de Jahn-Teller dos octaedros $(\text{Cu}/\text{Mn})\text{O}_6$, conforme relatado por Guo *et*

al. [51]. Ademais, nota-se que os dois modos possuem intensidades quase iguais na perovskita $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, em comparação com os outros dois compostos. Isso ocorre porque a cerâmica $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta uma distorção de Jahn-Teller mais acentuada em relação às demais, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 7 apresenta as posições dos modos Raman (Ω) e suas respectivas larguras à meia altura (ξ), obtidas por meio do ajuste dos espectros com funções Lorentzianas para as amostras de $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$.

Tabela 7 Fônons ativos de Raman do composto $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd) representados após o ajuste da curva experimental com linhas Lorentzianas de grupo espacial $P6mm$.

# de modos	$\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$		$\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$		$\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$	
	Ω (cm^{-1})	ξ (cm^{-1})	Ω (cm^{-1})	ξ (cm^{-1})	Ω (cm^{-1})	ξ (cm^{-1})
1	108	3	107	5	108	3
2	118	4	118	2	117	5
3	125	3	125	4	125	2
4	131	3	134	10	131	3
5	141	6	140	3	139	4
6	147	3	158	6	155	10
7	197	34	258	77	282	49
8	270	45	378	70	379	49
9	412	121	496	90	470	84
10	498	115	545	73	530	89
11	624	48	624	41	619	47
12	646	37	648	25	643	36

Ω – Posição do pico ξ – Largura à meia altura.

Os resultados indicam que os modos #7 e #8 apresentam uma correlação fraca com os raios iônicos dos íons de terras-raras (ver Fig. 16(a), na faixa de 197 a 400 cm^{-1}). Especificamente, observa-se que, com a diminuição do raio iônico, esses modos se deslocam sutilmente para frequências mais elevadas, efeito atribuído à contração dos lantanídeos [113].

Por outro lado, os modos #9 e #10 mostram uma correlação mais evidente com a inclinação dos octaedros, a qual aumenta na ordem $\text{Nd} < \text{Gd} < \text{Eu}$ (ver Fig. 16(b), na faixa de 400 a 560 cm^{-1}). Essa tendência está de acordo com o comportamento espectral observado para esses modos.

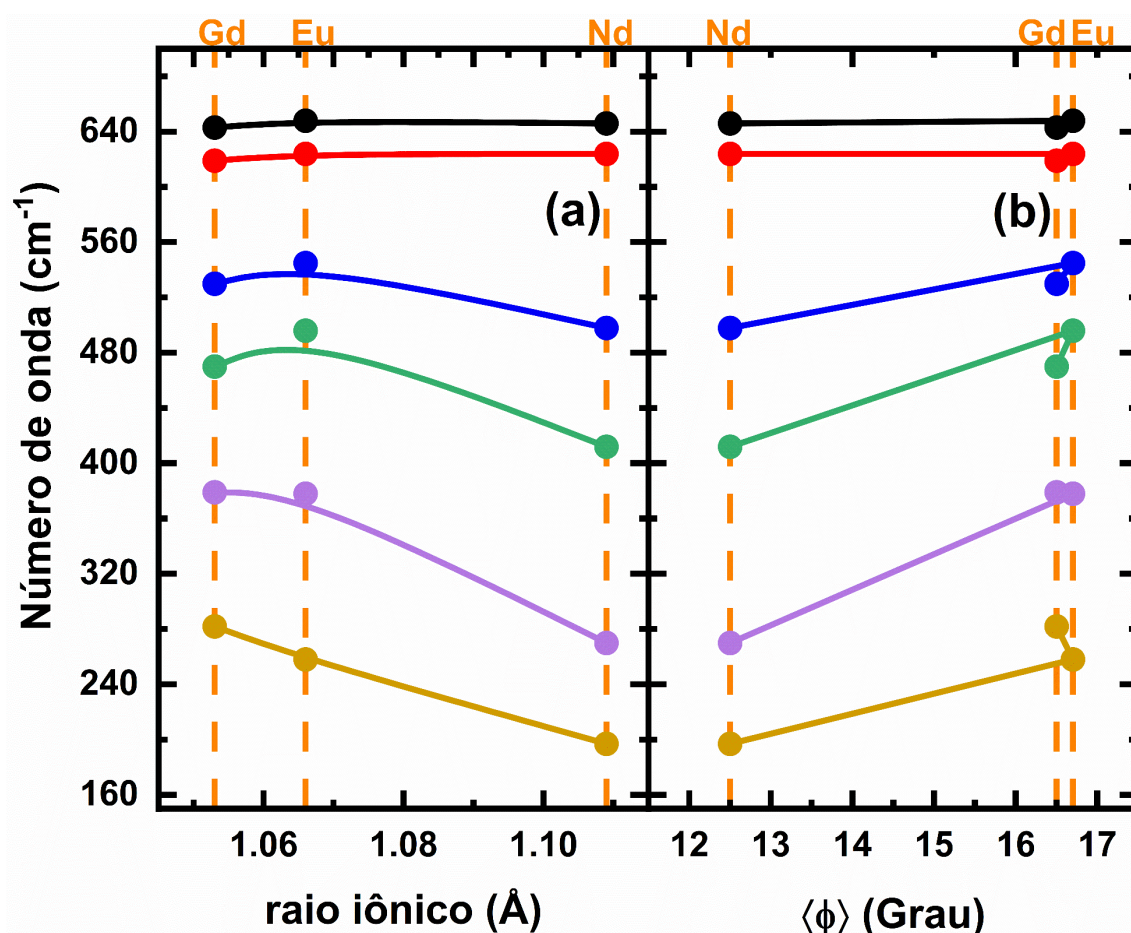


Figura 16 Número de onda (a) em função do raio iônico e (b) em função dos ângulos das inclinações dos octaedros.

Já os modos #11 e #12 não seguem a tendência esperada de deslocamento para números de onda maiores (ver Fig. 16(a), acima de 560 cm^{-1}), comportamento que seria antecipado como consequência da contração dos lantanídeos. Essa discrepância pode estar relacionada a efeitos locais, como desordem estrutural, distorções não homogêneas ou interações interatômicas mais complexas, que afetam a resposta vibracional desses modos de forma distinta.

4.2.2 Espectroscopia de Refletividade no Infravermelho

É amplamente reconhecido que os íons de cobre e manganês ocupam sítios catiônicos no interior dos octaedros da estrutura perovskita, ambos com simetria C_i , a qual preserva o centro de inversão. Devido a essa simetria, tais íons não ativam modos vibracionais no espectro Raman. No entanto, eles contribuem com modos ativos no infravermelho ($7B_{1u} \oplus 9B_{2u} \oplus 9B_{3u}$), os quais são mais sensíveis a efeitos de ordem/desordem de curto alcance e a substituições ocasionais no sítio B da estrutura [33]. Dessa forma, a espectroscopia no infravermelho é empregada com o objetivo de fornecer uma descrição mais abrangente das propriedades vibracionais nas cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu, Gd$), além de permitir a investigação de propriedades dielétricas intrínsecas, como a constante dielétrica, o fator de qualidade e as perdas dielétricas. Em particular, a perda dielétrica está fortemente associada à absorção de fônons em policristais anarmônicos e às vibrações da rede polar.

A Figura 17 apresenta, pela primeira vez, os espectros experimentais de refletividade no infravermelho não polarizado para os compostos RE_2CuMnO_6 , abrangendo as regiões do infravermelho distante e médio.

A largura do feixe infravermelho ($250 \mu m$) é significativamente maior do que os tamanhos médios dos grãos (~ 2 a $4 \mu m$), conforme evidenciado pelas micrografias obtidas por MEV apresentada na Figura 14. Dessa forma, o feixe incide simultaneamente sobre um grande número de grãos com diferentes orientações cristalográficas. Como resultado, o sinal refletido e coletado pelo detector corresponde a uma média das contribuições ópticas desses múltiplos grãos. Portanto, os espectros de refletividade obtidos para as amostras policristalinas representam espectro médio, refletindo a resposta vibracional combinada de todas as direções cristalográficas [105].

Uma inspeção visual revela que os três espectros de refletividade no infravermelho apresentam variações significativas em suas formas à medida que o raio iônico do íon de terra-rara diminui, especialmente na faixa espectral $< 300 \text{ cm}^{-1}$. Nessa região, a banda de frequência das amostras de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ se divide em três bandas, sendo duas de baixa intensidade entre 200 e 300 cm^{-1} . Já a amostra de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta apenas duas bandas bem resolvidas, acompanhada de um ombro sutil nesse mesmo intervalo espectral.

Na região espectral compreendida entre 300 e 500 cm^{-1} , observa-se que a banda correspondente à amostra de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta ombros mais acentuados, enquanto na amostra de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ esses ombros são mais sutis, tornando-se praticamente imperceptíveis na amostra de $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$. Nota-se, contudo, que, nessa mesma faixa, a banda relativa à amostra de $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ se destaca por apresentar maior intensidade e melhor definição em comparação com as demais. Por outro lado, nas demais regiões do espectro infravermelho analisadas neste trabalho, as variações no perfil das bandas são relativamente discretas, indicando um comportamento vibracional semelhante entre as diferentes composições.

Em contraste com as observações feitas na análise do espectro Raman, os espectros de refletividade no infravermelho mostraram-se mais sensíveis ao fenômeno da contração dos lantanídeos. Nesse caso, todas as bandas das três cerâmicas se deslocam para frequências mais altas, em função da diminuição do raio iônico do íon de terra-rara (ver Figura 17). Ao comparar o espectro infravermelho do $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ com o do $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, nota-se que os deslocamentos dessas bandas (acima de 400 cm^{-1}) para frequências mais altas são mais sutis, pois esses íons apresentam raios iônicos muito semelhantes.

Ressalta-se, ainda, que os perfis dos espectros de refletividade no infravermelho das três amostras apresentam, de modo geral, notável semelhança, comportamento também observado nos espectros Raman. Tal constatação reforça a hipótese de que os três compostos analisados compartilham a mesma estrutura cristalina ortorrômbica desordenada, com simetria $Pbnm$.

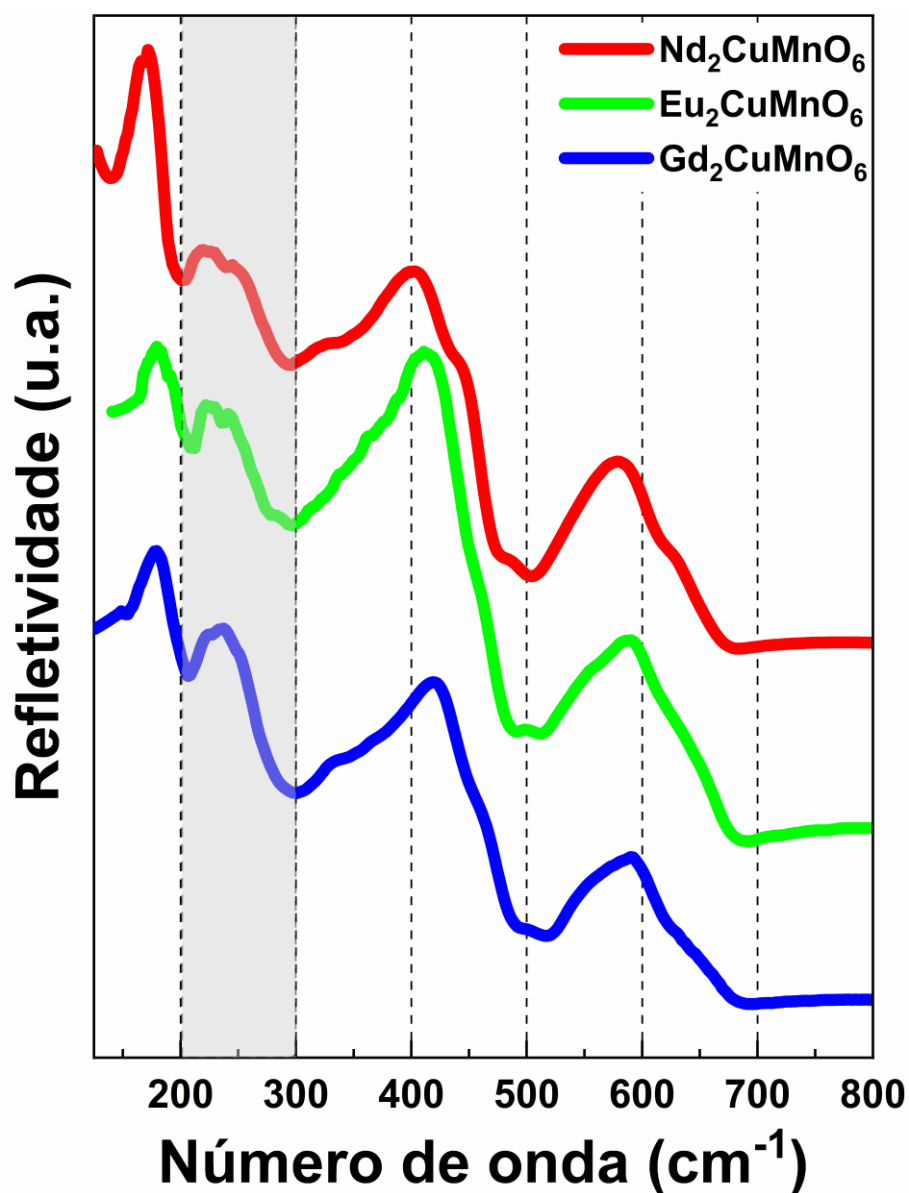


Figura 17 Espectro de refletividade no infravermelho medido à temperatura ambiente dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

Para obtenção dos parâmetros intrínsecos, tais como modos dos fônons polares, propriedades dielétricas em micro-ondas e as perdas dielétricas), os espectros experimentais da Figura 17 foram ajustados utilizando modelos teóricos apropriados. Dentre os modelos mais empregados para esse fim, destaca-se o modelo semi-quântico de quatro parâmetros [114–116] e modelo de Lorentz, também conhecido como modelo semi-quântico de três parâmetros

[113,117–119], cada um aplicável conforme as características específicas dos espectros analisados.

No presente trabalho, considerando que os espectros de refletividade no infravermelho apresentam bandas largas e, conseqüentemente, modos vibracionais possivelmente sobrepostos, optou-se pela utilização do modelo semi-quântico de quatro parâmetros [116,120].

De acordo com esse modelo, a contribuição dos N modos fônons polares para função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega)$ para uma dada frequência ω , é escrita de forma fatorizada:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^N \frac{\omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO}}{\omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO}}, \quad (4.1)$$

onde ε_∞ é a constante dielétrica em altas frequências devido à contribuição da polarização eletrônica, $\omega_{j,TO}$ e $\omega_{j,LO}$, são as frequências do j -ésimo modo polar óptico transversal (TO) e longitudinal (LO), e $\gamma_{j,TO}$ e $\gamma_{j,LO}$ são suas respectivas constantes de amortecimentos (larguras totais à meia altura). A função dielétrica complexa, $\varepsilon(\omega)$, possui polos nas frequências ω_{TO} , enquanto possui zeros nas frequências ω_{LO} . A refletividade da luz $R(\omega)$ para ângulos de baixa incidência (incidência quase normal) é expressa através da função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega)$ de acordo com a fórmula de Fresnel:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2. \quad (4.2)$$

Usando as Eqs. (4.1) e (4.2), o espectro de refletância no infravermelho medido pode ser ajustado, fornecendo até N pares de modos TO e LO. A Figura 18 mostram os melhores ajustes dos espectros de refletividade (representado pelas linhas contínuas de cores: vermelha, verde e azul) com os dados experimentais (círculo preto não preenchido) dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

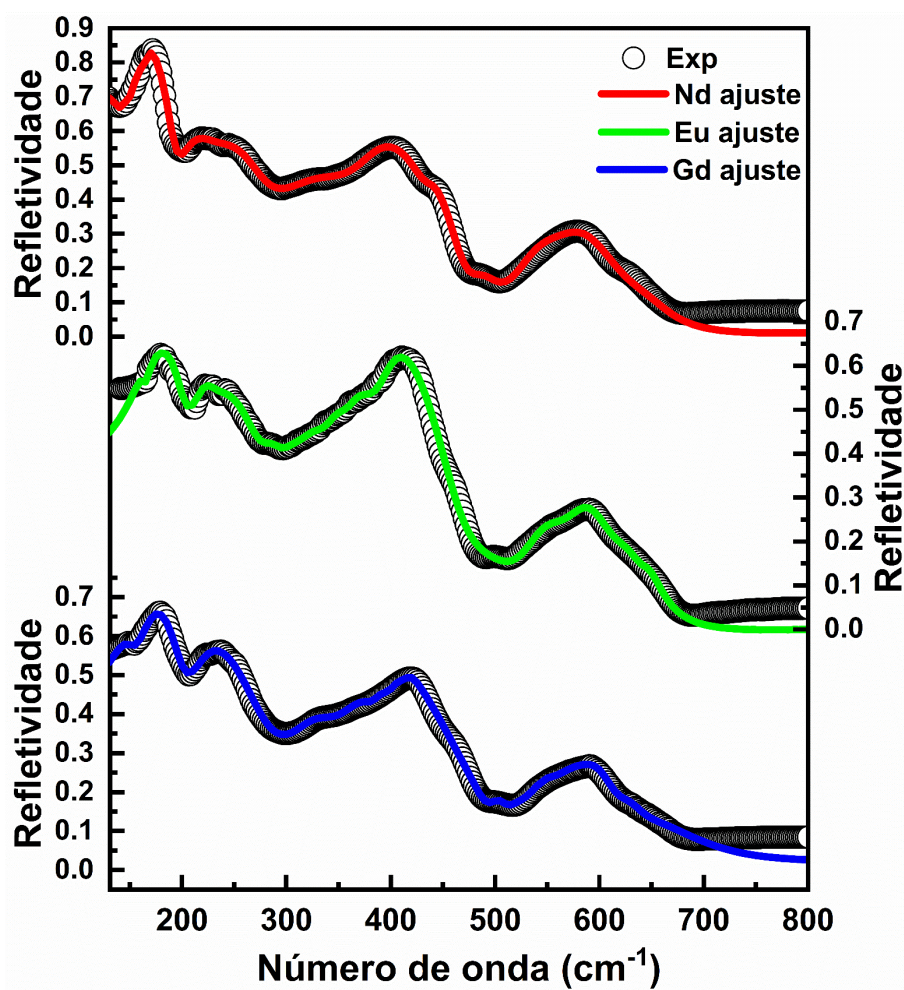


Figura 18 Espectro de refletividade ajustado dos compostos RE_2CuMnO_6 [$RE = Nd, Eu$ e Gd] (os dados experimentais são mostrados como círculos pretos não preenchidos) e o ajuste (linha contínuas vermelha, verde e azul) obtidos a partir do modelo semi-quântico de quatro parâmetros.

Portanto, adotando o modelo semi-quântico de quatro parâmetros, uma descrição muito boa dos dados experimentais foi obtida com 14, 16 e 18 modos vibracionais para Nd_2CuMnO_6 ,

$\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, cujas características estão resumidas na Tabelas 8, sendo estes valores menores do que os 25 previstos pela teoria de grupo para estrutura ortorrômbica (ver Tabela 6).

Os modos ausentes estão provavelmente ocultos em modos bastante amortecidos (largos) ou são muito fracos para ser discernidos [34]. Mas, como apresentado na Tabelas 8 a maioria dos modos apresentam grandes constantes de amortecimento (γ). Além disso, o aumento das distorções dos octaedros, associado à diminuição do fator de tolerância, favorece a ativação de modos adicionais de primeira ordem torna-se mais eficaz, possibilitando a observação de novas bandas e ombros no espectro de refletividade [34]. Verifica-se, a partir das Tabelas 4 e 8, que o número de modos dos compostos $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) aumenta à medida em que se intensificam as distorções dos octaedros, acompanhadas pela diminuição do fator de tolerância.

Os modos polares observados nos espectros refletividade no infravermelho da Figura 18 podem ser organizados em três grupos principais de bandas. Essa classificação segue uma analogia com a estrutura ideal da perovskita cúbica, de simetria $Pm\bar{3}m$, a qual mantém uma relação grupo-subgrupo com a estrutura ortorrômbica de simetria $Pbnm$, observadas nos compostos investigados neste trabalho. Tal correspondência estrutural permite correlacionar os modos vibracionais dos sistemas reais com os da fase cúbica idealizada, contribuindo para uma análise mais sistemática dos espectros obtidos.

A teoria de grupos aplicada às perovskitas cúbicas simples prevê três modos ativos no infravermelho ($3F_u$), um modo com frequência abaixo de 300 cm^{-1} ; um segundo modo na faixa de 300 a 500 cm^{-1} , e um terceiro modo acima de 500 cm^{-1} . De maneira análoga, para as perovskitas duplas $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ com simetria $Pbnm$, a região de frequências $\omega_{j,TO} < 300 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada ao movimento relativo dos íons terras-raras (Nd, Eu e Gd) em relação às sub-redes octaédricas $(\text{Cu/Mn})\text{O}_6$ [121].

As vibrações na região de frequência intermediária, $300 < \omega_{j,TO} < 500 \text{ cm}^{-1}$, são atribuídas aos modos de torção do grupo O–(Cu/Mn)–O [34]. Nessa região intermediária, espera-se haver movimentos complexos dos íons de cobre e manganês em relação ao deslocamento dos íons de oxigênio [122].

Os modos na região de altas frequências, $\omega_{j,TO} > 500 \text{ cm}^{-1}$, estão associados aos estiramentos dos octaedros (Cu/Mn)O₆. Tais modos são chamados de modos respiratórios, pois apenas os íons de oxigênio vibram em torno de suas respectivas posições médias em relação aos íons de cobre e de manganês [122]. Todos os parâmetros de dispersão obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais de refletividade das cerâmicas RE₂CuMnO₆ (RE = Nd, Eu e Gd) estão discriminados na Tabela 8.

Diferentemente da espectroscopia Raman, cujos modos vibracionais são altamente sensíveis e manifestamente influenciados pelo efeito Jahn-Teller, na espectroscopia no infravermelho tal efeito não se revela de forma evidente por meio da simples inspeção visual dos espectros. Essa dificuldade está relacionada à maior largura das bandas infravermelhas, que dificulta a resolução e distinção das distorções estruturais associadas ao efeito Jahn-Teller.

Entretanto, duas regiões espectrais destacam-se por apresentarem indícios indiretos desse fenômeno, conforme detalhado a seguir.

Na região acima de 500 cm^{-1} , os modos correspondentes ao estiramento assimétrico das ligações Cu/Mn–O mostram sensibilidade à distorção Jahn-Teller. Por exemplo, no composto Gd₂CuMnO₆, os modos vibracionais localizados entre 541 e 670 cm^{-1} apresentam um deslocamento para frequências mais elevadas em comparação com o Nd₂CuMnO₆, sugerindo uma maior rigidez das ligações O–Cu/Mn atribuída à presença da distorção.

Adicionalmente, na faixa espectral entre 300 e 500 cm^{-1} , os modos relacionados à torção das ligações O–(Cu/Mn)–O são indiretamente afetados pelo efeito Jahn-Teller, uma vez que a

distorção dos octaedros altera os ângulos de ligação, conforme evidenciado pelos valores de $\langle \text{Cu/Mn-O-Cu/Mn} \rangle$ apresentados na Tabela 4.

Tabela 8 Parâmetros de dispersão obtidos a partir dos ajustes dos gráficos de refletividade no infravermelho para o composto RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

Nd ₂ CuMnO ₆ $r_{Nd}^{3+}(\text{VIII})= 1,10 \text{ \AA}; t= 0,874$					Eu ₂ CuMnO ₆ $r_{Eu}^{3+}(\text{VIII})= 1,06 \text{ \AA}; t= 0,857$				Gd ₂ CuMnO ₆ $r_{Gd}^{3+}(\text{VIII})= 1,05 \text{ \AA}; t= 0,853$			
j	$\omega_{j,To}(\gamma_{j,To})$ (cm ⁻¹)	$\omega_{j,Lo}(\gamma_{j,Lo})$ (cm ⁻¹)	$\Delta\varepsilon_j$	$10^8 \times \tan\delta_j/\omega$	$\omega_{j,To}(\gamma_{j,To})$ (cm ⁻¹)	$\omega_{j,Lo}(\gamma_{j,Lo})$ (cm ⁻¹)	$\Delta\varepsilon_j$	$10^8 \times \tan\delta_j/\omega$	$\omega_{j,To}(\gamma_{j,To})$ (cm ⁻¹)	$\omega_{j,Lo}(\gamma_{j,Lo})$ (cm ⁻¹)	$\Delta\varepsilon_j$	$10^8 \times \tan\delta_j/\omega$
1	128,6 (12)	129,0 (50)	0,64	2320	164,3 (17)	165,0 (9)	1,58	6580	147,0 (24)	152,1 (22)	3,69	21700
2	133,1 (56)	137,3 (24)	3,62	54800	167,2 (14)	170,0 (23)	3,29	10800	168,4 (30)	199,9 (33)	7,68	43780
3	149,8 (14)	150,6 (9)	2,2	6780	174,0 (36)	201,9 (27)	4,97	37600	217,3 (45)	282,7 (77)	2,62	13260
4	153,2 (13)	165,6 (12)	7,27	19800	215,5 (38)	229,1 (27)	2,47	12800	325,5 (64)	342,1 (59)	0,81	2633
5	166,1 (10)	192,1 (23)	0,29	534	229,2 (34)	277,0 (44)	0,02	95,6	363,9 (72)	383,0 (20)	1,07	3085
6	203,2 (34)	228,5 (72)	1,32	5200	285,3 (32)	292,4 (29)	0,19	497	384,1 (19)	400,2 (20)	0,06	49,23
7	245,0 (67)	277,7 (68)	1,11	5960	298,5 (37)	313,4 (44)	0,28	748	401,0 (19)	415,5 (20)	0,02	18,5
8	310,2 (94)	364,7 (93)	1,47	6860	319,8 (41)	339,0 (38)	0,24	620	415,6 (18)	476,0 (83)	$< 10^{-2}$	1,42
9	376,9 (68)	435,8 (32)	0,32	737	343,0 (31)	357,7 (36)	0,1	178	486,0 (69)	492,4 (33)	0,02	40,03
10	437,3 (28)	469,7 (42)	0,01	8,93	362,1 (32)	383,4 (48)	0,09	153	498,8 (30)	510,6 (19)	0,03	20,78
11	482,8 (37)	496,5 (53)	0,03	27,3	390,8 (41)	463,0 (64)	0,12	212	511,7 (22)	515,6 (86)	$< 10^{-2}$	0,78
12	527,6 (55)	564,0 (106)	0,15	1,43	494,2 (82)	509,5 (69)	0,06	142	541,5 (20)	542,6 (19)	0,01	4,54
13	574,5 (71)	613,0 (91)	0,03	35,6	535,4 (57)	561,4 (62)	0,1	131	547,9 (18)	548,6 (20)	$< 10^{-2}$	3,15
14	644,6 (74)	656,3 (69)	0,01	13,6	576,3 (57)	603,7 (51)	0,04	48,3	559,9 (63)	564,2 (54)	0,14	155
15					623,3 (69)	638,0 (29)	0,02	25,9	565,8 (58)	589,7 (55)	0,05	52,12
16					641,8 (24)	650,3 (30)	$< 10^{-2}$	1,11	591,9 (46)	616,3 (46)	0,01	8,93
17									625,9 (34)	632,5 (40)	0,01	7,51
18									637,9 (68)	670,0 (165)	0,01	16,37
n = 1,59 $\Sigma \tan\delta_j/\omega = 103077 \times 10^{-8}$					n = 1,49 $\Sigma \tan\delta_j/\omega = 70631 \times 10^{-8}$				n = 1,64 $\Sigma \tan\delta_j/\omega = 84836 \times 10^{-8}$			
$\varepsilon_0 = 21$ $Q_u \times f = 29 \text{ THz}$					$\varepsilon_0 = 15,8$ $Q_u \times f = 42 \text{ THz}$				$\varepsilon_0 = 19$ $Q_u \times f = 35 \text{ THz}$			

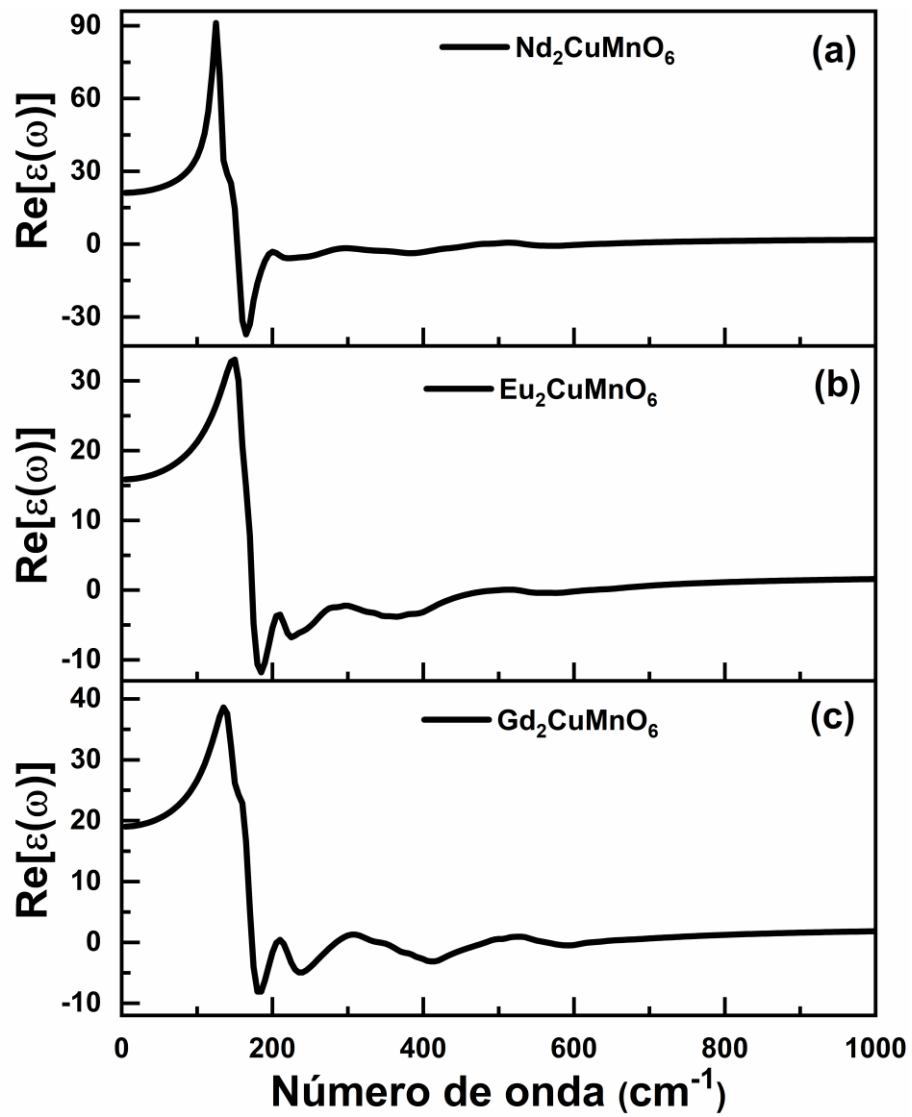


Figura 19 Partes reais das funções dielétricas $\text{Re}(\epsilon)$ das cerâmicas (a) $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, (b) $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, (c) $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ na região do infravermelho distante.

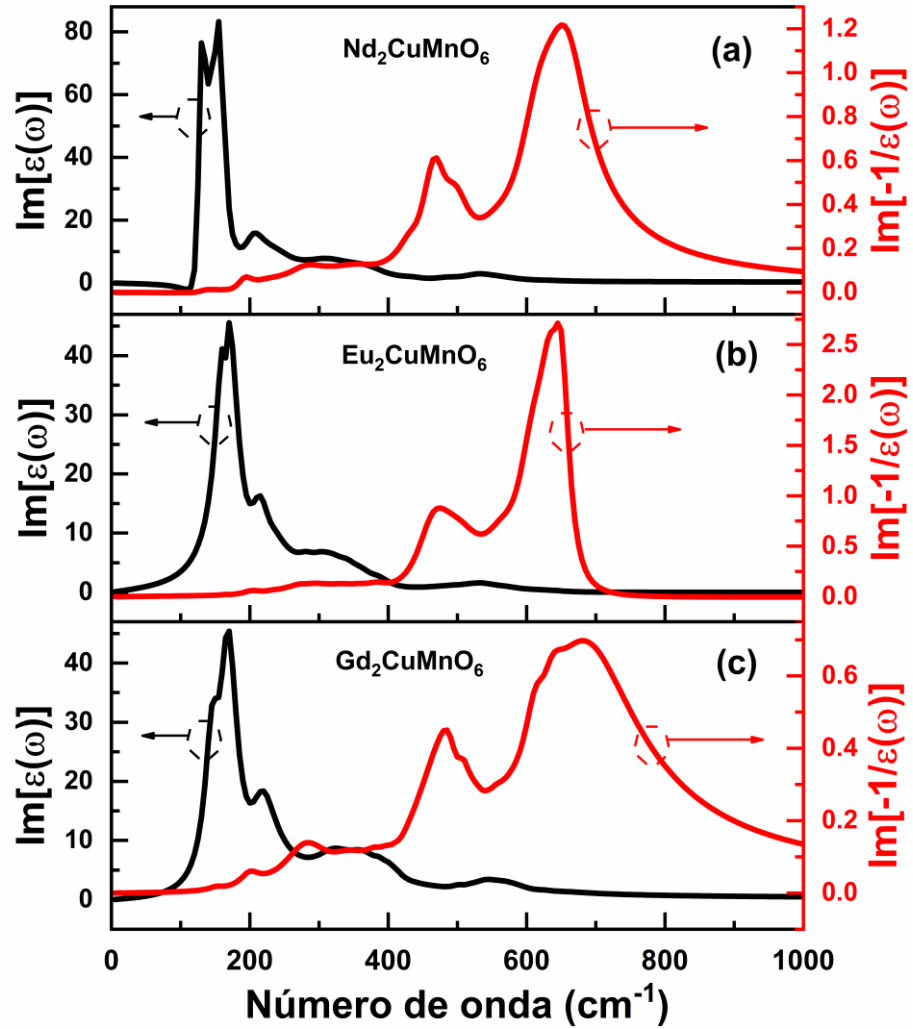


Figura 20 Partes imaginárias das constantes dielétricas $\text{Im}(\epsilon)$ e o inverso da parte imaginária $\text{Im}(1/\epsilon)$ das constantes dielétricas das cerâmicas (a) $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, (b) $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, (c) $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ na região do infravermelho distante.

A partir das curvas de ajuste dos espectros de refletividade no infravermelho foi possível obter a função dielétrica complexa, $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$. A parte real dessa função, $\text{Re}[\epsilon(\omega)]$, é mostrada na Figura 19, enquanto que as partes imaginárias da constante dielétrica, $\text{Im}[\epsilon(\omega)]$, e do recíproco dela, $\text{Im}[1/\epsilon(\omega)]$, são apresentadas na Figura 20. As frequências dos ramos TO e LO de cada modo polar são obtidas respectivamente a partir dos polos e zeros de $\text{Re}(\epsilon)$ [35,123], mas elas podem também ser determinadas a partir dos picos em $\text{Im}[\epsilon(\omega)]$ e $\text{Im}[1/\epsilon(\omega)]$, nessa ordem. Os valores dessas frequências e de suas respectivas constantes de amortecimento estão na Tabela 8.

A Tabela 8, fornecem também as forças dielétricas ($\Delta\epsilon_j$) dos j -ésimos ramos TO dos modos no infravermelho, e que podem ser deduzidas através da relação:

$$\Delta\epsilon_j = \frac{\epsilon_\infty}{\omega_{j,TO}^2} \times \frac{\prod_k (\omega_{k,LO}^2 - \omega_{j,TO}^2)}{\prod_{k \neq j} (\omega_{k,TO}^2 - \omega_{j,TO}^2)}. \quad (4.3)$$

Os valores das forças dielétricas fornecem evidências da dinâmica de carga efetiva associada ao modo polar correspondente. Descontada a contribuição da polarização eletrônica, ϵ_∞ , observa-se na Tabela 8 que os modos vibracionais mais intensos, especificamente os modos #2, 3, 4, 6, 7 e 8 no $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$; os modos #1, 2, 3 e 4 no $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$; e os modos #1, 2, 3, 4 e 5) no $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, são responsáveis por mais de 90% da constante dielétrica intrínseca desses materiais.

Particularmente, o modo mais intenso de cada membro da família $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ (#4 para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, #3 para $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, e #2 para $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$) está na região de baixas frequências ($\omega_{j,TO} < 300 \text{ cm}^{-1}$), e contribui com cerca de 40% para a constante dielétrica intrínseca (excluída a contribuição da polarização eletrônica). Esse modo mais intenso pode resultar das oscilações dos cátions Cu/Mn em relação aos ânions oxigênio, as quais geram altos momentos de dipolo e, conseqüentemente, forças dielétricas intensas, conforme demonstrado por R. X. Silva *et al.* [121], por meio de cálculos de dinâmica de rede.

Por outro lado, os modos na região de frequências intermediárias, $300 < \omega_{j,TO} < 500 \text{ cm}^{-1}$, contribuem em média com 9% para as constantes dielétricas intrínsecas (excluída a contribuição da polarização eletrônica) dos compostos $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Tais modos estão relacionados aos modos de torção das ligações O–Cu/Mn–O e também aos cátions Cu/Mn, que vibram nesta região de frequências intermediárias.

Finalmente, na região de altas frequências ($\omega_{j,TO} > 500 \text{ cm}^{-1}$), encontram-se os modos de estiramento dos octaedros $(\text{Cu/Mn})\text{O}_6$, apresentando as menores dinâmicas de cargas em relação aos modos polares observados, e contribuindo com cerca de 6% para a constante dielétrica intrínseca de cada uma das três amostras analisadas. Os modos em alta frequência podem estar associados ao movimento rápido dos íons de oxigênio, de tal forma que os cátions parecem estar parados, e impactam minimamente na constante dielétrica intrínseca [121].

A constante dielétrica estática ou intrínseca, no limite de micro-ondas ($\omega_{j,TO} \gg \omega$), pode ser considerada independente da frequência e é obtida a partir da soma de todas as forças $\Delta\epsilon_j$ dos osciladores, conforme a equação:

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \sum_j \Delta\epsilon_j. \quad (4.4)$$

Os valores obtidos de constante dielétrica estática intrínseca, ϵ_0 , são respectivamente, 21, 15,8 e 19 para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, conforme a Tabela 8. Observa-se que não há uma correlação clara entre os valores de ϵ_0 e o raio iônico dos terras-raras envolvidos. Tais valores estão em boa concordância com a constante dielétrica intrínseca de ~ 20 , reportada por Palakkala *et al.* [50], sob condições relaxadas, em medições realizadas em baixas frequências e na faixa de temperatura em torno de $\sim 50 \text{ K}$. Vale ressaltar que esses valores referem-se a uma média isotrópica para cada material, uma vez que a natureza tensorial do tensor dielétrico em sistemas ortorrômbicos podem ser reveladas apenas em monocristais [117].

A partir dos valores de ϵ_∞ ajustados, encontram-se índices de refração ($n = \sqrt{\epsilon_\infty}$) de 1,59, 1,49 e 1,64 para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, respectivamente. Os valores dos

índices de refração e das constantes dielétricas dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu, Gd$) são dados na Tabela 8.

O valor da constante dielétrica estática, ϵ_0 , também podem ser empregado para calcular a perda dielétrica intrínseca ($\tan\delta$) extrapolada para a região de micro-ondas ($\omega_{j,TO} \gg \omega$) [124], conforme a equação:

$$\tan\delta = \sum_j \tan\delta_j = \sum_j \frac{\omega \Delta\epsilon_j \gamma_{j,TO}}{\epsilon_0 \omega_{j,TO}^2}. \quad (4.5)$$

Essa quantidade permite também estimar o fator de qualidade intrínseco descarregado Q_u , que é o recíproco das perdas fonônicas totais extrapolado para a região MW ($f = 10$ GHz). Assim, o fator de qualidade intrínseco Q_u , é expresso das seguintes formas:

$$Q_u \times f = \epsilon' / \epsilon'' \times f = \tan^{-1}\delta \times f. \quad (4.6)$$

Conforme a Tabela 8 foram obtidos fatores de qualidade iguais a 29, 42 e 35 THz para Nd_2CuMnO_6 , Eu_2CuMnO_6 , Gd_2CuMnO_6 , respectivamente. Os valores de $\tan\delta$ para cada material deste trabalho são mostrados também nessa tabela.

O fator de qualidade e a constante dielétrica estática são fatores de mérito relevantes para avaliar se um material tem potencial para aplicação em circuitos de micro-ondas, e os valores obtidos aqui para as perovskitas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu, Gd$) atendem esses requisitos [113]. Até onde se sabe, não existem trabalhos que reportam as propriedades dielétricas extrínsecas e intrínsecas, na região de micro-ondas, desses compostos.

As constantes dielétricas estáticas das perovskitas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu, Gd$) são similares aos valores das perovskitas La_2CoMnO_6 , Gd_2CoMnO_6 e Y_2CoMnO_6 [33–35] com estrutura monoclinica, ou àqueles das perovskitas $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) [121], de simetria ortorrômbica. No entanto, os fatores de qualidade das cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu, Gd$) são menores que os das cerâmicas La_2CoMnO_6 , Gd_2CoMnO_6 , Y_2CoMnO_6 e $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) citadas anteriormente.

Contrariamente, as perovskitas RE_2TiTaO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd), de estrutura ortorrômbica $Pbnm$ ou *aeschynite* [125], apresentam constantes dielétricas estáticas maiores que as deste trabalho, mas os fatores de qualidade e as perdas têm boa concordância com os resultados apresentados aqui. De fato, eram esperadas essas concordâncias das perdas dielétricas entre os compostos RE_2TiTaO_6 [125] e RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu, Gd$), já que ambas apresentam bandas mais largas nos espectros de refletividade no infravermelho do que as cerâmicas La_2CoMnO_6 , Gd_2CoMnO_6 , Y_2CoMnO_6 e $GdFe_{1-x}Ni_xO_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$).

Lançando mão da relação de Clausius-Mossotti (C-M), é possível calcular as constantes dielétricas teóricas (ϵ_{the}) dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu, Gd$) e comparar com os respectivos valores das constantes dielétricas estáticas (ϵ_0) obtidas neste trabalho. A relação de C-M para a constante dielétrica é dada por:

$$\epsilon = \frac{3V_m + 8\pi\alpha}{3V_m - 4\pi\alpha}, \quad (4.7)$$

V_m é o volume molar e α polarizabilidade dielétrica. Os valores teóricos das polarizabilidades (α_{cal}) podem ser calculados pela soma linear das polarizabilidades iônicas individuais, dada pela regra de Shannon [126]:

$$\alpha = \alpha(RE^{+3}) + \alpha(Cu^{+2}) + \alpha(Mn^{+4}) + \alpha(O^{-2}). \quad (4.8)$$

Os valores das polarizabilidades individuais de cada íons, foram extraídos do Ion Dielectric Polarizability Databases [127], exceto a do íon de oxigênio (O^{-2}) para o qual se adotou valor igual a 2,01 Å da tabela de Shannon [126]. A Eq. 4.7, pode também ser usada para estimar a polarizabilidade observada (α_{ob}), a partir dos valores das constantes dielétricas observadas ϵ_0 .

A Tabela 9 estão os valores obtidos das constantes dielétricas ϵ_0 observadas, calculadas ϵ_{cal} e os valores das polarizabilidades observadas α_{ob} e calculadas α_{cal} . Verifica-se que os valores das constantes dielétricas observadas ϵ_0 são 17% – 35% menores do que os valores das constantes dielétricas preditos pela relação C-M (ϵ_{cal}). Já as polarizabilidades observadas e calculadas, estão em boa concordância.

É interessante notar, que os valores teóricos das constantes dielétricas e polarizabilidades decresce à medida que o volume molar é reduzido com o decréscimo dos raios iônicos RE . Entretanto, os valores observados da constante dielétrica e polarizabilidade da amostra de Eu_2CuMnO_6 não segue essa tendência. Esses desvios dos valores calculados podem ocorrer devido a simetria ortorrômbica de RE_2CuMnO_6 , e também ao fato das amostras serem cerâmicas policristalinas e não um cristal [128].

Tabela 9 Valores das constantes dielétricas ϵ_0 observadas, calculadas ϵ_{cal} e os valores das polarizabilidades observadas α_{ob} e calculadas α_{cal} .

RE	ϵ_0	ϵ_{cal}	α_{ob} (Å)	α_{cal} (Å)
Nd	21	30	23,9	25
Eu	15,8	24,3	22,5	23,9
Gd	19	23	23,05	23,7

Finalmente, estimam-se as cargas efetivas de Born Z_k^* para as três perovskitas duplas deste trabalho. As cargas efetivas de Born, Z_k^* , quantificam a resposta elétrica macroscópica de um cristal aos deslocamentos internos de seus átomos. Além disso, as cargas Z_k^* refletem o momento dipolar local e desempenham um papel central na compreensão da Física de materiais ferroelétricos e até mesmo piezoelétricos [122]. Elas envolvem tanto contribuições estáticas (iônicas) quanto dinâmicas (eletrônicas) para o momento dipolar induzido pelo campo elétrico [129]. Em princípio, as cargas efetivas de Born são calculadas a partir dos parâmetros dos fônons obtidos pelo dos espectros de infravermelho, uma vez que estão diretamente relacionadas às frequências ópticas dos ramos TO e LO. Dessa forma, para caso geral de um composto poliatômico, a carga efetiva de Born pode ser escrita como:

$$\frac{4\pi}{V_c} \sum_{k=1}^n \frac{Z_k^{*2}}{m_k} = 4\pi^2 \sum_{j=1}^N (\omega_{j,LO}^2 - \omega_{j,TO}^2), \quad (4.9)$$

onde V_c é o volume da célula unitária, j denota o modo fônons e k é a soma de todos os íons com massa m_k e carga efetiva de Born Z_k^* .

Para compostos binários, este conjunto de equações nos permite determinar a carga efetiva média de Born, Z_k^* , para cada espécie atômica. A regra da soma para a neutralidade elétrica fornece a relação adicional: $\sum_k Z_k^* = 0$. Para compostos ternários, o número de parâmetros desconhecidos excede o número de equações. Para superar esta dificuldade, uma possibilidade é considerar o valor da carga efetiva de uma espécie iônica igual à carga iônica nominal, a fim de determinar as outras duas cargas efetivas com uma precisão razoavelmente boa.

Para as manganitas $RE\text{MnO}_3$ [122,129–131], esse problema foi contornado ao considerar que os íons terra-raras possuem cargas equivalentes às dos íons de manganês, ou seja, $Z_{RE}^* = Z_{Mn}^*$, como equação complementar, uma vez que ambos os íons têm a mesma carga iônica nominal. No entanto, no caso de compostos quartenários, as estimativas das cargas efetivas são mais limitadas, pois requerem hipóteses adicionais. Por exemplo, em um estudo sobre a perovskita complexa $\text{Ba}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ [132], os autores utilizaram uma terceira equação, derivada da hipótese de que o modo de frequência mais baixa — correspondente aos modos externos $\text{Ba}-\text{BO}_6$ das vibrações translacionais — não estava acoplado a outros modos de frequências mais altas, os quais estão associados às vibrações dos octaedros BO_6 . Com isso, foi possível determinar primeiramente as cargas efetivas do íon Ba^{2+} e do grupo $(\text{BO}_6)^{2-}$ utilizando a Eq. (4.9).

Para as perovskitas $RE_2\text{CuMnO}_6$ ($RE = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) analisada neste trabalho, foram adotadas duas hipóteses para estimativa das cargas efetivas de Born. Na primeira hipótese, as cargas dos íons terras-raras, de manganês e de cobre são consideradas iguais $Z_{RE}^* = Z_{Mn}^* = Z_{Cu}^*$, com base na possibilidade de que as cargas iônicas sejam RE^{3+} , Mn^{3+} e Cu^{3+} . A neutralidade elétrica, nesse caso, é garantida pela seguinte equação:

$$2Z_{RE}^* + Z_{Cu}^* + Z_{Mn}^* + 6Z_O^* = 0, \quad (4.10)$$

e utilizando os valores das frequências dos ramos TO e LO dos modos apresentados na Tabela 8, foram determinados os valores das cargas efetivas de Born para cada espécie iônica das cerâmicas $RE_2\text{CuMnO}_6$, conforme amostrado na Tabela 10. Na segunda hipótese, assume-se que as cargas das espécies iônicas dos compostos $RE_2\text{CuMnO}_6$ são diferentes, ou seja, $Z_{RE}^* \neq Z_{Mn}^* \neq Z_{Cu}^*$. No entanto, são mantidos os valores de Z_{RE}^* e Z_O^* da primeira hipótese, pois essas

duas cargas são menos sensíveis às variações no estado de valência em comparação com as cargas Z_{Mn}^* e Z_{Cu}^* .

Essa abordagem é análoga àquela empregada por J. F. Scott [133], no estudo do composto ternário $AlPO_4$, com o objetivo de estimar valores distintos para as cargas efetivas $Z^*(Al)$ e $Z^*(P)$. Nesse contexto, o autor fixou previamente a carga efetiva do íon oxigênio, obtida a partir da condição inicial $Z^*(Al) = Z^*(P)$, o que permitiu reduzir o número de variáveis desconhecidas ao número de equações disponíveis, viabilizando, assim, a resolução consistente do sistema.

Vale ressaltar que carga efetiva de Born, Z^* , está relacionada à carga de Scott, $Z^{(S)}$, por meio da equação $Z^* = \varepsilon_\infty^{1/2} Z^{(S)}$ [129]. Impondo ainda o vínculo $Z_{Mn}^* > Z_{RE}^* > Z_{Cu}^*$ para as perovskitas deste trabalho, é possível, então, estimar as cargas efetivas de Born usando as Eqs. (4.9) e (4.10), conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 Cargas efetivas médias das espécies iônicas das perovskitas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) deduzidas a partir das frequências dos ramos LO e TO dos espectros de refletividade no infravermelho. São admitidas duas hipóteses para a estimativa dessas cargas: espécies catiônicas consideradas (i) iguais $Z_{RE}^* = Z_{Mn}^* = Z_{Cu}^*$ e (ii) diferentes ($Z_{RE}^* \neq Z_{Mn}^* \neq Z_{Cu}^*$) em relação às cargas catiônicas nominais.

$Z_{RE}^* = Z_{Mn}^* = Z_{Cu}^*$				
Composto	Z_{RE}^*	Z_{Cu}^*	Z_{Mn}^*	Z_O^*
Nd_2CuMnO_6	2,7e	2,7e	2,7e	-1,8e
Eu_2CuMnO_6	2,5e	2,5e	2,5e	-1,7e
Gd_2CuMnO_6	2,8e	2,8e	2,8e	-1,9e
$Z_{RE}^* \neq Z_{Mn}^* \neq Z_{Cu}^*$				
Composto	Z_{RE}^*	Z_{Cu}^*	Z_{Mn}^*	Z_O^*
Nd_2CuMnO_6	2,7e	1,8e	3,6e	-1,8e
Eu_2CuMnO_6	2,5e	2,2e	3e	-1,7e
Gd_2CuMnO_6	2,8e	2,3e	3,5e	-1,9e

Em relação à primeira hipótese, em que as cargas nominais consideradas foram RE^{3+} , Cu^{3+} , Mn^{3+} e O^{2-} , as diferenças percentuais médias entre as cargas atômicas efetivas de Born e suas respectivas cargas iônicas nominais são de aproximadamente 10%, ~16% e ~6% para Nd_2CuMnO_6 , Eu_2CuMnO_6 e Gd_2CuMnO_6 , respectivamente. Esses valores estão em boa concordância com os percentuais observados para os compostos $REMnO_3$ [122,129–131], calculados em relação às suas cargas nominais. Já na segunda hipótese, considerando as cargas nominais RE^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{4+} e O^{2-} , as diferenças percentuais médias foram mantidas para o Nd_2CuMnO_6 , enquanto que os compostos Eu_2CuMnO_6 e Gd_2CuMnO_6 apresentaram valores de ~17%. Contudo, em ambas as hipóteses, os desvios em relação aos valores das cargas nominais são pequenos em comparação com materiais ferroelétricos comuns, como $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ e WO_3 , onde Z_W^* é o dobro da carga nominal [130,134,135].

4.3 Simulação Atomística (SA)

4.3.1 Parâmetros de Rede

Os parâmetros potenciais apresentados na Tabela 2 foram empregados para ajustar simultaneamente os melhores dados estruturais experimentais disponíveis e as constantes dielétricas associadas. A fim de avaliar a validade da abordagem adotada no modelo de Simulação Atomística (SA), a Tabela 11 apresenta uma comparação entre os parâmetros estruturais calculados e os valores experimentais correspondentes. Observa-se que os parâmetros de rede obtidos teoricamente para as três cerâmicas estão em boa concordância com os dados experimentais, apresentando desvios inferiores a 4%, o que confirma a consistência e a confiabilidade dos resultados obtidos por meio da modelagem.

Tabela 11 Comparação dos parâmetros de rede RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) observados experimentalmente com aqueles obtidos por meio de cálculos de simulação atomística (SA).

RE	a (Å)			b (Å)			c (Å)		
	Exp.	Calc.	Erro (%)	Exp.	Calc.	Erro (%)	Exp.	Calc.	Erro (%)
Nd	5,43547	5,504871	1,28	5,59769	5,518830	1,41	7,59886	7,799095	2,64
Eu	5,35098	5,455606	1,96	5,68247	5,492961	3,33	7,45919	7,740744	3,77
Gd	5,32445	5,441750	2,20	5,69794	5,486864	3,70	7,43850	7,727538	3,89

4.3.2 Tensor Constante Dielétrica de Alta Frequência e Estática

Neste estudo, consideram-se o tensor de constante dielétrica de alta frequência (ϵ_{∞}^{ij}) e a constante dielétrica estática (ϵ_{ij}), ambos calculados por meio da SA. Devido à simetria ortorrômbica das cerâmicas RE_2CuMnO_6 , tanto os tensores dielétricos de alta frequência quanto os estáticos, apresentam apenas elementos diagonais. As constantes dielétricas estáticas e de alta frequência ao longo de cada eixo da estrutura cristalina determinadas pelo SA e as obtidas pelos experimentos, são apresentadas nas Tabela 12 e 13.

Conforme mostrado na Tabela 12, os elementos das diagonais da constante dielétrica de alta frequência apresentam uma boa concordância com os valores experimentais. Destaca-se que, para as amostras de Nd_2CuMnO_6 e Gd_2CuMnO_6 apenas dois elementos independentes são observados, caracterizados pela relação $\epsilon_{\infty}^{11} \neq \epsilon_{\infty}^{22} = \epsilon_{\infty}^{33}$. A média dos elementos diagonais também mostra compatibilidade satisfatória com os dados experimentais, apresentando desvios inferiores a 14%.

Tabela 12 Comparação das constantes dielétricas de alta frequência RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) obtidas pelo ajuste do espectro de refletividade com aquelas obtidas por meio de cálculos de SA.

RE	Componentes			Calc. (média)	Exp.	Erro (%)
	ϵ_{∞}^{11}	ϵ_{∞}^{22}	ϵ_{∞}^{33}	$\bar{\epsilon}_{\infty}$	ϵ_{∞}	
Nd	2,50	2,51	2,51	2,51	2,53	0,844
Eu	2,53	2,55	2,54	2,54	2,23	13,9
Gd	2,54	2,55	2,55	2,55	2,69	5,23

Na Tabela 13, observa-se que alguns elementos do tensor da constante dielétrica estática também exibem boa concordância com os valores experimentais, com três elementos diagonais independentes. A média desses elementos para cada composto apresenta desvio inferior a 17% para a amostra de Eu_2CuMnO_6 , reforçando a validade do modelo utilizado e a adequação dos parâmetros adotados na SA para a descrição das propriedades dielétricas dos materiais estudados.

Tabela 13 Comparação das constantes dielétricas estática RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) obtidas pelo ajuste do espectro de refletividade com aquelas obtidas por meio de cálculos de SA.

RE	Componentes			Calc. (médias)	Exp.	Erro (%)
	ϵ_{11}	ϵ_{22}	ϵ_{33}	$\bar{\epsilon}_0$	ϵ_0	
Nd	16,0	21,1	18,7	18,6	21,0	11,4
Eu	15,4	20,4	19,7	18,5	15,8	17,0
Gd	15,3	20,1	20,4	18,6	19,0	2,04

4.4 Espetroscopia de Impedância à Temperatura Ambiente

Nesta seção, será abordado o estudo da espectroscopia de impedância (IS, do inglês *Impedance Spectroscopy*) em temperatura ambiente, a qual desempenha um papel fundamental na análise das propriedades dielétricas e elétricas dos materiais, especialmente em sistemas com estruturas eletricamente não homogêneas.

A IS permite investigar a resposta elétrica de diferentes regiões do material, tais como grãos, contornos de grão e eletrodos, possibilitando a separação entre os componentes isolantes e condutores presentes nos compostos analisados.

Os dados experimentais obtidos por meio da espectroscopia de impedância, bem como os parâmetros elétricos derivados, podem ser representados por meio de quatro formalismos principais, que são matematicamente inter-relacionados [58]:

I) Impedância:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega), \quad (4.11)$$

$$Z'(\omega) = \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2}, Z''(\omega) = \frac{-\omega R\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (4.12)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular do campo elétrico, R é a resistência elétrica do material e $\tau = RC$ é o tempo de relaxação tendo C como capacitância medida.

II) Condutividade:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{d}{A} \frac{1}{Z^*(\omega)} = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega), \quad (4.13)$$

onde d é a espessura da amostra e A é a área da superfície do eletrodo da amostra.

III) Permissividade complexa:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{C_0 j \omega Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega). \quad (4.14)$$

onde $C_0 = \varepsilon_0 A/d$ é a capacitância geométrica e ε_0 é a permissividade do espaço livre.

IV) Módulos Complexo:

$$M^*(\omega) = (\varepsilon^*)^{-1} = M'(\omega) + jM''(\omega). \quad (4.15)$$

4.4.1 Impedância $Z' \times f$ e $Z'' \times f$

A Figura 21(a–b) apresenta as componentes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância elétrica em função da frequência, medidas à temperatura ambiente para as cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd), na faixa de frequência de 10 Hz a 10^6 Hz.

Observa-se na Figura 21(a) que os valores de Z' permanece praticamente constante até $\sim 10^2$ Hz. A partir dessa frequência, as impedâncias reais decrescem com aumento da frequência, comportamento esperado para materiais dielétricos, indicando uma melhora na condução elétrica associada à redução da resistência ao fluxo de AC.

A Figura 21(b) mostra o comportamento da parte imaginária da impedância (Z''), que inicialmente aumenta com a frequência, atingindo um valor máximo, seguido de um decréscimo nas três amostras. A presença de picos bem definidos em Z'' é indicativo de processos de relaxamento dielétrico, os quais estão associados a diferentes mecanismos de transporte de carga ou polarização presentes no material. Esses picos também sugerem a presença de heterogeneidades elétricas internas, típicas de sistemas cerâmicos policristalinos.

As posições dos picos observados permitem determinar as frequências de relaxação ($f_{\max}$) e os tempos de relaxação (τ), definidos pela relação $\tau = 1/2\pi f_{\max}$. Os valores de $f_{\max}$ para

cerâmicas encontram-se indicadas nos *insets* da Figura 21(b). Os tempos de relaxação estimados são de $\sim 1,3 \times 10^{-4}$ s para as amostras de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\sim 8,3 \times 10^{-5}$ s para $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$.

Além disso, os valores máximos da impedância imaginária (Z''_{max}) também estão apresentados nos *insets* da Figura 21(b). Observa-se que a cerâmica de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta maior valor de Z''_{max} em comparação com as demais. Por outro lado, a cerâmica de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ exibe um valor de impedância imaginária máxima ligeiramente superior ao da cerâmica de $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$.

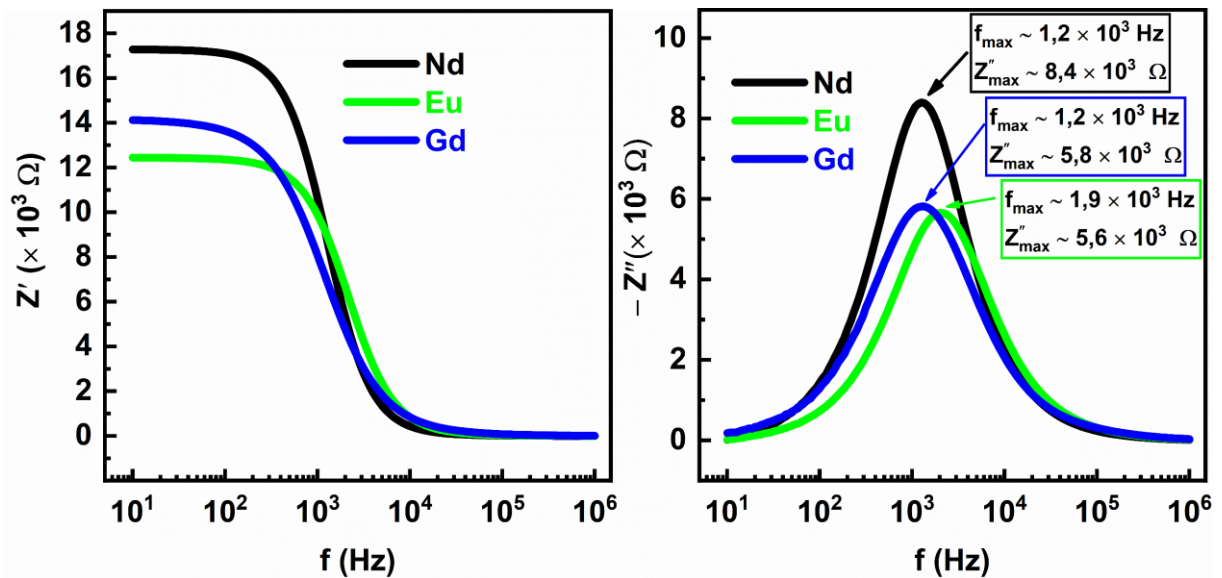


Figura 21 Gráfico de Bode; (a) impedância real Z' , (b) impedância imaginária Z'' em função da frequência.

4.4.2 Gráfico de Nyquist ($Z'' \times Z'$)

Conforme discutido anteriormente, a espectroscopia de impedância complexa é uma técnica eficaz para discriminar os diferentes mecanismos de condução presentes em materiais cerâmicos, permitindo a separação das contribuições do interior do grão, dos contornos de grão e da interface eletrodo-material por meio da modelagem com circuitos equivalentes compostos por elementos resistivos e capacitivos.

A análise do gráfico de Nyquist obtido à temperatura ambiente é particularmente relevante nesse contexto, pois permite visualizar diretamente essas diferentes contribuições sob a forma de arcos semicirculares dispostos em distintas faixas de frequência. De modo geral, o arco na região de altas frequências está associado à condução dentro dos grãos, o arco em médias frequências reflete os efeitos dos contornos de grão, e o eventual arco em baixas frequências está relacionado à resposta da interface eletrodo-material. Assim, a presença e a separação entre esses arcos semicirculares são fundamentais para a identificação precisa dos processos que regem a condução elétrica no sistema.

A forma e a posição dos arcos no plano complexo também fornecem informações valiosas sobre os fenômenos de relaxação presentes. Um arco semicircular ideal, cujo centro se localiza sobre o eixo real Z' , é característico de um processo de relaxação do tipo Debye, o qual pressupõe uma única constante de tempo associada a um meio homogêneo [136]. Por outro lado, quando o centro do arco se desloca abaixo do eixo real, o sistema exibe um comportamento de relaxação não-Debye, indicando a presença de múltiplas constantes de tempo ou heterogeneidades estruturais [137].

Portanto, a interpretação do gráfico de Nyquist à temperatura ambiente constitui uma etapa essencial na compreensão dos mecanismos de condução e relaxação elétrica no material, sendo crucial para o estabelecimento de correlações entre estrutura microestrutural e propriedades dielétricas.

A Figura 22 apresenta o plano complexo da impedância (gráfico de Nyquist) à temperatura ambiente para as cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd). A presença de um único arco semicircular indica que a resposta elétrica é dominada pelas propriedades do interior dos grãos (*bulk*) do material, sem contribuições significativas dos contornos dos grãos ou da interface eletrodo-material sob as condições experimentais analisadas.

Os dados experimentais obtidos para os compostos RE_2CuMnO_6 foram ajustados utilizando um circuito equivalente representado na própria Figura 22. Esse circuito é composto por três elementos: R_0 , R e Q , organizados em uma combinação em série-paralelo. O elemento R_0 corresponde a resistência ôhmica do sistema, associado principalmente à resistência dos contatos e dos eletrodos, sendo identificado pelo deslocamento do semicírculo ao longo do eixo real da impedância. Os elementos R e Q representam, respectivamente, a resistência e o elemento de fase constante (*constant phase element* – CPE), associados exclusivamente às contribuições do *bulk*.

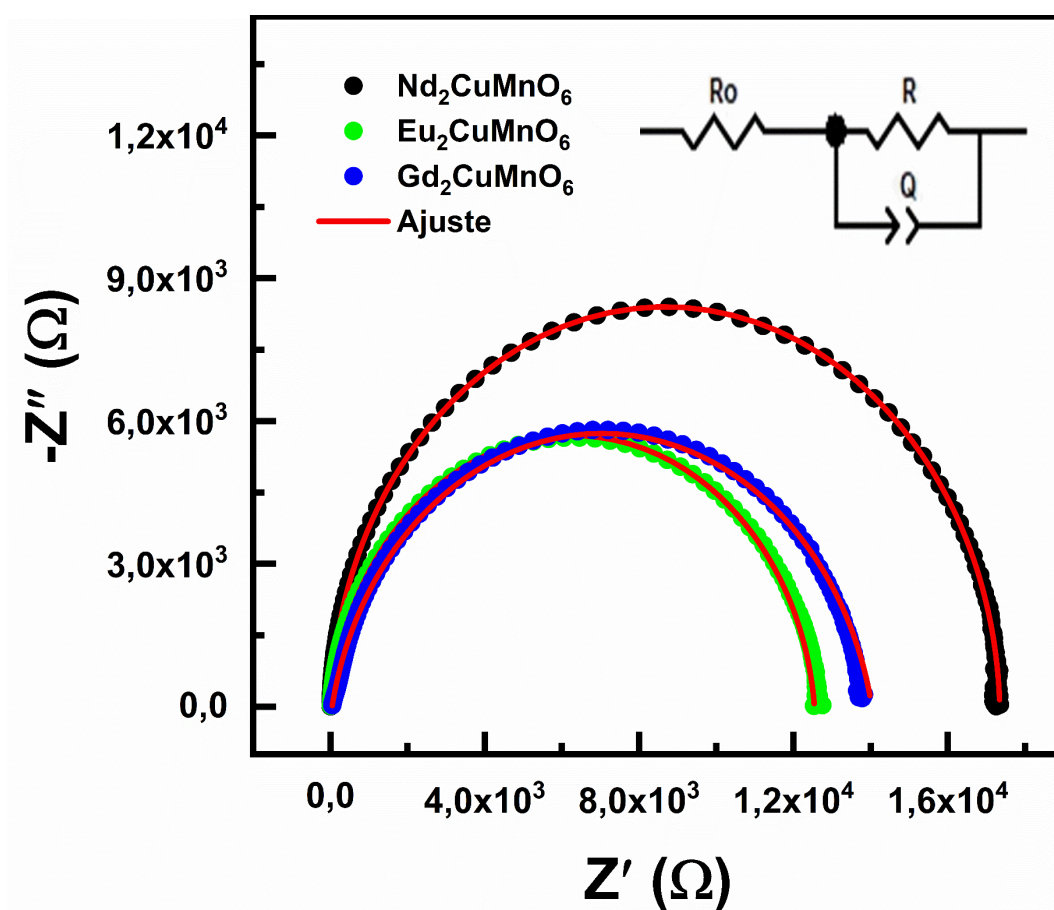


Figura 22 Gráfico de Nyquist Z' vs. Z'' de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd). Os insets a cima a direita são os circuitos equivalentes.

Esse modelo de circuito equivalente forneceu os melhores ajustes para as amostras analisadas. A resposta da impedância complexa associada ao CPE (Z_{CPE}^*) podem ser determinadas por [138–141]:

$$Z_{CPE}^* = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad 4.16$$

onde ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$), j é a unidade imaginária, e α é o expoente que caracteriza o desvio em relação ao comportamento puramente capacitivo ($0 < \alpha \leq 1$). Os fatores Q e α podem ser dependentes da temperatura. Quando $\alpha = 1$, o CPE se comporta como um capacitor ideal, enquanto valores de $\alpha < 1$ indicam dispersão da resposta dielétrica, geralmente associada à heterogeneidade estrutural ou distribuição de tempos de relaxação no material. Quando $\alpha = 0$, o CPE se comporta como uma resistência ôhmica pura, ou seja, sua impedância é constante e independente da frequência. Além disso, os valores do parâmetro de potência α são frequentemente usados para descrever o grau de desvio do relaxamento ideal do tipo Debye [142].

As capacitâncias verdadeiras foram avaliadas a partir dos parâmetros de ajustes usando a seguinte relação [143]:

$$C = R^{\left(\frac{1}{\alpha}-1\right)} Q^{\frac{1}{\alpha}} \quad 4.17$$

Os resultados obtidos a partir dos ajustes estão apresentados na Tabela 14. Observa-se que a resistência R_0 aumenta à medida que o raio iônico do cátion RE diminui, sugerindo uma correlação entre o tamanho do raio iônico e a resistência ôhmica do sistema. Em contraste, os valores das resistências R e das capacitâncias C , associadas às contribuições do *bulk*, não apresentam uma tendência clara em função do raio iônico.

Especificamente, nota-se a cerâmica de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ exibe uma capacitância significativamente maior em comparação com as amostras de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$. Esse comportamento pode estar relacionado a uma polarizabilidade local ou alterações nas microestruturas que afetam a resposta dielétrica do material

Além disso, conforme mostrado na Tabela 14, o valor do expoente α para amostra de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, indica um desvio mais acentuado do modelo de Debye em comparação com as demais amostras. Verifica-se uma tendência sistemática de redução dos valores de α com a diminuição do raio iônico RE , o que sugere um aumento na dispersão dos tempos de relaxação.

Tabela 14 Parâmetros elétricos do circuito equivalente deduzidos a partir do ajuste do gráfico de Nyquist em temperatura ambiente para as cerâmicas de $RE_2\text{CuMnO}_6$ ($RE = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd).

RE	$R_0 (\Omega)$	$R (\Omega)$	$C (\text{nF})$	$Q (\times 10^{-9})$	$\alpha (\pm 0,001)$
Nd	3,38	17267	7,152	8,099	0,986
Eu	12,31	12526	5,958	8,275	0,965
Gd	39,66	13987	12,18	30,23	0,895

4.5 Constante dielétrica real (ϵ'), Imaginária (ϵ'') e Tangente das Perdas Dielétricas ($\tan\delta$) à Temperatura Ambiente

A Figura 23(a)–(c) apresentam, respectivamente, as variações da constante dielétrica real (ϵ'), tangente das perdas dielétricas ($\tan\delta$) e da parte imaginária da constante dielétricas (ϵ'') em função das frequências à temperatura ambiente.

A partir da análise da constante dielétrica real, ilustrada na Figura 23(a), observa-se que o composto $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta a menor variação com o aumento da frequência, evidenciando maior estabilidade dielétrica. O composto $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta uma

sensibilidade dielétrica intermediária, com uma redução de ϵ' mais pronunciada do que em $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, porém menos acentuada do que no composto $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ o qual exibe a maior sensibilidade, com uma queda mais abrupta da constante dielétrica à medida que a frequência aumenta.

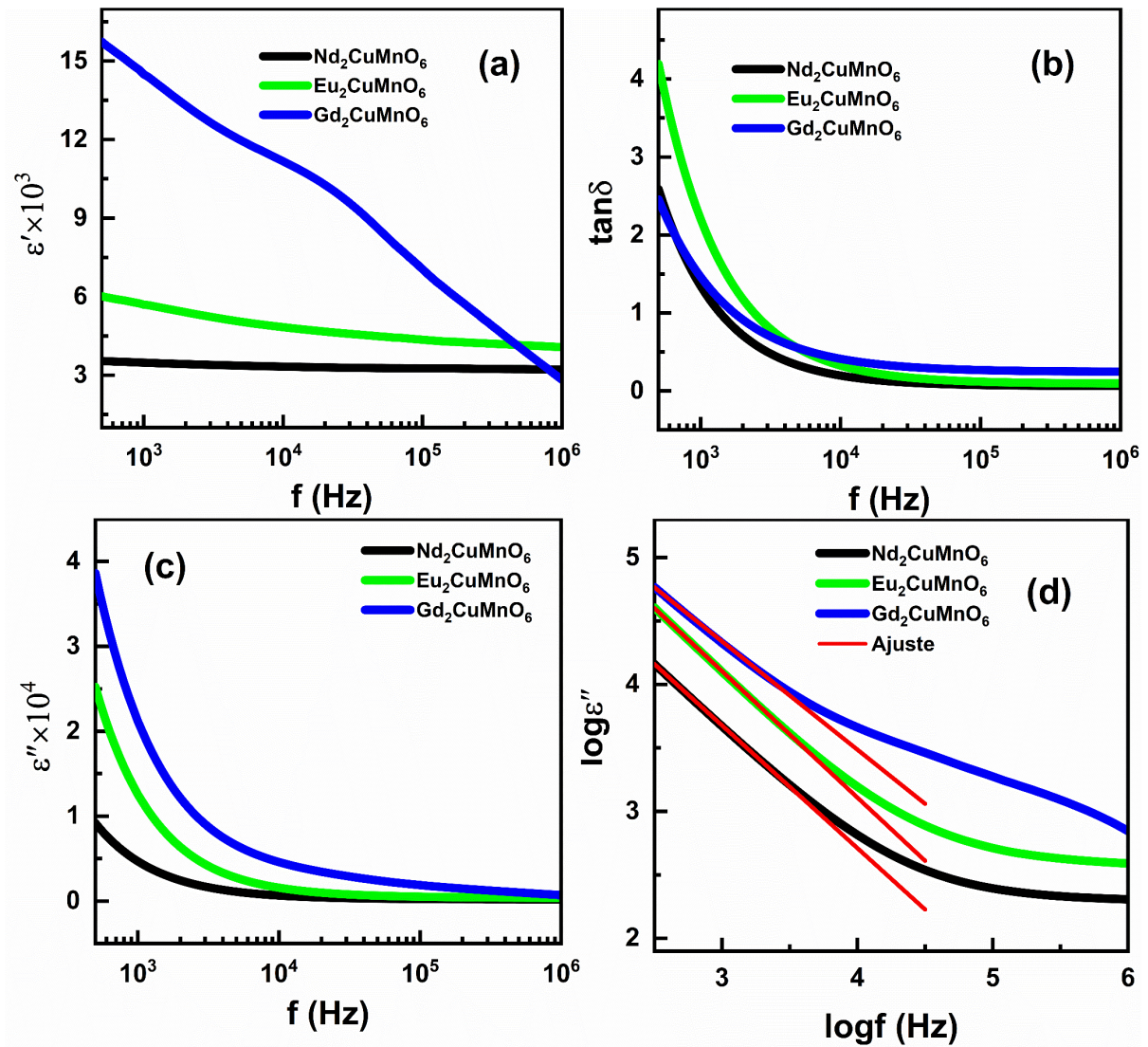


Figura 23 Dependência na frequência (a) da constante dielétrica ϵ' , (b) da perda $\tan\delta$, (c) da parte imaginária da constante dielétrica ϵ'' e (d) $\log(\epsilon'')$ vs. $\log(f)$.

Esse comportamento evidencia uma maior estabilidade dielétrica para a amostra $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, o que está de acordo com resultados já relatados na literatura para materiais que mantêm respostas dielétricas estáveis em ampla faixa de frequência à temperatura ambiente

[144]. Tal estabilidade pode estar associada a diferenças microestruturais entre as amostras, como variações no tamanho médio dos grãos, grau de porosidade ou nível de desordem catiônica. Vale destacar que, com base nos dados obtidos por DRX, espectroscopia Raman e refletividade no infravermelho, as estruturas cristalinas das amostras foram atribuídas à fase ortorrômbica desordenada com simetria espacial $Pbnm$, característica de perovskitas com significativa desordem estrutural.

Os valores da constante dielétrica real ϵ' para frequências selecionadas encontram-se resumidos na Tabela 15. Observa-se que as cerâmicas RE_2CuMnO_6 apresentam valores elevados de ϵ' ao longo de toda a faixa de frequências analisada, o que as caracteriza como pertencentes à classe das perovskitas complexas com constantes dielétricas colossais [13,14]. Esse comportamento é notavelmente superior ao de materiais dielétricos convencionais e tem sido amplamente atribuído a mecanismos de origem extrínseca, tal como efeito de polarização interfacial (modelo Maxwell–Wagner) [39].

De fato, contribuições extrínsecas desempenham um papel crucial na resposta dielétrica observada. A presença de uma microestrutura eletricamente heterogênea, evidenciada na Figura 14, combinada à desordem catiônica entre os íons Cu e Mn, podem favorecer a formação de regiões com diferentes condutividades elétricas. Isso estimula a ocorrência de polarização interfacial do tipo M–W [36,38,39], especialmente em sistemas onde se formam barreiras internas como contornos de grão, cuja densidade está diretamente relacionada ao tamanho médio dos grãos.

De acordo com a imagem obtida por MEV (ver Figura 14) e os valores apresentados na Tabela 15, a amostra Gd_2CuMnO_6 , que apresenta os maiores grãos, exibe a maior constante dielétrica; a Eu_2CuMnO_6 , com grãos menores, mostra um valor intermediário; enquanto a Nd_2CuMnO_6 , com tamanho de grão intermediário, apresenta a menor constante dielétrica. Embora essa tendência possa, à primeira vista, parecer contradizer a suposição comum de que

grãos menores favorecem uma polarização interfacial mais intensa, ela pode ser compreendida considerando a interação complexa entre efeitos morfológicos, estruturais e eletrônicos.

Para fins de comparação, no composto $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$, foi relatado um valor de constante dielétrica de $\sim 10^2$ em toda a faixa de frequências a 303 K [44], o que é significativamente inferior aos valores observados para os compostos estudados neste trabalho. Em outro estudo, conduzido por Palakkala *et al.* [50], esse mesmo composto apresentou ϵ' de ~ 20 em baixas frequências, para temperaturas ≤ 50 K e uma constante dielétrica colossal de ~ 4000 a 300 K em alta frequência, evidenciando a forte dependência da constante dielétrica com a temperatura e a frequência.

Os valores das tangentes de perdas dielétricas ($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$) e das partes imaginárias da constante dielétrica apresentaram uma diminuição com o aumento da frequência, conforme ilustrado nas Figuras 23(b) e 23(c). Valores de $\tan\delta$ para determinadas frequências fixas estão também apresentados na Tabela 15. Observa-se que, para as cerâmicas analisadas, a componente imaginária da permissividade dielétrica $\epsilon'' > \epsilon'$, especialmente em baixas frequências. Esse comportamento pode estar associado à presença de condutividade DC ou à polarização de eletrodos, os quais podem mascarar os mecanismos de relaxamento dielétrico [44].

Conforme relatado por D. N. Singh *et al.* [44], o relaxamento dielétrico em sistemas desse tipo pode ser atribuído a dois principais mecanismos: (a) contribuições dipolares decorrentes do salto assimétrico de portadores de carga, como íons Cu^{2+} a Mn^{4+} , o que resulta em relaxamento do tipo Debye ou não-Debye; e (b) acúmulo de portadores de carga nas proximidades dos contornos de grão e no interior dos grãos, regiões nas quais ocorrem diferenças na condutividade elétrica. Este segundo mecanismo é classificado como um efeito

extrínseco e é amplamente conhecido como relaxamento de polarização de Maxwell–Wagner (M–W).

A identificação do relaxamento M–W pode ser feita por meio da análise da inclinação da curva $\log(\epsilon'')$ versus $\log(f)$: uma inclinação próxima de -1 é indicativa da presença predominante do processo de M–W, enquanto valores distintos sugerem a coexistência de diferentes mecanismos de relaxamento dielétrico. No presente estudo, as inclinações obtidas dos gráficos $\log(\epsilon'')$ versus $\log(f)$, a partir do ajuste das linhas vermelhas na Figura 23(d), foram de aproximadamente -0,97, -1 e -0,85 para as amostras de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, respectivamente.

Ainda segundo D.N. Singh *et al.* [44], nas amostras de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, que apresentaram inclinações inferiores a -1, o relaxamento de M–W não é suficiente para descrever adequadamente o comportamento dielétrico, o que indica a coexistência de outros mecanismos de relaxamento presentes no material. Portanto, a resposta dielétrica global das amostras pode ser atribuída a uma superposição de mecanismos intrínsecos e extrínsecos, os quais estão intimamente relacionados à composição química, à desordem catiônica e à microestrutura observada nas imagens de MEV.

Apesar dos elevados valores de permissividade dielétrica (ϵ'), os altos valores de tangente de perdas dielétricas ($\tan \delta$) observados à temperatura ambiente, conforme apresentado na Tabela 15, sugerem que essas cerâmicas possuem limitações para aplicações em capacitores, transdutores e dispositivos de micro-ondas. No entanto, devido à sua elevada constante dielétrica, esses materiais continuam sendo de interesse no campo da eletrônica, particularmente em aplicações onde tal propriedade é desejável [145].

Tabela 15 Parâmetros dielétricos de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

	1 kHz		10 kHz		10 ² kHz		1 MHz	
<i>RE</i>	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$	ϵ'	$\tan\delta$
Nd	3483,11	1,34	3331,39	0,19	3267,37	0,07	3215,64	0,06
Eu	5693,99	2,20	4836,75	0,32	4357,24	0,11	4075,36	0,09
Gd	14491,07	1,46	11170,76	0,41	7049,48	0,26	2830,91	0,24

4.6 Condutividade Elétrica (σ) à Temperatura Ambiente

Neste trabalho, foi investigada a variação da condutividade elétrica em função da frequência, com o objetivo de compreender as contribuições das componentes AC e DC da condutividade. A Figura 24 apresenta a dependência da parte real da condutividade AC (σ) em relação à frequência para as cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd). Os valores da condutividade elétrica, extraídos do gráfico da Figura 24 para frequências específicas, estão listados na Tabela 16.

Observa-se que, na faixa de 1 kHz a 1 MHz, os valores de condutividade variam de 10^{-4} a 10^{-2} S/m, para todas as amostras analisadas, caracterizando um comportamento típico de materiais semicondutores. Além disso, nota-se um aumento da condutividade com a diminuição do raio iônico do íon Re , sugerindo uma correlação estrutural com a mobilidade dos portadores de carga. Adicionalmente, os valores de condutividade observados em 1 kHz estão em concordância com os valores reportados para a cerâmica La_2CuMnO_6 à temperatura ambiente, conforme apresentado por D. N. Singh *et al.* [44], reforçando a similaridade entre os compostos da mesma família.

Os espectros de condutividade elétrica revelam a presença de uma região com comportamento tipo platô em baixas frequências, indicando que, nessa faixa, a condutividade

elétrica é praticamente independente da frequência. Essa característica está associada à componente contínua da condutividade (σ_{DC}) e reflete o movimento dos portadores de carga em regime estacionário.

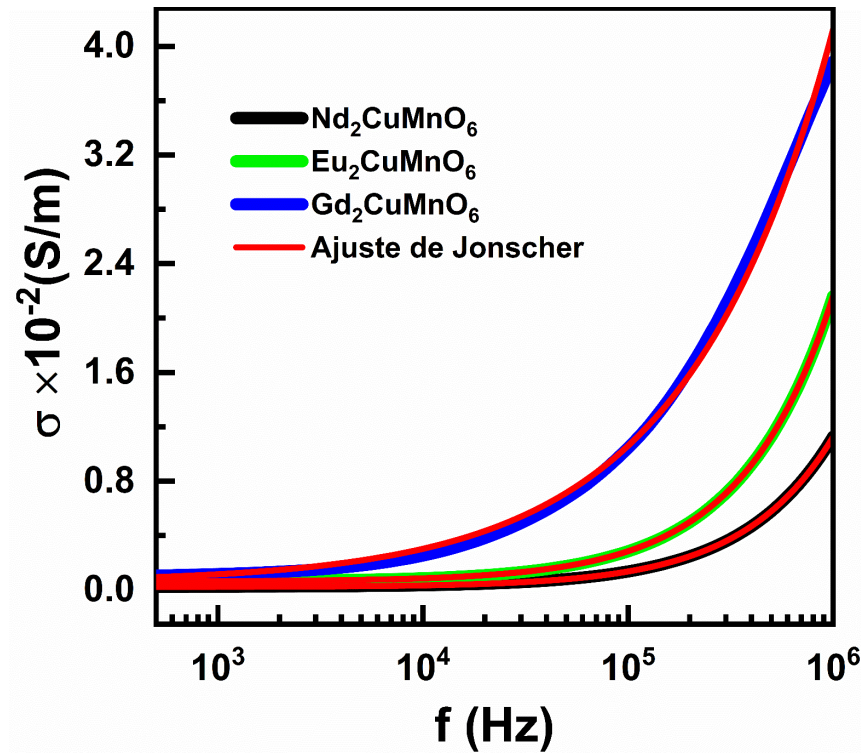


Figura 24 Dependência da condutividade AC em função da frequência para as cerâmicas $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd). As linhas contínuas em vermelho representam os ajustes obtidos pelo modelo de Jonscher.

Para a amostra de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, observa-se que a região do platô se estende até ~ 1 kHz. Já para a amostra de $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, esse comportamento persiste até ~ 10 kHz, enquanto que, para a amostra de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, o platô se estende até ~ 100 kHz. Essas diferenças indicam variações nos mecanismos de condução associados à estrutura cristalina e ao raio iônico do cátion RE .

Em frequências mais elevadas, observa-se uma forte dispersão na condutividade AC, evidenciando sua dependência com a frequência. Essa região está relacionada ao fenômeno de salto (*hopping*) dos portadores de carga ligados [146]. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que, com o aumento da frequência do campo elétrico aplicado, a probabilidade de

transição (salto) dos portadores de carga entre sítios energéticos aumenta, resultando em um crescimento da condutividade elétrica [44].

Além disso, o mecanismo de condução pode ser adequadamente descrito pela lei de potência de Jonscher [147], que expressa a dependência da condutividade elétrica AC com a frequência, sendo dada pela seguinte equação:

$$\sigma(f) = \sigma_{DC} + Af^n, \quad 4.18$$

onde f é frequência, A é uma constante para nosso caso (ajustada para cada cerâmica) e n é um parâmetro adimensional que depende da frequência e da temperatura. Para este estudo, considerou-se apenas a dependência com a frequência. O parâmetro n está associado ao grau de interação entre os íons móveis e a rede cristalina.

De acordo com Funke [148], valores de $n < 1$ indicam que a condução ocorre por meio de saltos de portadores de carga entre sítios energeticamente distantes, caracterizando um mecanismo de condução não localizado. Por outro lado, valores de $n > 1$ sugerem que os saltos ocorrem entre sítios vizinhos, o que implica em um transporte mais restrito espacialmente.

A partir dos ajustes não lineares realizados com base na Eq. 4.20, foram obtidos os valores da condutividade DC e do parâmetro n , os quais estão listados na Tabela 16. Observa-se nessa tabela que os valores de σ_{DC} aumentam, enquanto os valores de n diminuem com a redução do raio iônico do cátion RE . Os valores obtidos de $n < 1$ para todas as cerâmicas analisadas indicam que o mecanismo predominante de condução ocorre via saltos entre sítios distantes. Em outras palavras, os portadores de carga realizam um movimento de translação interrompido por saltos abruptos [148].

Com o aumento da frequência do campo elétrico aplicado, a taxa de salto dos portadores de carga entre sítios localizados aumenta, resultando em um incremento na condutividade AC. Embora esse processo não constitua uma translação contínua no sentido clássico, ele simula um transporte mais eficiente, já que os portadores realizam mais saltos por unidade de tempo, o que aumenta efetivamente a mobilidade média no material.

Tabela 16 Condutividade elétrica (σ) e a condutividade elétrica DC dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) e n são os valores do expoente da expressão de Jonscher.

RE	$\sigma \times 10^{-4}$ (S/m)				$\sigma_{DC} \times 10^{-4}$ (S/m)	$n (\pm 0,001)$
	1 kHz	10 kHz	10^2 kHz	1 MHz		
Nd	2,60	3,62	13,8	112,9	2,32	0,985
Eu	6,97	8,71	28,6	216,2	6,34	0,974
Gd	11,8	25,5	104,6	388,8	8,84	0,624

4.7 Módulos Elétricos (M) à Temperatura Ambiente

A resposta elétrica do material também pode ser investigada por meio da análise do módulo elétrico complexo. Essa abordagem é particularmente útil para evidenciar processos de relaxação dielétrica que, por vezes, são mascarados nas análises baseadas exclusivamente na parte imaginária da permissividade elétrica ε'' ou na tangente de perdas dielétricas $\tan\delta$.

A relevância física da representação pelo módulo elétrico reside no fato de que ela permite estudar os fenômenos de relaxação enquanto o deslocamento elétrico permanece constante, tornando-se, assim, uma ferramenta eficaz para isolar os efeitos relacionados à condução. Esse método é amplamente reconhecido como adequado para a caracterização de condutores iônicos vítreos e também de materiais policristalinos, como os estudados neste trabalho [58].

A dependência com a frequência das componentes real M' e imaginária M'' do módulo elétrico complexo para os compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) é apresentada nas Figuras 25(a) e 25(b), respectivamente. Observa-se, na Figura 25(a), que os valores de M' para as amostras são muito baixos em baixas frequências, aproximando-se de zero, e aumentam gradualmente com o aumento da frequência, atingindo um valor máximo em altas frequências.

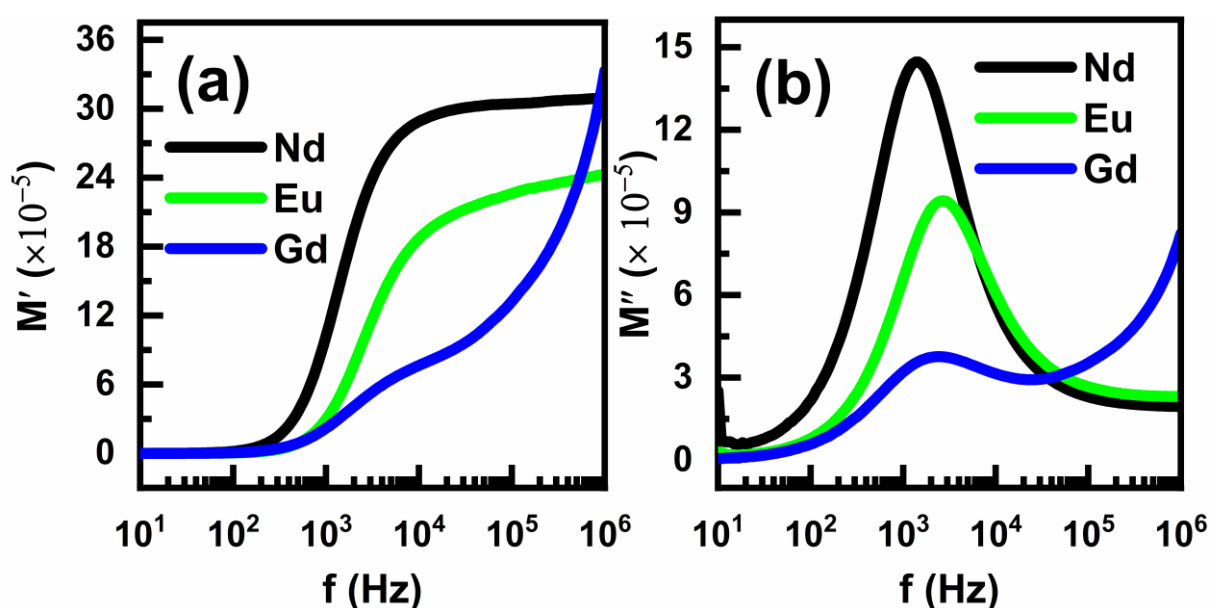


Figura 25 Variação de (a) M' e (b) M'' em função da frequência da cerâmica RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

De acordo com Das *et al.* [58], esse comportamento pode ser atribuído à condução associada ao movimento de curto alcance dos portadores de carga sob a ação de um campo elétrico alternado. Tal resposta pode estar relacionada à ausência de uma força restauradora efetiva que limite a mobilidade dos portadores durante a aplicação do campo, permitindo o acúmulo de deslocamento em curtas distâncias.

Além disso, nota-se que a tendência crescente de M' apresenta um perfil sigmoidal, sendo essa característica mais evidente nas amostras de Nd_2CuMnO_6 e Eu_2CuMnO_6 . Para a amostra de Gd_2CuMnO_6 , observa-se um comportamento distinto: após atingir o valor máximo

de M' em altas frequências, o módulo tende a seguir uma nova elevação sutil, sugerindo a possibilidade da presença de um segundo processo de relaxação dielétrica.

As variações da parte imaginária do módulo elétrico M'' em função da frequência, à temperatura ambiente, são apresentadas na Figura 25(b). Observa-se que todas as amostras exibem um único pico de relaxação dielétrica, cada um localizado em uma frequência característica. De forma consistente com os resultados obtidos para M' , nota-se que a amostra de Gd_2CuMnO_6 apresenta, em frequências ligeiramente superiores ao valor máximo de M'' , uma tendência ascendente que sugere o surgimento de um segundo processo de relaxação.

Além disso, verifica-se que a posição do pico de relaxação para a amostra Eu_2CuMnO_6 ocorre em frequências mais elevadas quando comparada às amostras de Nd_2CuMnO_6 e Gd_2CuMnO_6 , esse deslocamento indica que o tempo de relaxação (τ) associado a esse processo é mais curto. Consequentemente, pode-se afirmar que o tempo de relaxação dielétrica diminui na seguinte ordem: $Gd_2CuMnO_6 > Nd_2CuMnO_6 > Eu_2CuMnO_6$.

A região de baixas frequências (à esquerda do pico de M'') está associada ao movimento dos portadores de carga em longas distâncias, refletindo condução por saltos entre sítios energeticamente afastados. Em contrapartida, nas regiões de altas frequências (logo após o pico), os portadores de carga encontram-se confinados em poços de potencial, podendo se mover apenas em curtas distâncias, caracterizando um movimento localizado. Assim, a frequência correspondente ao pico de M'' marca a transição entre o movimento de longo alcance e confinamento espacial de curto alcance [58].

Adicionalmente, observa-se uma tendência de alargamento e assimetria dos picos de M'' com a diminuição do raio iônico do cátion RE . Essa característica revela um desvio em relação ao comportamento ideal previsto pelo modelo de Debye, sugerindo a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. Dentre as amostras estudadas, o composto Gd_2CuMnO_6

apresenta o maior desvio do comportamento de Debye, resultado que está em concordância com as análises de impedância elétrica discutidas na Seção 4.4.2.

A variação simultânea da parte imaginária da impedância elétrica Z'' e da parte imaginária do módulo elétrico M'' em função da frequência, à temperatura ambiente, está apresentada nas Figuras 26. De acordo com Das *et al.* [58], esse tipo de gráfico é útil para distinguir entre contribuições associadas à alta resistência e à baixa capacitância dos elementos do material. A análise conjunta de $Z''_{\max}$ e $M''_{\max}$ permite avaliar a natureza do movimento dos portadores de carga.

A coincidência dos picos máximos de $Z''_{\max}$ e $M''_{\max}$ em uma mesma frequência está relacionada ao movimento de longo alcance dos portadores de carga, característica de um comportamento próximo ao ideal. Por outro lado, a não coincidência desses picos indica que os portadores estão restritos a movimentos de curto alcance, como o transporte localizado dentro de poços de potencial.

Como evidenciado nas Figuras 26, os picos máximos de $Z''_{\max}$ e $M''_{\max}$ não ocorrem nas mesmas frequências para nenhuma das amostras analisadas, o que sugere que a condução é predominantemente limitada a curtas distâncias, ou seja, trata-se de movimento de curto alcance. No entanto, observa-se que, para a amostra de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, apesar dos picos não coincidirem exatamente, suas frequências são bastante próximas, indicando a possível presença de componentes com movimento de longo alcance coexistindo com o processo dominante.

Essa ausência de sobreposição entre os picos de $Z''_{\max}$ e $M''_{\max}$ também é um indicativo de desvio do comportamento ideal de Debye, o que reforça a justificativa para o uso de um elemento de fase constante (CPE) nos ajustes dos circuitos equivalentes descritos na Seção 4.4.2 [58].

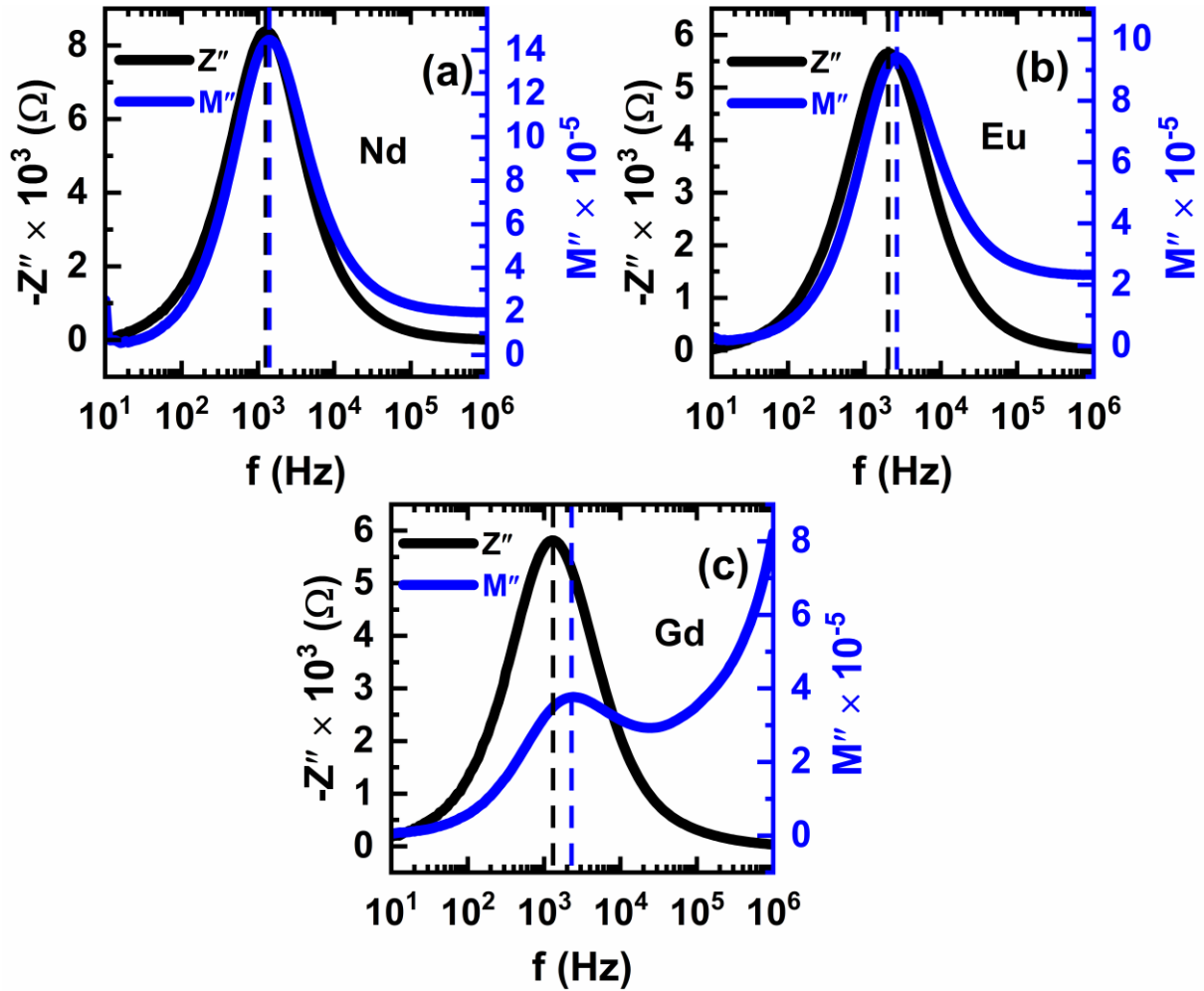


Figura 26 Um estudo comparativo de Z'' e M'' com a frequência da cerâmica RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

A Figura 27 exibe as constantes dielétricas intrínseca (ϵ_0) e extrínseca (ϵ'), a capacitância elétrica (C), a resistência elétrica (R) e a condutividade elétrica em corrente contínua (σ_{DC}) em função do ângulo médio de ligação $\langle Cu/Mn - O - Cu/Mn \rangle$ (ver Figura 27(a) - (c)), da distância de ligação $\langle Cu/Mn - O \rangle$ (ver Figura 27(d) - (f)) e das distorções octaédricas (Δ_d), respectivamente. Os resultados indicam que a constante dielétrica intrínseca (ϵ_0) apresenta uma correlação positiva com o ângulo médio de ligação, sugerindo que um ângulo maior favorece a resposta de polarização do material. No entanto, foi observada uma correlação negativa entre a constante dielétrica intrínseca e a distância de ligação, indicando que ligações mais longas podem reduzir a capacidade do material de polarizar-se de forma eficaz.

Em contraste, a constante dielétrica extrínseca (ϵ') não seguiu essas tendências e mostrou uma dependência mais acentuada das distorções octaédricas, com ϵ' aumentando à medida que as distorções na estrutura octaédrica se intensificavam. Esse comportamento implica que fatores extrínsecos, como defeitos ou contornos de grão, desempenham um papel mais significativo na influência das propriedades dielétricas em comparação com as características estruturais intrínsecas. É importante destacar que as distorções octaédricas parecem ser fundamentais na modulação desses mecanismos extrínsecos, pois podem facilitar a formação de regiões com polarização local e promover o acúmulo de cargas espaciais, aumentando assim a resposta dielétrica geral [57].

No que diz respeito à resistência elétrica e à capacitância, foi observada uma relação direta entre a resistência e o ângulo de ligação, onde a resistência aumentou com ângulos maiores, enquanto diminuiu com o aumento das distâncias de ligação. Essas tendências sugerem que ângulos maiores de ligação podem contribuir para estruturas mais estáveis e com maior resistência, enquanto ligações mais longas podem facilitar o transporte de cargas. Curiosamente, a capacitância não apresentou uma tendência significativa em relação ao ângulo ou à distância de ligação, indicando que outros fatores podem dominar o comportamento da capacitância.

Por fim, constatou-se que a condutividade DC é fortemente influenciada pelas distorções octaédricas. Isso sugere que tais distorções podem criar caminhos que aumentam a mobilidade dos portadores de carga, desempenhando um papel importante na determinação da condutividade desses materiais. Em contraste, a capacitância e a resistência apresentaram dependência mínima em relação às distorções octaédricas, indicando que essas deformações estruturais não afetam significativamente o armazenamento de carga ou a resistência.

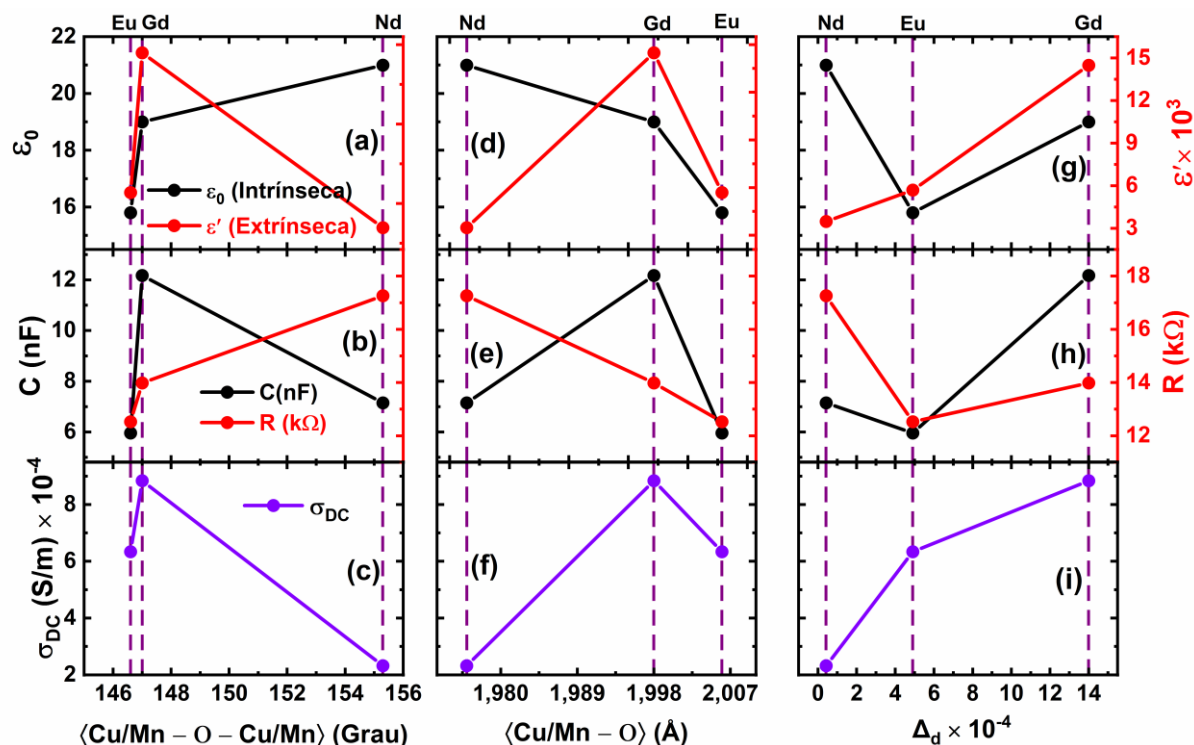


Figura 27 Constante dielétrica intrínseca (ϵ_0) e constante dielétrica extrínseca (ϵ'), capacitância elétrica (C), resistência elétrica (R) e condutividade elétrica DC (σ_{DC}) em função dos ângulos médios de ligação $\langle \text{Cu/Mn-O-Cu/Mn} \rangle$, das distâncias de ligação $\langle \text{Cu/Mn-O} \rangle$ e das distorções dos octaedros (Δ_d).

4.8 Propriedades Estruturais em Função da Temperatura

A Figura 28(a–c) apresenta o padrão de DRX da cerâmica $RE_2\text{CuMnO}_6$ ($RE = \text{Nd, Eu e Gd}$) em função da temperatura. Em toda a faixa de temperatura analisada (303–873 K), não foram observados picos adicionais e nem divisão de picos, indicando estabilidade estrutural das amostras.

Os picos mais intensos, correspondente a reflexão de Bragg (112), deslocam-se progressivamente para ângulos 2θ menores com o aumento da temperatura nas três cerâmicas. Por outro lado, picos associados à reflexão de Bragg (020) apresentam deslocamento para ângulos 2θ maiores, conforme evidenciado nos *insets* da Figura 28(a–c). De acordo com a lei de Bragg [$n\lambda = 2d\sin(\theta)$], deslocamentos para maiores ângulos indicam redução das distâncias interplanares, e vice-versa. Assim, as mudanças observadas nas reflexões Bragg (020) sugerem uma contração ao longo da direção [020], caracterizando uma expansão térmica negativa

(ETN), enquanto os deslocamentos das reflexões apontam para uma expansão térmica positiva (ETP) na direção $[112]$.

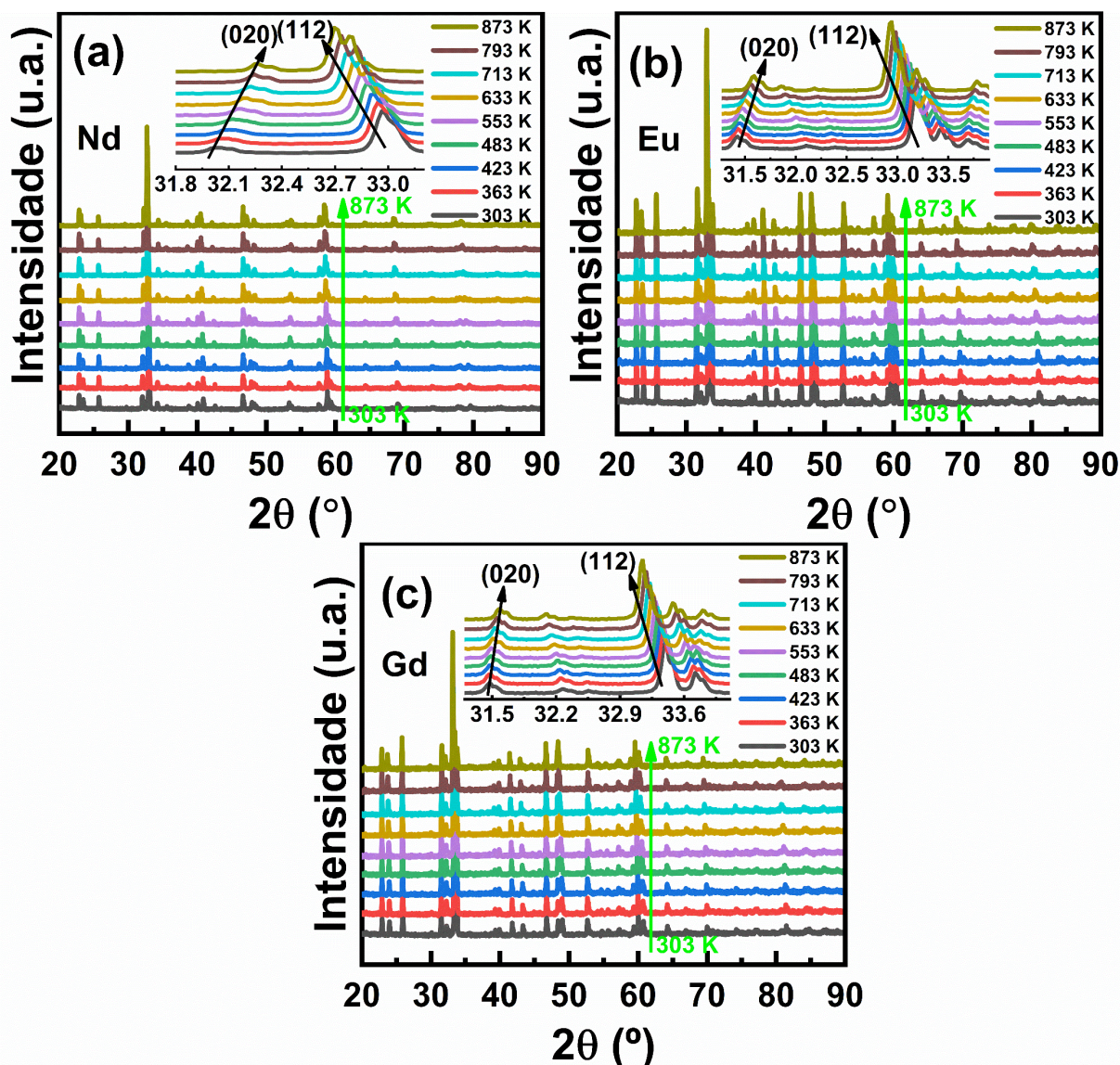


Figura 28 Padrões de DRX coletados em diferentes temperaturas.

Todos os dados de DRX em função da temperatura foram ajustados, mantendo-se a estrutura ortorrômbica desordenada pertencente ao grupo espacial $Pbnm$ (n° 62), o que descarta a ocorrência de transições estruturais globais até 873 K. Os perfis de refinamento de Rietveld, obtidos com o auxílio do software GSAS-II [78] juntamente com os padrões DRX

experimentais coletados na temperatura de 303 K e 873 K, estão apresentados na Figura 29, respectivamente.

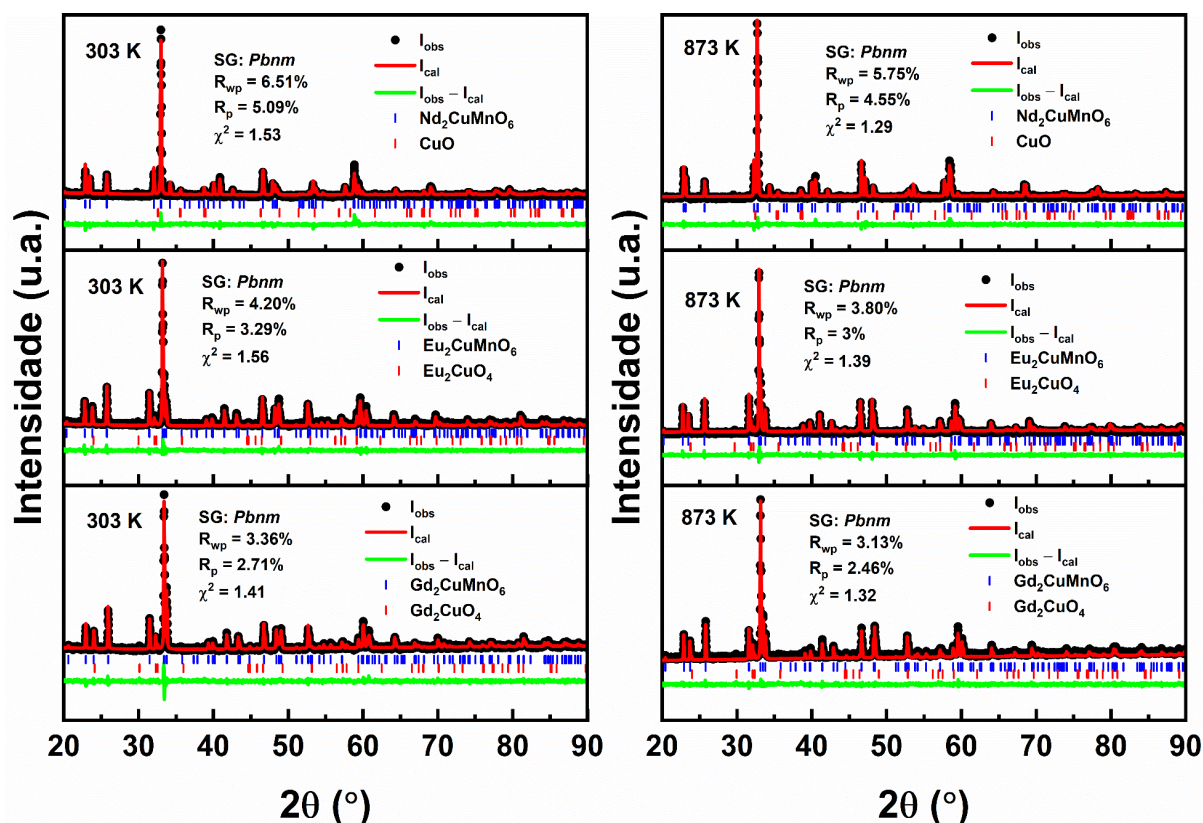


Figura 29 Padrões de DRX coletados nas temperaturas 303 K e 873 K.

As proporções das fases secundárias RE_2CuO_4 ($RE = Eu$ e Gd) e CuO permaneceram praticamente constantes ao longo de toda faixa de temperatura investigada. As posições dos sítios de Wyckoff e atômicas, bem como os tamanhos dos cristalitos (D) e as microtensões (ϵ), extraídos do refinamento realizados a 303 e 873 K), encontram-se resumidos na Tabela 17.

Tabela 17 Posições dos sítios de Wyckoff e atômicas, bem como os tamanhos dos cristalitos (**D**) e as microtensões (ϵ).

<i>RE</i>	Nd		Eu		Gd	
	303 K	873 K	303 K	873 K	303 K	873 K
	4c					
x	– 0,007(1)	– 0,006(1)	0,985(5)	0,986(5)	– 0,0146(6)	– 0,0138(6)
y	0,0513(3)	0,0448(3)	0,0686(2)	0,0628(2)	0,0715(3)	0,0674(3)
z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
Mn,Cu	4b					
x	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
y	0	0	0	0	0	0
z	0	0	0	0	0	0
O1	4c					
x	0,101(5)	0,078(5)	0,092(2)	0,094(2)	0,100(2)	0,099(2)
y	0,477(4)	0,477(3)	0,475(2)	0,485(2)	0,472(2)	0,483(2)
z	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
O2	8d					
x	– 0,221(4)	– 0,199(3)	0,702(2)	0,706(2)	0,707(2)	0,708(2)
y	– 0,218(3)	– 0,227(3)	0,312(1)	0,308(2)	0,314(2)	0,301(2)
z	0,057(1)	0,054(1)	0,053(1)	0,050(1)	0,055(1)	0,058(1)
D (nm)	398(18)	735(45)	300(8)	616(28)	347(12)	669(39)
ϵ (%)	0,278(7)	0,191(5)	0,210(6)	0,184(5)	0,233(6)	0,198(5)

A Figura 30 apresenta a variação dos parâmetros de rede a , b , c e do volume da célula unitária (V) em função da temperatura, obtida por meio de refinamentos de Rietveld a partir dos dados de DRX, na faixa de 303 a 873 K, para as três cerâmicas estudadas. Durante o aquecimento, observou-se uma expansão térmica anisotrópica dos parâmetros a e c , bem como do volume da célula unitária em todas as amostras. Em contraste, o parâmetro b exibiu um comportamento de contração térmica com o aumento da temperatura. Este efeito corresponde a uma expansão térmica negativa (ETN) uniaxial ao longo da direção b , sendo esta a primeira

vez que tal comportamento é reportado em compostos da família RE_2CuMnO_6 (RE = elementos das terras-raras).

Como discutido anteriormente, o deslocamento das reflexões de Bragg associadas ao plano [020] para ângulos 2θ maiores, evidenciado na Fig. 28, está diretamente relacionado à redução do parâmetro de rede b . Dentre os parâmetros cristalográficos, c apresentou a maior variação térmica nas três amostras analisadas. Por outro lado, o parâmetro b do composto Gd_2CuMnO_6 apresentou a menor variação ($\Delta b_{(Gd)} = -0,018 \text{ \AA}$) quando comparado às variações observadas para Eu_2CuMnO_6 ($\Delta b_{(Eu)} = -0,028 \text{ \AA}$) e Nd_2CuMnO_6 ($\Delta b_{(Nd)} = -0,037 \text{ \AA}$).

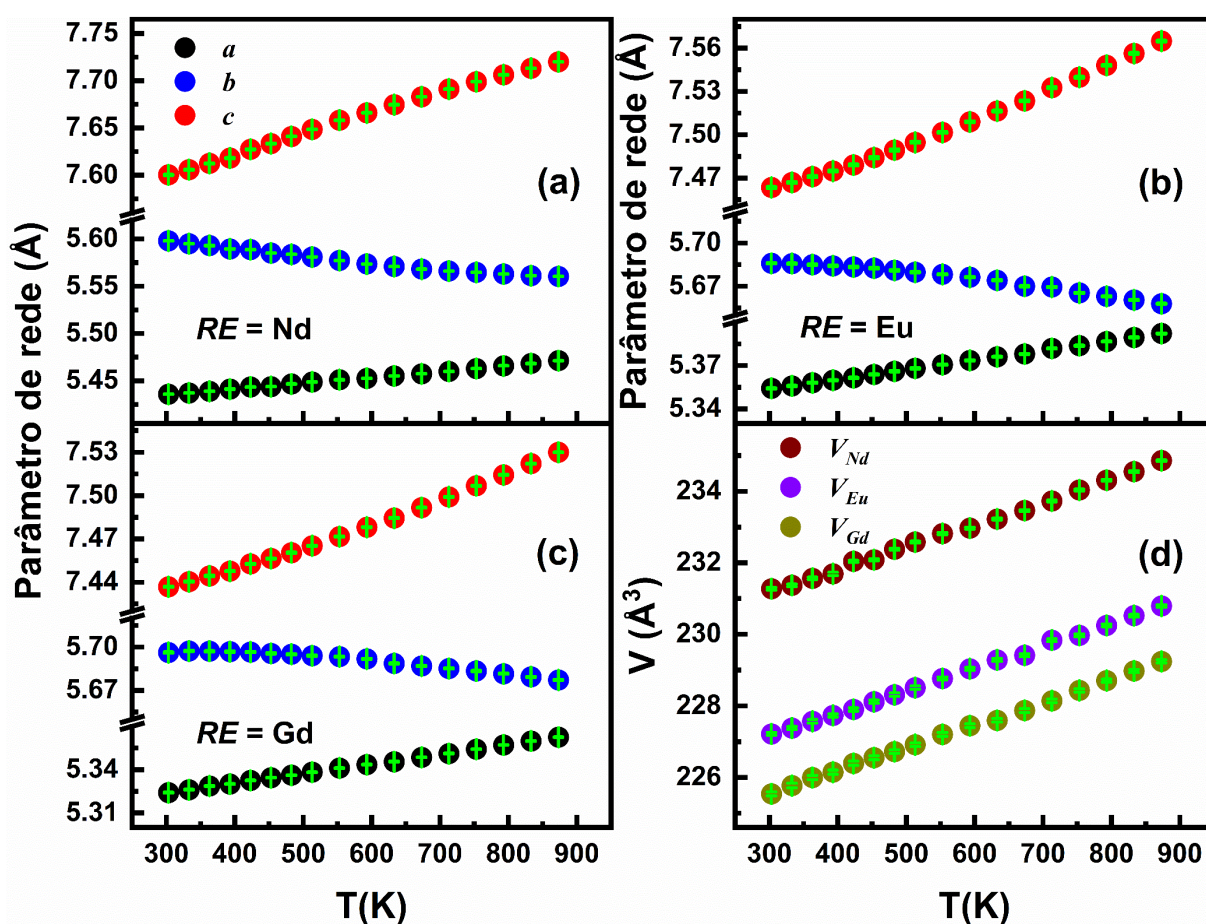


Figura 30 (a–c) Variação dos parâmetros de rede e (d) do volume da célula unitária em função da temperatura.

Considerando a temperatura intermediária de 553 K, observa-se que as relações entre os parâmetros de rede seguem a tendência: [$a_{(Nd)} > a_{(Eu)} > a_{(Gd)}$, $b_{(Nd)} < b < b_{(Gd)}$ e $c_{(Nd)} > c_{(Eu)} > c_{(Gd)}$], semelhantes àsquelas observadas a 303 K. Tais tendências refletem diretamente as diferenças nos raios iônicos dos íons RE^{3+} , mantendo-se consistentes ao longo do intervalo de temperatura analisado.

A Figura 31(a–d) apresenta as variações relativas dos parâmetros de rede ($\Delta L/L_0$) e volume da célula unitária ($\Delta V/V_0$) em função variação de temperatura (ΔT), acompanhada de suas respectivas incertezas experimentais, representadas pelas barras de erro (em verde). L designa os parâmetros de rede a , b e c , enquanto L_0 e V_0 correspondem aos valores de referências obtidos a $T = 303$ K. Com base nas inclinações das curvas de ajuste linear (indicadas em vermelho), foram determinados os coeficientes de expansão térmica (α), para cada direção cristalográfica, cujos valores estão indicados no canto superior esquerdo de cada gráfico em Figura 31(a–d).

Observa-se que os CET obtidos são positivos para as direções a e c , bem como para o volume da célula unitária, em todas as amostras. No entanto, na direção b , os valores de α são negativos, confirmando a ocorrência de uma expansão térmica negativa (ETN) uniaxial ao longo desse eixo cristalográfico nas três cerâmicas analisadas.

Conforme ilustrado na Figura 31(d), a variação relativa do volume da célula unitária é ligeiramente superior na amostra de Gd_2CuMnO_6 em comparação com as demais. Por outro lado, as diferenças entre as variações relativas de volume observadas para Eu_2CuMnO_6 e Nd_2CuMnO_6 são inferiores a 2%, indicando um comportamento térmico semelhante entre essas duas composições.

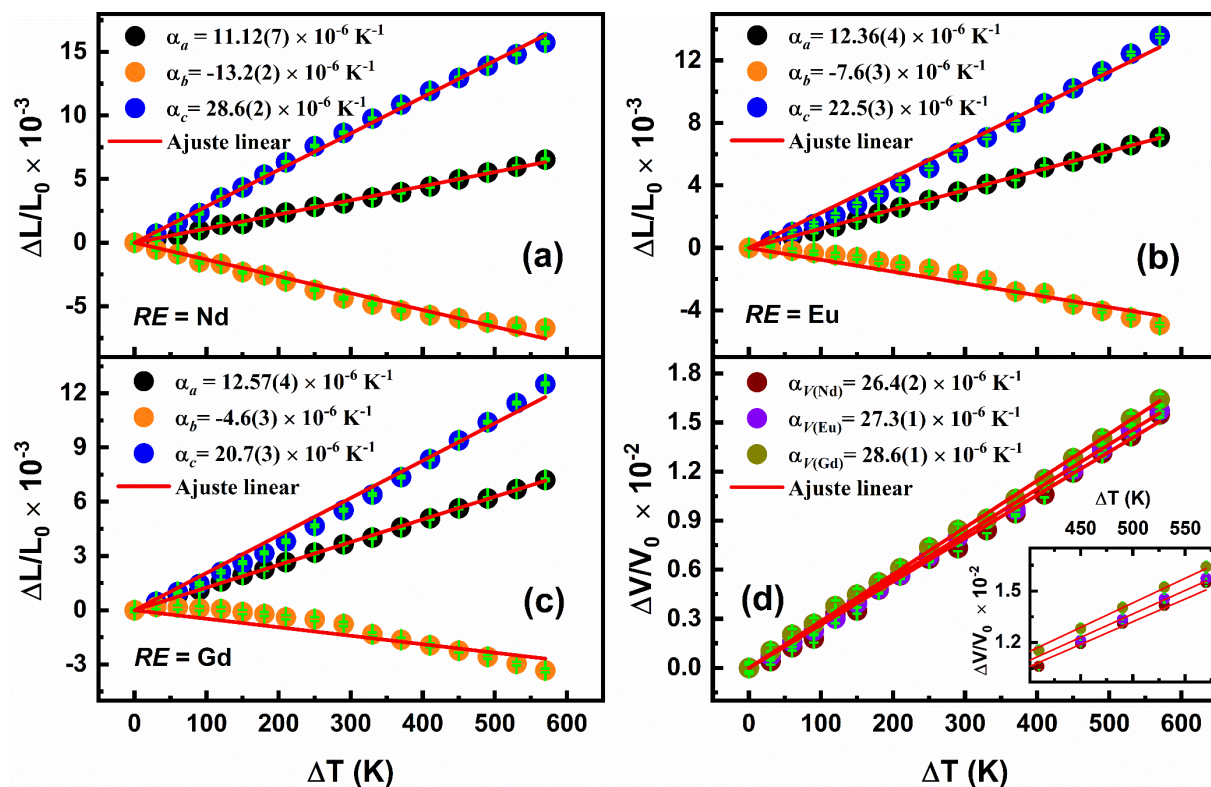


Figura 31 Expansão térmica relativa em função da temperatura.

Na Figura 32, apresentamos os gráficos dos CET em função dos raios iônicos das terras raras RE^{3+} (Nd^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+}) para as cerâmicas RE_2CuMnO_6 . Observa-se que coeficiente α_c apresenta uma tendência linear crescente bem definida com o aumento do raio iônico, evidenciando uma forte correlação positiva entre a expansão térmica na direção c e o tamanho do cátion RE^{3+} . Esse comportamento sugere que a direção c é particularmente sensível à modulação do volume causado pela substituição dos íons RE , refletindo-se em um aumento mais pronunciado da expansão térmica com íons de maior raio.

Em contraste, α_a exibe uma tendência de decréscimo quase linear, embora mais branda, à medida que o raio iônico aumenta. Essa resposta anisotrópica indica que a direção a sofre menor influência volumétrica da variação do tamanho do cátion RE^{3+} , possivelmente devido a restrições estruturais mais rígidas nessa direção.

Para α_b , parâmetro associado à expansão térmica negativa (ETN) uniaxial, observa-se um comportamento não linear. Os valores tornam-se progressivamente mais negativos com o aumento do raio iônico, o que indica uma intensificação da contração térmica ao longo do eixo b para cátions menores. Este efeito pode estar relacionado à distorção crescente da rede cristalina e à maior rigidez da estrutura ao longo desta direção, conforme o volume do cátion RE^{3+} diminui.

Uma tendência semelhante é verificada para α_V , que também decresce de maneira não linear com a elevação do raio iônico. Essa correlação indica que, além da anisotropia térmica observada individualmente nos eixos cristalográficos, o volume total da célula unitária também é significativamente influenciado pelo tamanho do íon RE^{3+} .

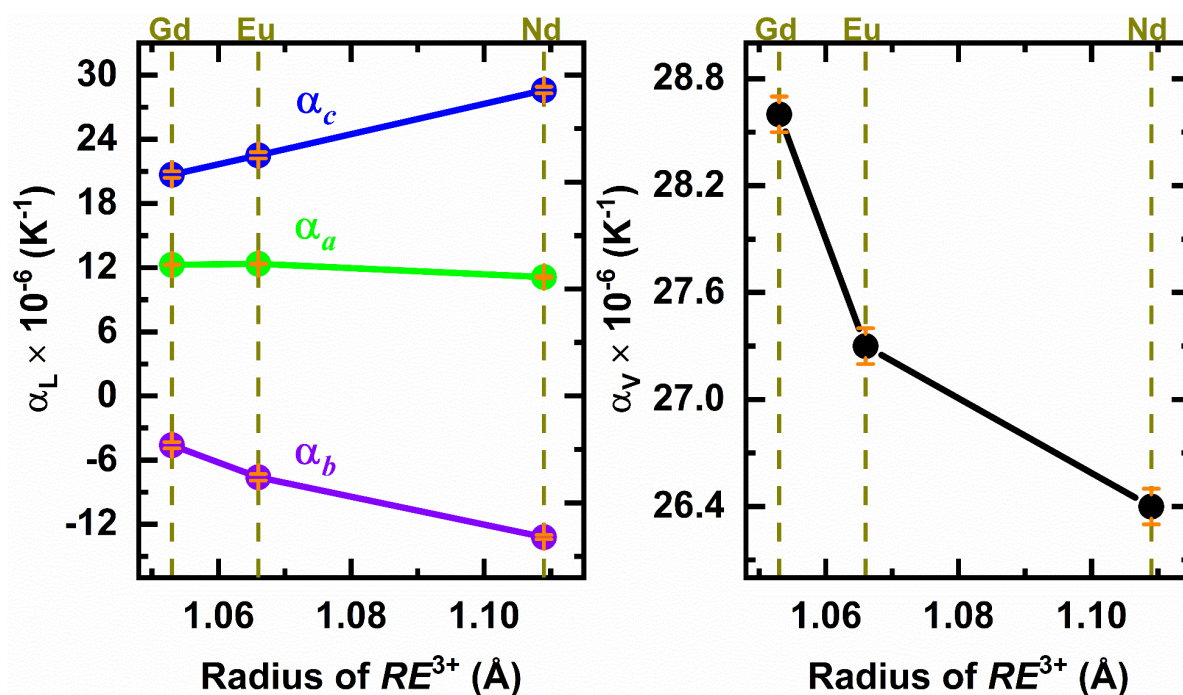


Figura 32 Coeficiente de expansão térmica em função dos raios iônicos dos elementos das terras-raras RE^{3+} .

4.9 Espectroscopia de Impedância em função da Temperatura

Nesta seção, a IS foi utilizada para estudar os parâmetros dielétricos e elétricos do composto RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) em diferentes faixas de temperatura. Essa abordagem oferece informações detalhadas sobre os mecanismos de transporte de carga, bem como sobre os processos de polarização e acúmulo de carga espacial no material.

A análise em função da temperatura permite observar a evolução térmica desses parâmetros, proporcionando uma compreensão mais abrangente dos fenômenos físicos que regem o comportamento elétrico do composto. Dessa forma, a IS se consolida como uma ferramenta poderosa para correlacionar as propriedades estruturais e elétricas aos mecanismos de condução termicamente ativados.

4.9.1 Variação com a temperatura de Z' e Z''

A impedância elétrica complexa dos compostos RE_2CuMnO_2 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) foi analisada em função da frequência (10 Hz – 1 MHz) e temperatura (27–192 °C), com o objetivo de investigar os mecanismos de relaxamento e propriedades elétricas desses materiais. A Figura 33(a–c) apresentam a parte real da impedância (Z') em diferentes temperaturas.

Para todos os compostos, Z' exibe uma região praticamente constante em baixas frequências, seguida de uma queda acentuada com o aumento da frequência, comportamento típico de materiais semicondutores com acúmulo de carga espacial [149]. A fusão das curvas em altas frequências sugere liberação de carga espacial e diminuição das barreiras internas [140,150].

Para a cerâmica Nd_2CuMnO_6 (Figura 33a), Z' diminui com o aumento da temperatura até 147 °C, seguido de um leve aumento em 162 °C (indicando comportamento de coeficiente de resistência de temperatura positivo, PTCR), antes de voltar a diminuir, configurando uma

transição local metálica [151–154]. Nas demais faixas, o material exibe comportamento típico de coeficiente de resistência de temperatura negativo (NTCR) [154].

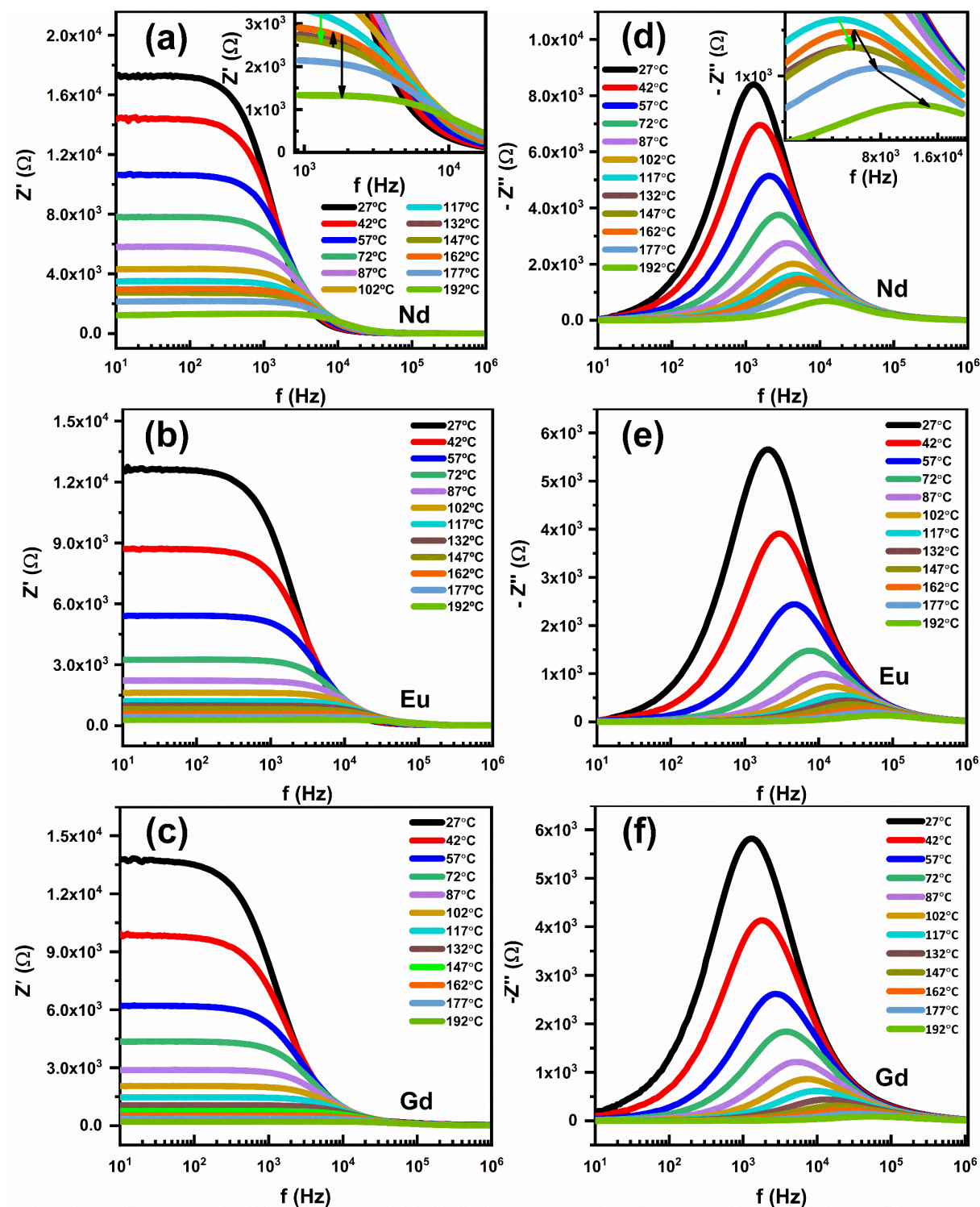


Figura 33 (a–c) Parte real, (d–f) parte imaginária do gráfico de impedância como uma função da frequência em diferentes temperaturas.

Já os compostos $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ (Figuras 33b e 33c) mostram comportamento contínuo de NTCR em toda a faixa de temperatura investigada, sem indicação de transição metálica. Em temperaturas elevadas, Z' tende a se tornar independente da frequência, reforçando a natureza semicondutora desses materiais.

A Figura 33(d–f) mostra os espectros da parte imaginária da impedância (Z'') em função da frequência, em diferentes temperaturas, para os compostos $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd). Observa-se um único pico de relaxação para cada temperatura, indicando um único mecanismo dominante. Com o aumento da temperatura, esses picos se deslocam para frequências mais altas, refletindo ativação térmica do processo de relaxamento, enquanto suas amplitudes diminuem, exceto na faixa de 147–162 °C para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, onde ocorre um aumento anômalo (Figura 33d, seta preta), sugerindo uma transição de comportamento elétrico.

Na mesma amostra, entre 132 e 162 °C, as frequências dos picos permanecem constantes, indicando supressão temporária da ativação térmica. Acima de 162 °C, o deslocamento dos picos para frequências mais altas é retomado. Também se observa alargamento assimétrico dos picos com o aumento da temperatura, evidenciando uma distribuição de tempos de relaxamento dependente da temperatura [155]. O tempo de relaxamento mais provável é dado por $\tau_{max} = 1/2\pi f_{max}$. Por fim, todas as curvas de Z'' convergem em altas frequências, sugerindo acúmulo de carga espacial comum aos três compostos.

A dependência da frequência de relaxação f_{max} , correspondentes ao pico máximo de Z''_{max} , em função da temperatura, foi modelada utilizando a equação de Arrhenius:

$$f_{max} = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.19)$$

onde f_0 é o fator pré-exponencial, k_B é a constante de Boltzmann e E_a é a energia de ativação e T é a temperatura absoluta.

A energia de ativação associada ao processo de relaxamento foi determinada a partir dos ajustes lineares de $\log(f_{max})$ vs. $1000/T$, conforme ilustrado na Figura 34. Os valores obtidos são de 0,48 e 0,145 eV para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, 0,249 eV para $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e 0,269 eV para $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$. Para a amostra de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ observam-se duas regiões de ativação térmica ($\leq 132^\circ\text{C}$ e $\geq 162^\circ\text{C}$), separadas por uma faixa intermediária (132–162 °C) com ausência de ativação térmica aparente.

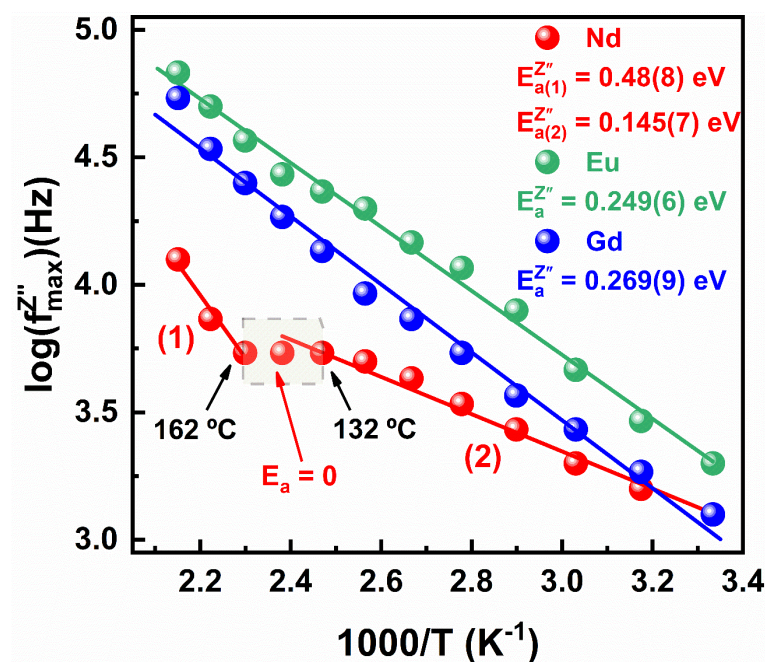


Figura 34 Gráficos de Arrhenius evidenciam a dependência de $\log(f''_{max})$ em função de $1000/T$.

4.9.2 Diagramas de Nyquist dependentes da temperatura

A Figura 35(a–c) apresenta os gráficos de Nyquist das cerâmicas de RE_2CuMnO_6 , na faixa de frequências que vai de 10 Hz a 1 MHz, e em temperaturas que variam de 27 a 192 °C.

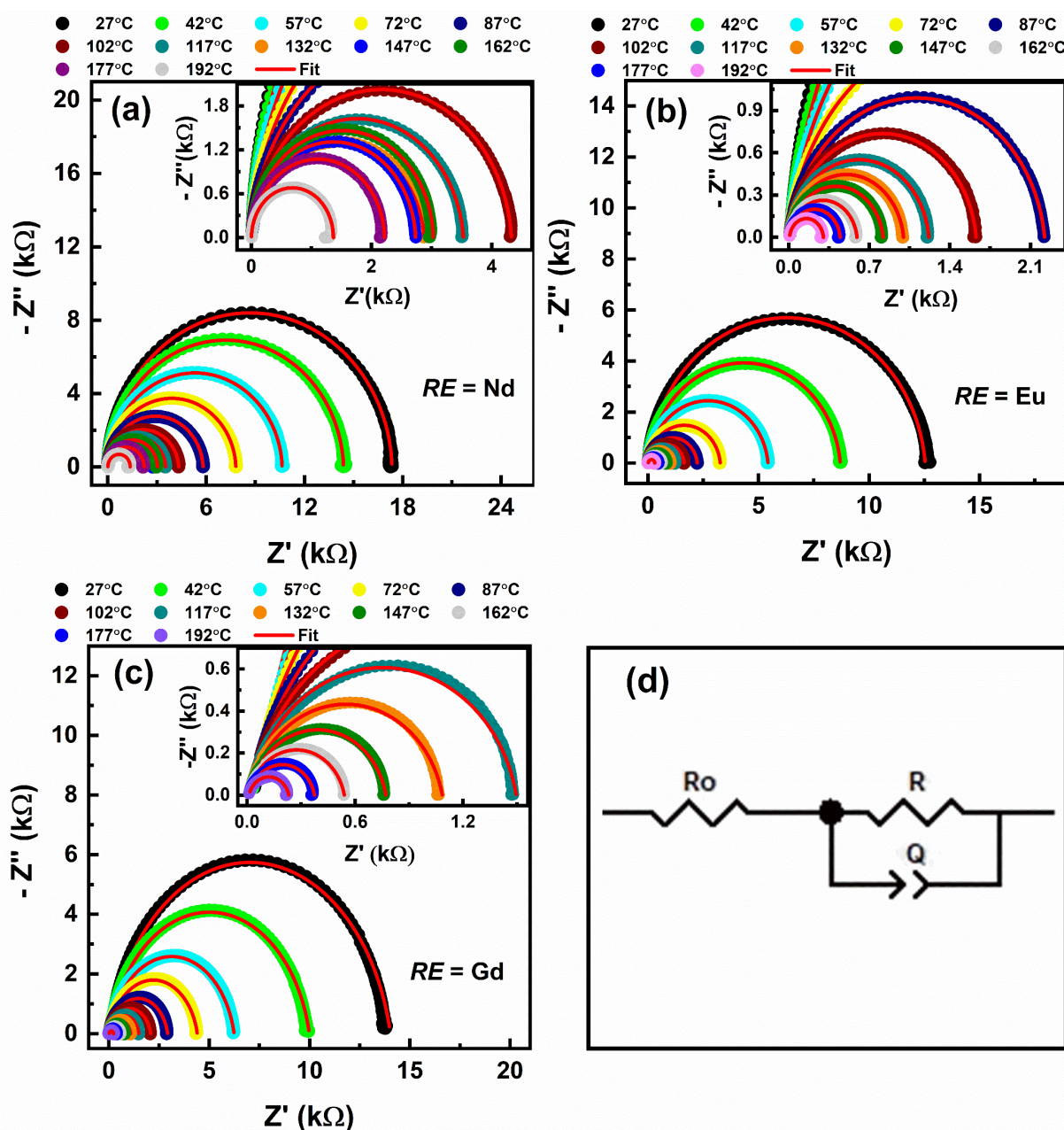


Figura 35 Gráficos de Nyquist da impedância para os materiais (a) Nd_2CuMnO_6 , (b) Eu_2CuMnO_6 , (c) Gd_2CuMnO_6 em diferentes temperaturas, e (d) o circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados nas três cerâmicas.

Nesses gráficos, pode-se observar que as cerâmicas exibem um único arco semicircular deprimido, com seus centros localizados abaixo do eixo real para todas as temperaturas consideradas. Essa característica fornece evidências que sustentam que o comportamento de relaxamento das cerâmicas em questão é do tipo não Debye. Devido à presença de um único arco semicircular, pode-se sugerir que apenas as contribuições dos grãos exercem influência sobre as propriedades dielétricas e elétricas desses materiais.

Na Figura 35, é possível notar que o diâmetro dos arcos semicirculares das amostras diminui à medida que a temperatura aumenta. Uma exceção notável é a amostra de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, que apresenta um mínimo em torno de 132 °C (conforme evidenciado no *inset* da Fig. 35(a)). Acima dessa temperatura, o diâmetro do arco do semicírculo aumenta, alcançando um máximo em 162 °C, antes de retornar a diminuir ao ultrapassar esse limite. Esse comportamento, aliado às discussões anteriores sobre a anomalia nas temperaturas de mínimo e máximo dos arcos semicirculares, sugere transições do tipo semicondutor – metal e, em seguida, de metal – semicondutor, respectivamente [156].

Todos os gráficos da Figura 35 foram modelados com base em um circuito equivalente formado por três elementos: R_0 , R e Q . Este circuito é composto por uma combinação em série de R_0 e R , juntamente com uma combinação em paralelo de R e Q , em que R_0 é a resistência ôhmica resultante do deslocamento do semicírculo em relação à origem do eixo da impedância real, enquanto R e Q correspondem às resistências e aos elementos de fase constante (CPE) que decorrem exclusivamente das contribuições do grão, conforme ilustrado na Figura 35(d). A Eq. 4.16 apresentou o melhor ajuste ao modelo de circuito em todas as temperaturas analisadas. As expressões das componentes da parte real (Z') e imaginária (Z'') da impedância relacionadas ao circuito equivalente são [141]:

$$Z'_Q = R_0 + \frac{R \left(1 + RQ\omega^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right)}{\left(1 + RQ\omega^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right)^2 + \left(RQ\omega^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right)^2} \quad (4.20)$$

$$-Z''_Q = \frac{R^2 Q \omega^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{\left(1 + RQ\omega^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right)^2 + \left(RQ\omega^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right)^2} \quad (4)$$

Os valores dos parâmetros ajustados (R_0 , R , C e α) nas temperaturas analisadas para os circuitos equivalentes dos compostos RE_2CuMnO_6 ($RE = \text{Nd}$, Eu e Gd) estão ilustrados na Figura 36. É importante destacar que o valor real da capacitância (C) foi determinado utilizando a Eq. 4.17.

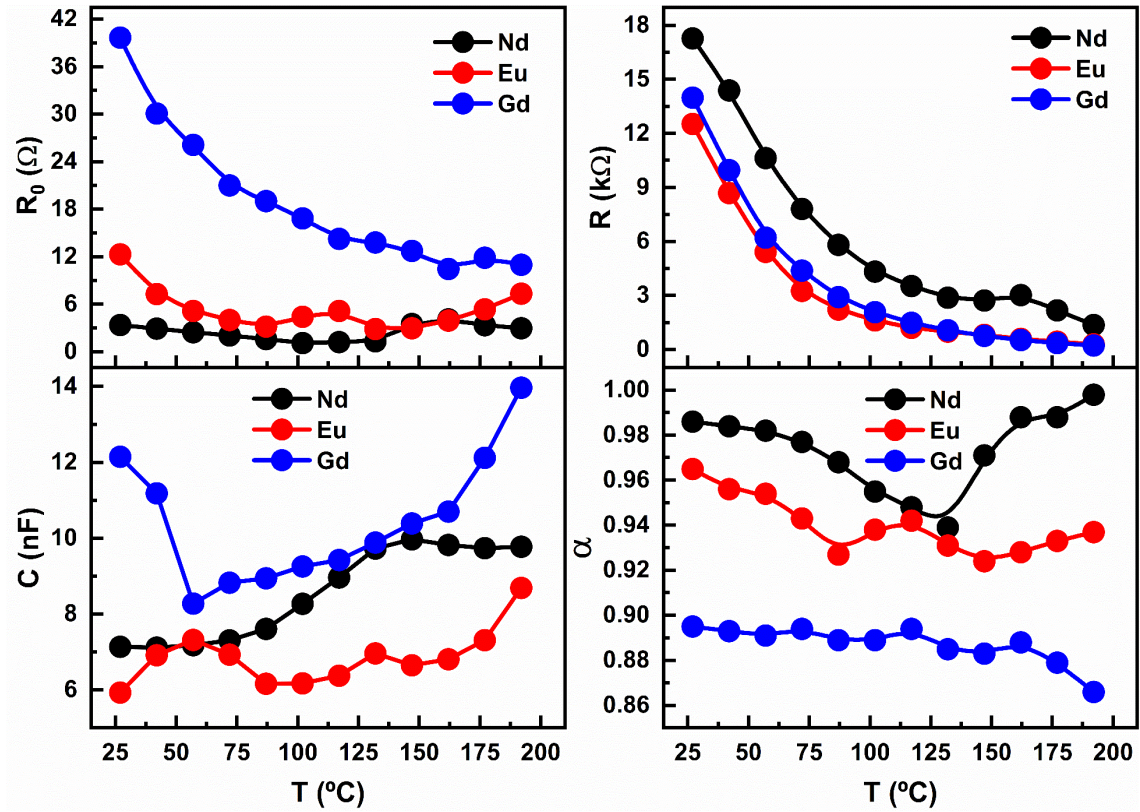


Figura 36 Gráficos de R_0 , R , C e α em função da temperatura para as cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = \text{Nd}$, Eu e Gd).

A Figura 36 apresenta os parâmetros ajustados do circuito equivalente em função da temperatura. Observa-se que: (i) As resistências R_0 (Ω) da amostra de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ são mais elevadas que nas demais, com tendência de queda com o aumento da temperatura, o que justifica o maior afastamento dos arcos semicirculares em relação à origem. Para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, essa tendência não é evidente. (ii) As resistências R ($\text{k}\Omega$) diminuem com a temperatura para todas as amostras, sendo mais altas em $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$. Em baixas temperaturas, os valores de R de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ superam os de $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, mas em altas temperaturas esses valores se aproximam. (iii) As capacitâncias C (nF) não apresentam variação monótona com a temperatura. $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ exibe os maiores valores, enquanto $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta os menores. (iv) O expoente α , associado ao CPE, mantém-se abaixo da unidade para todas as amostras, confirmando a natureza não-Debye do relaxamento. $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta os maiores valores de α (mais próximos de 1), indicando menor desvio do modelo de Debye. Já $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, com $\alpha < 0,9$, exibe o maior desvio em relação a esse modelo.

4.10 Análise das Propriedades Dielétricas em Função da Temperatura

4.10.1 Comportamento da Constante Dielétrica ϵ' em Função da Temperatura

A Figura 37(a–c) mostra a variação da constante dielétrica real (ϵ') com a frequência e a temperatura para os compostos $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Em baixas frequências, ϵ' apresenta valores elevados, atribuídos à polarização de eletrodo [157] ou à polarização de carga espacial (interfacial), consideradas contribuições de origem extrínseca, esta última é descrita pelo modelo de Maxwell-Wagner (M-W) [58], envolvendo acúmulo de carga nos limites de grão. A 27°C e 10^3 Hz, os valores de ϵ' são $\sim 3,484$ (Nd), $\sim 5,693$ (Eu) e $\sim 14,491$ (Gd), decrescendo com a frequência e aumentando com a temperatura, conforme esperado [158]. Tal comportamento está relacionado à incapacidade dos dipolos de acompanhar o campo elétrico oscilante em altas frequências [44,58].

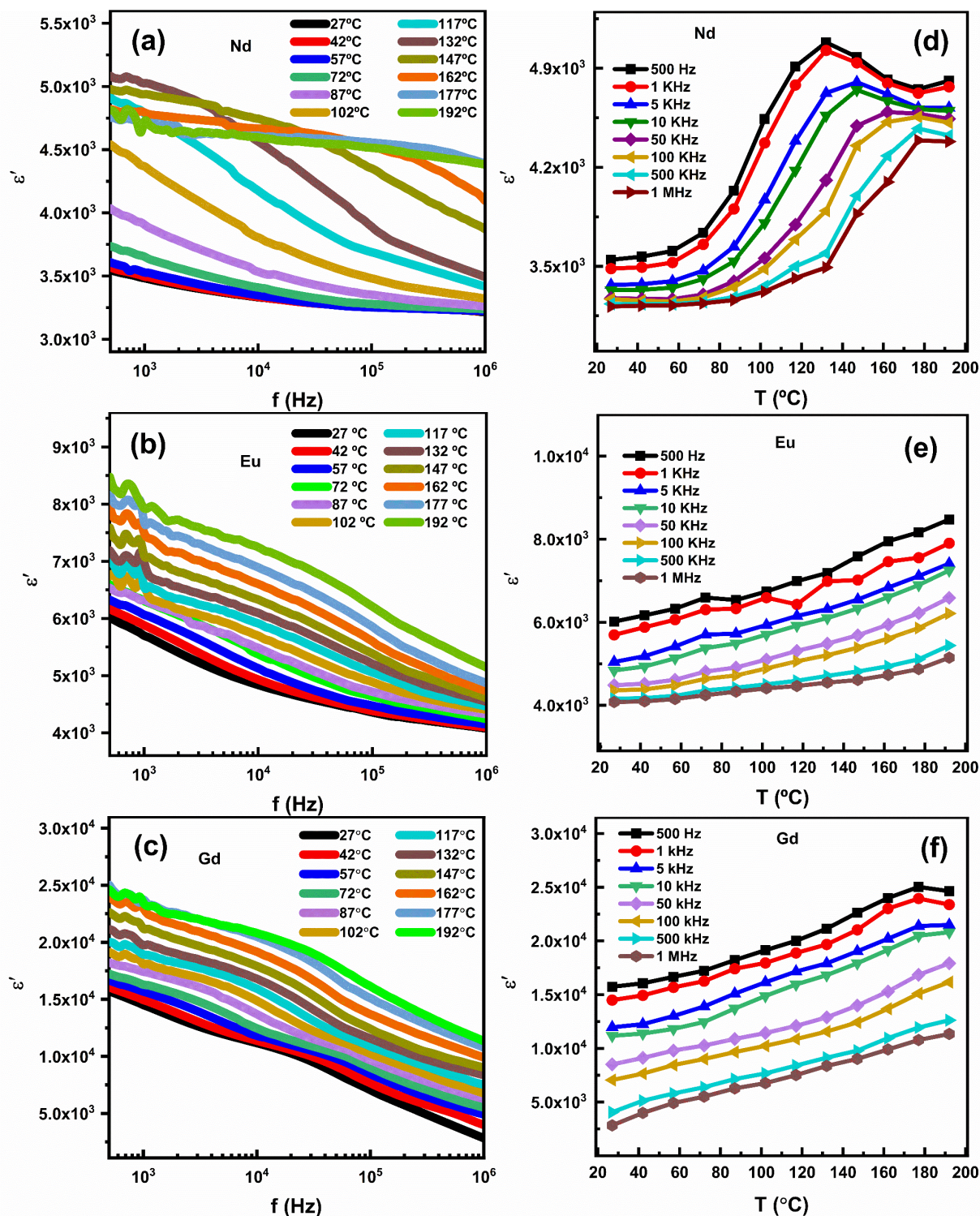


Figura 37 (a–c) Gráficos da parte real da constante dielétrica em função da frequência para diferentes temperaturas e (d–f) da temperatura para diferentes frequências para amostra RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

No entanto, a amostra Nd_2CuMnO_6 exibe comportamento anômalo: para $f < 10^4$ Hz, ϵ' diminui com o aumento da temperatura acima de 132 °C. Além disso, apresenta uma variação

mais gradual de ϵ' com a frequência, ao passo que $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ mostra uma queda mais acentuada. A dispersão dielétrica entre 10^6 Hz e 10^3 Hz a 27°C é de $\sim 7\%$ (Nd), $\sim 28\%$ (Eu) e $\sim 80\%$ (Gd), confirmando maior dispersão para $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$. A 192°C , essas variações são $\sim 8\%$, $\sim 34\%$ e $\sim 50\%$, respectivamente.

Na Figura 37, observa-se que ϵ' aumenta continuamente com a temperatura para $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, diminuindo com a frequência em toda a faixa térmica analisada. Já para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, ϵ' apresenta uma anomalia dielétrica característica, com valor máximo em uma determinada temperatura, sugerindo uma possível transição ferroelétrica-paraelétrica [143,157,159–163].

Apesar da simetria centrossimétrica $Pbnm$, os possíveis mecanismos que podem causar essa transição são: a distorção induzida por ligações $\text{Nd}^{3+}\text{--O}^{2-}$ [160,161], interações $\text{Mn}^{4+}\text{--O--Mn}^{3+}$ ou $\text{Cu}^{2+}\text{--O--Cu}^{3+}$ [159] e ordenamento de cargas $\text{Cu}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ [162], que podem gerar regiões polares. A reversão dessas regiões sob campo elétrico externo está associada à elevada ϵ' . Em altas frequências, essa reversão é ineficaz, resultando em comportamento relaxado compatível com a natureza semicondutora do material [162].

O recíproco da constante dielétrica ($1/\epsilon'$) e a temperatura (T_m) correspondente ao valor máximo de ϵ' para materiais ferroelétricos relaxores seguem a proposta por Uchino e Nomura, descrita pela lei de Curie-Weiss modificada, conforma apresentado em [143,164]:

$$\frac{1}{\epsilon'} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (4.21)$$

onde C' é uma constante do material e γ é o coeficiente de difusão, o qual caracteriza a natureza da transição de fase dielétrica. Para uma transição de fase difusa, o valor de γ encontra-se no

intervalo $1 < \gamma < 2$; no caso de uma transição clássica, $\gamma = 1$; e para o relaxor ferroelétrico ideal, $\gamma = 2$ [165].

A Figura 38 apresenta o gráfico de $\log(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m)$ vs. $\log(T - T_m)$, obtido para frequência de 500 Hz. O valor de γ , determinado por meio de ajuste linear utilizando a Eq. (4.21) foi de 1,13. Esse resultado evidencia que a cerâmica de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta uma transição de fase difusa pouco pronunciada, característica típica de materiais com comportamento relaxor.

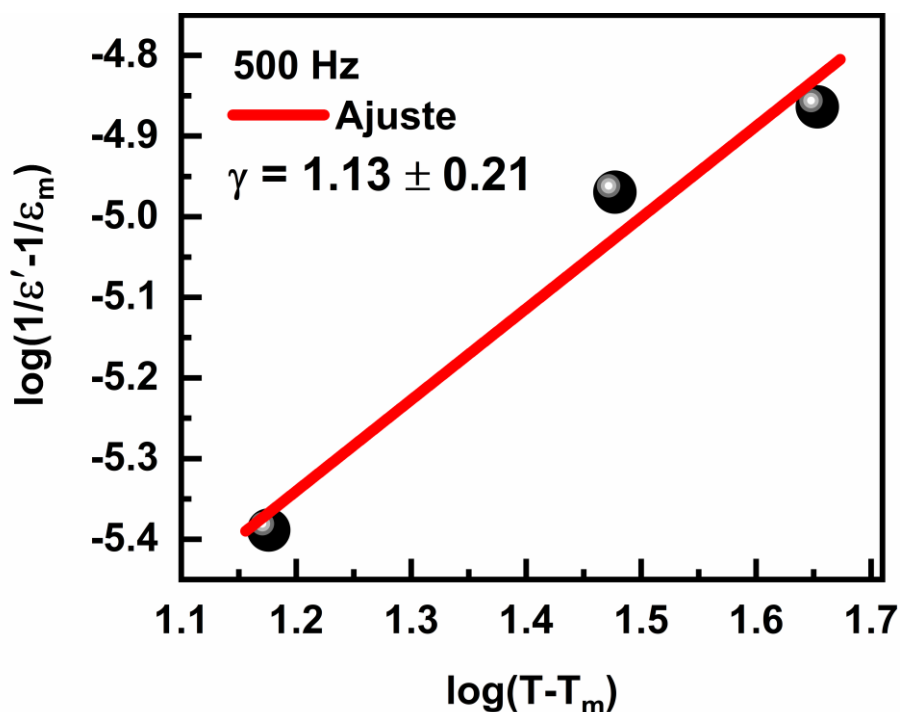


Figura 38 $\log(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m)$ vs. $\log(T - T_m)$ para frequência 500 Hz para a amostra de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$.

A Figura 39 mostra a variação da constante dielétrica em função dos raios iônicos dos elementos das terra-raras, para as temperaturas fixas de 27 °C e 192 °C, sob uma frequência de 10^3 Hz. Observa-se uma tendência clara aumento da constante dielétrica com a diminuição do raio iônico, indicando que os cátions menores favorecem maior polarização. Essa relação permanece consistente mesmo com a elevação da temperatura, sugerindo que o efeito do raio iônico sobre a resposta dielétrica é dominante em ambas as condições térmicas.

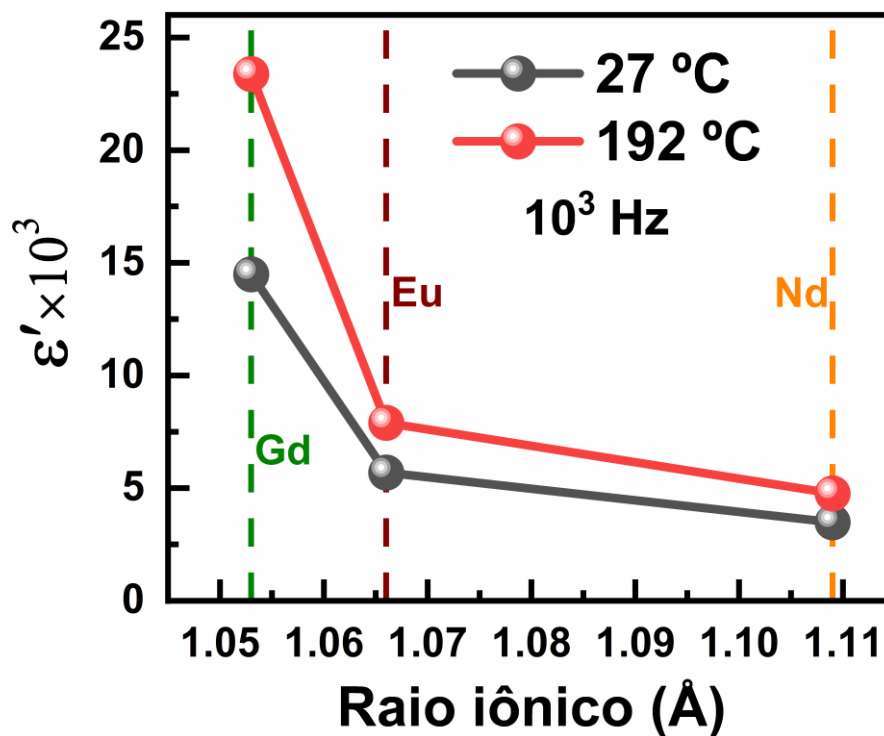


Figura 39 Constante dielétrica real em função do raio iônico RE (Nd, Eu e Gd).

4.10.2 $\epsilon'' \times f$ e $\tan \delta \times f$ Dependentes da Temperatura

A Figura 40(a-f) mostra a variação da parte imaginária da constante dielétrica (ϵ'') e da tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) em função da frequência, para diferentes temperaturas e todas as amostras analisadas. Observa-se que ambos os parâmetros apresentam valores elevados em baixas frequências, diminuindo significativamente com o aumento da frequência, independentemente da temperatura.

Comparando-se com os dados da Figura 37(a-c), verifica-se que $\epsilon''(f) > \epsilon'(f)$ o que é atribuído à condutividade DC, que pode mascarar os efeitos de [44]. Nesse regime, destaca-se a polarização de (M-W) como o principal mecanismo atuante [44,166], caracterizada pela

dependência de f^{-1} em ϵ'' [14], enquanto a contribuição do modelo de Debye tende a zero [167].

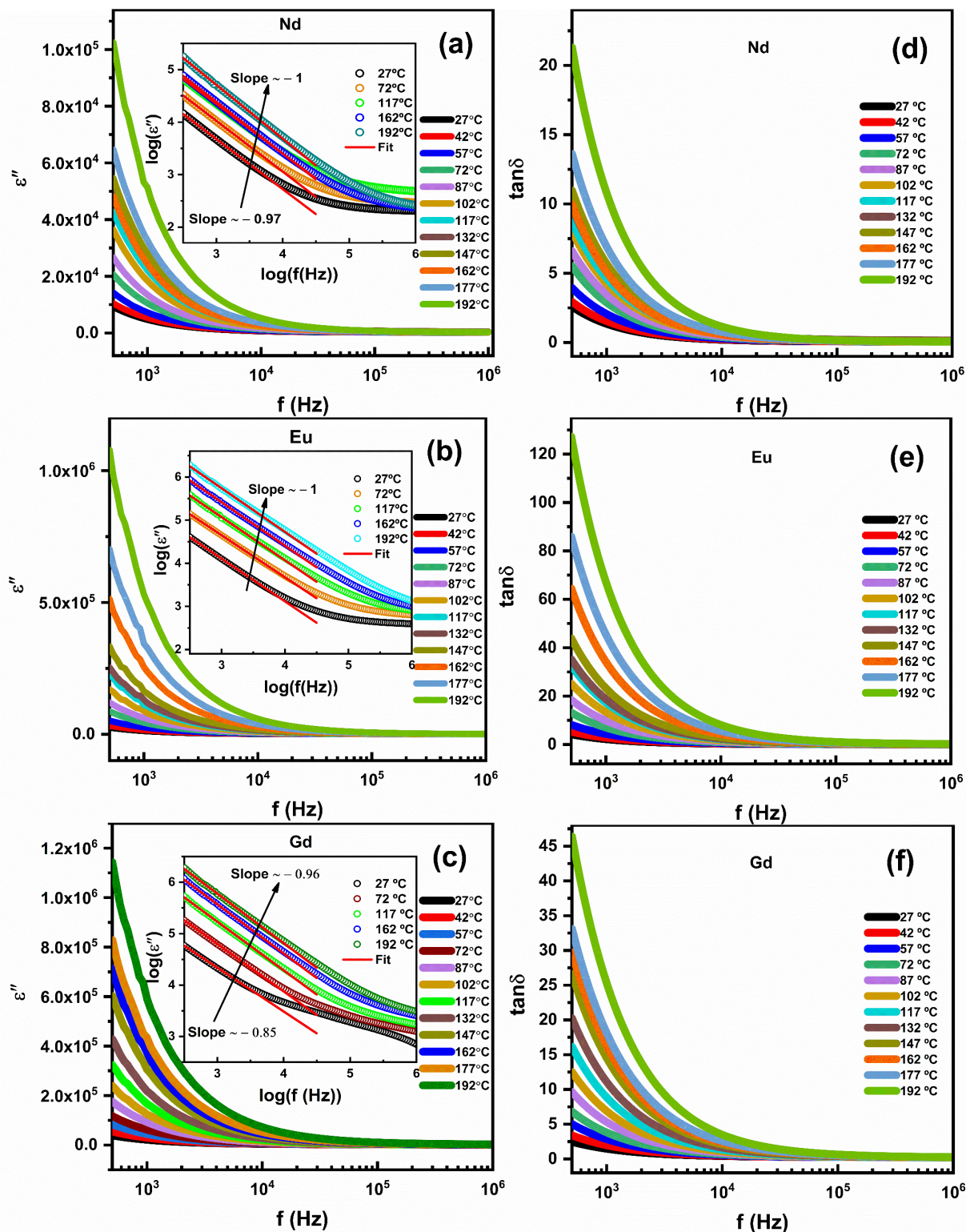


Figura 40 Gráficos (a–c) da parte imaginária da constante dielétrica e (d–f) tangente das perdas dielétrica em função da frequência para as amostras de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd). Os insets em (a–c) apresentam as inclinações das retas (em vermelho), obtidas do ajuste do $\log(\epsilon'')$ vs. $\log(f)$.

Como discutido na seção 4.5, a inclinação da reta de $\log(\epsilon'')$ vs. $\log(f)$ fornece informações sobre o mecanismo de relaxação. Para relembrar, inclinações próximas de -1 indicam predominância de M-W ou polarização interfacial, valores menores sugerem múltiplos mecanismos [44].

Nos *insets* da Fig 40(a–c), as inclinações obtidas entre 27 °C e 192 °C foram: $\sim -0,97$ a -1 para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, ~ -1 em toda a faixa de temperatura analisada de $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\sim -0,85$ a $-0,96$ para $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$. Tais resultados indicam domínio do mecanismo M-W para as duas primeiras amostras e coexistência de processos adicionais para $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$. Adicionalmente, o modelo de M-W não explica completamente o comportamento em altas frequências, sugerindo a presença de processos de relaxação adicionais nas cerâmicas da série $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$. Assim, de forma análoga ao que foi discutido na seção 4.5, podemos atribuir a constante dielétrica colossal em toda faixa de temperatura medida à combinação de mecanismos intrínsecos, como desordem catiônica e distorções nos octaedros, e fatores extrínsecos, como M–W, microestruturas eletricamente heterogêneas e presença de porosidade.

O gráfico na Figura 41, representa a tangente de perdas dielétrica ($\tan\delta$) em função do tamanho do raio iônico dos elementos das terras raras, obtida a temperatura ambiente (27 °C), nas frequências de 10^3 Hz e 10^6 Hz. Observa-se que a 10^6 Hz as tangentes das perdas são inferiores a 0,3 para todas as cerâmicas analisadas, com uma leve tendência de diminuição à medida que o raio iônico aumenta. Esse comportamento pode estar associado à redução do processo de condução e relaxações interfaciais em altas frequências, favorecida por maior ordenamento estrutural em composto com íon de maior raio. Por outro lado, em 10^3 Hz os valores de $\tan\delta$ são significativamente mais altos ($< 2,3$) e não segue uma tendência clara com raio iônico.

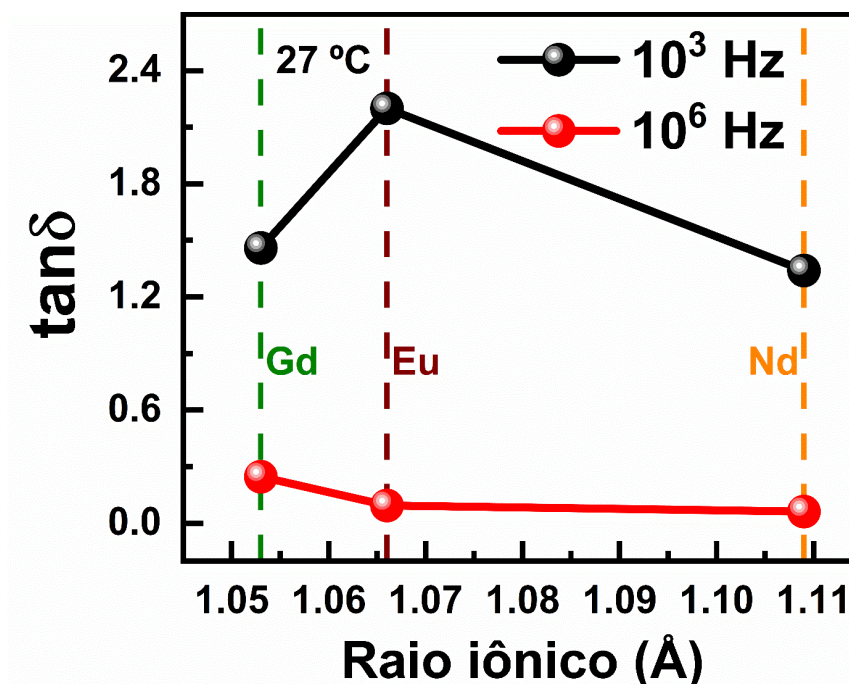


Figura 41 Gráfico da tangente das perdas dielétricas em função dos raios iônicos RE .

Curiosamente, a amostra de $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, que apresenta um raio iônico intermediário, exibe a maior tangente de perdas dielétricas entre os compostos analisados nessa frequência. Esse comportamento pode estar relacionado a uma maior contribuição de efeitos interfaciais, associados à polarização de M-W, como evidenciado pelo inclinação igual a -1 no gráfico de $\log(\epsilon'')$ vs. $\log(f)$. Esse tipo de polarização se manifesta de forma mais intensa em baixas frequências. Favorecendo o acúmulo de cargas nas interfaces [14].

4.11 Estudo do Módulo Elétrico (M) em Função da Temperatura

A Figura 42(a–f) mostra a variação dos módulos elétricos M' e M'' em função da frequência, na faixa de 10 Hz a 1 MHz, em diferentes temperaturas, para as cerâmicas de $RE_2\text{CuMnO}_6$ ($RE = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd).

A partir da Figura 42(a–c), é evidente que os valores de $M'(f)$ tendem a zero em baixas frequências para todas as temperaturas examinadas. Este comportamento pode ser atribuído à

polarização interfacial ou dos eletrodos, que se torna irrelevante em baixas frequências, em razão da ausência de uma força restauradora que governa a mobilidade dos portadores de carga sob a ação de um campo elétrico aplicado [168]. Nesse intervalo de frequência, predomina a mobilidade de longo alcance dos portadores de carga [169].

Em frequências mais elevadas ($> 10^2$ Hz para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ e > 1 kHz para $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$), observa-se uma dispersão em M' , a qual pode ser atribuída ao processo de relaxação da condutividade. O aumento sigmoidal contínuo do valor de M' com o aumento da frequência e da temperatura pode estar correlacionado à mobilidade de curto alcance dos portadores de carga [44]. Além disso, M' tende a saturar em um valor assintótico máximo, especialmente nos dados obtidos em temperaturas mais baixas. Essa observação pode estar associada à natureza diminuta das forças que regem a mobilidade dos portadores de carga sob a ação de um campo induzido [44]. Observa-se também que as curvas se deslocam para frequências mais altas com o aumento da temperatura, e o valor de M' diminui com a elevação da temperatura, decorrente do aumento da mobilidade dos portadores de carga [168,170].

A variação da parte imaginária do módulo $M''(f)$ em função da frequência, sob diferentes temperaturas para todas as amostras, é apresentada na Fig. 42(d–f). Observa-se que $M''(f)$ exibe picos bem definidos em uma frequência característica denominada f_{max} . Além disso, nota-se que a posição do pico f_{max} se desloca para frequências mais altas com o aumento da temperatura, um comportamento semelhante ao observado para $M'(f)$, o que indica a ocorrência de processos de relaxamento ativados termicamente nas amostras analisadas.

Conforme esperado, uma exceção é observada na amostra de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, conforme mostrado na inserção da Figura 42(d), destacada por setas menores. Entre 132 °C e 162 °C, essa amostra exibe um comportamento anômalo do tipo PTCR. Acima dessa faixa de temperatura, o comportamento típico NTCR, volta a predominar.

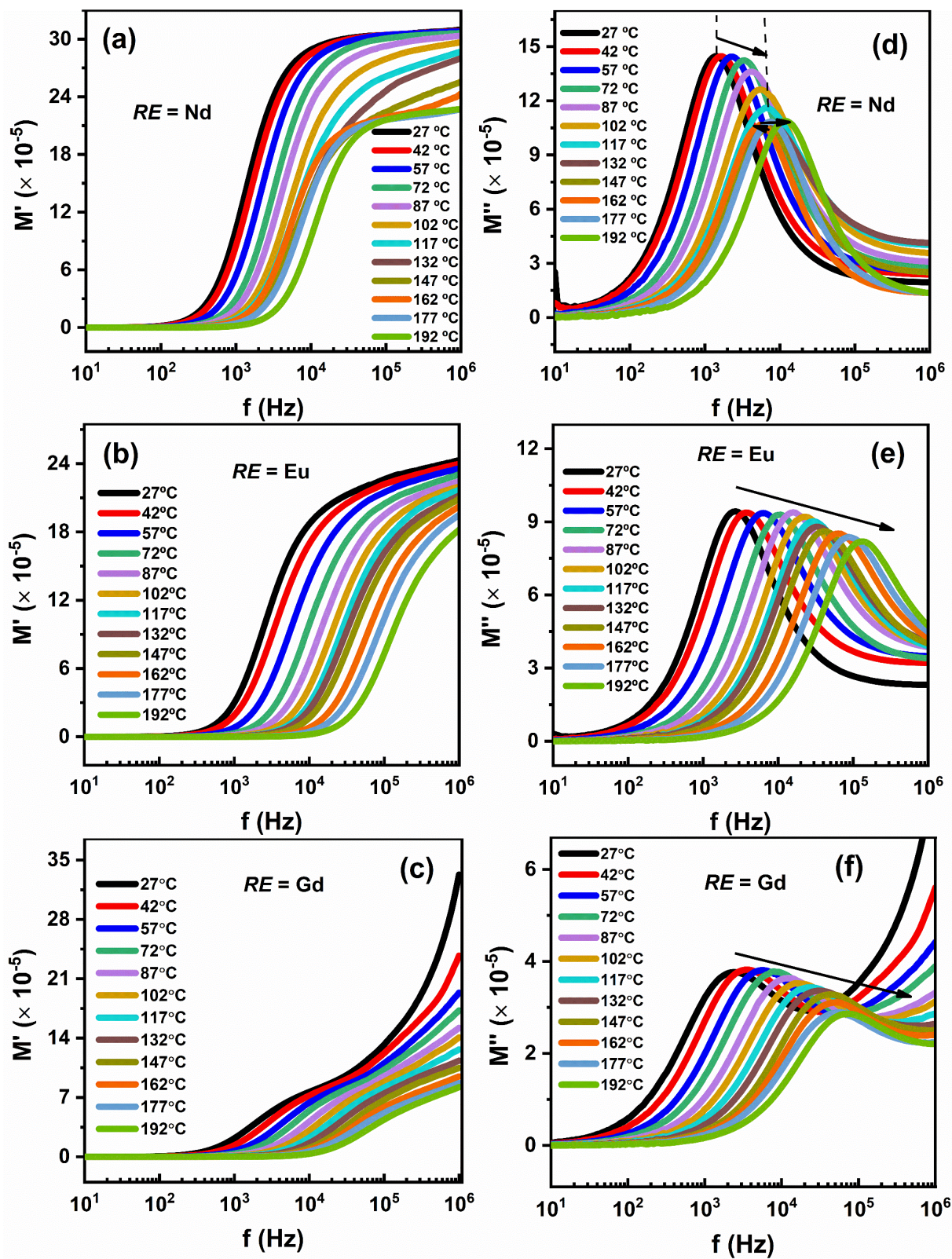


Figura 42 Gráficos dos módulos elétricos M' e M'' em função da frequência para diferentes temperaturas para RE_2CuMnO_6 .

Ao se traçar o $\log(f_{\max})$ em relação ao inverso da temperatura ($1000/T$), conforme mostrado na Figura 43, as energias de ativação das cerâmicas de RE_2CuMnO_6 foram determinadas por meio do ajuste das tendências lineares observadas em todas as amostras, utilizando a equação de Arrhenius [Eq.(4.19)]. Os valores obtidos para a energia de ativação foram de 0,44 eV e 0,164 eV para Nd_2CuMnO_6 (indicando a presença de dois regimes distintos de condução), 0,273 eV para Eu_2CuMnO_6 e 0,257 eV para Gd_2CuMnO_6 .

Destaca-se que, no intervalo de temperatura entre 132°C e 162°C, que corresponde à anomalia observada na amostra de Nd_2CuMnO_6 , a inclinação negativa da tendência linear, resulta em um valor de energia de ativação aparentemente negativo. Este comportamento reflete uma mudança no mecanismo de condução elétrica, associada à ocorrência do efeito PTCR nesse intervalo térmico.

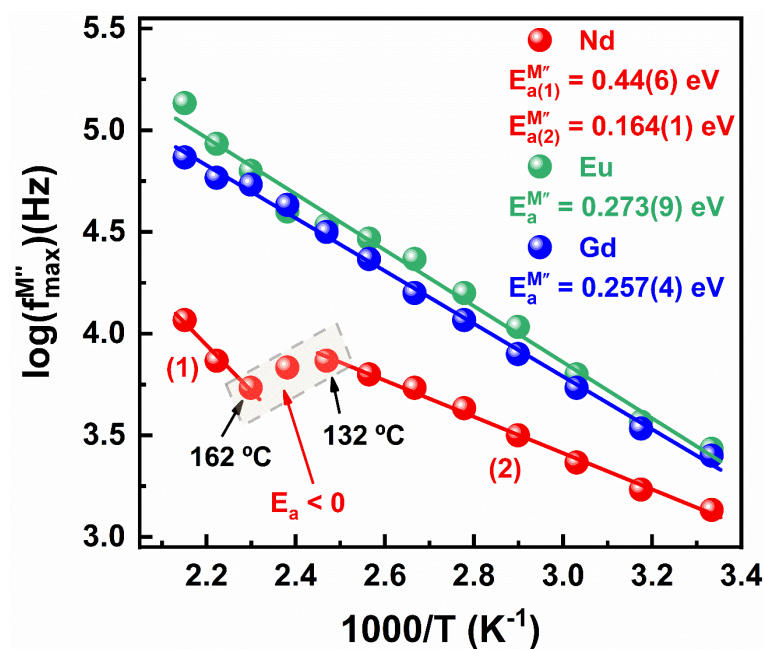


Figura 43 Gráfico de $\log(f''_{\max})$ vs. $1000/T$.

A Figura 44 apresenta os gráficos combinados de M'' e Z'' em função da frequência, sob temperatura fixa de 117 °C. Essa análise permite investigar o mecanismo de relaxação predominante, que pode ser associado à mobilidade de portadores de carga de curto ou longo alcance [15]. A diferença nas frequências dos picos de Z'' e M'' indica um relaxamento dominado por condução de curto alcance, caracterizando um desvio do modelo ideal de Debye [37]. Por outro lado, a coincidência desses picos sugeriria um mecanismo de condução de longo alcance.

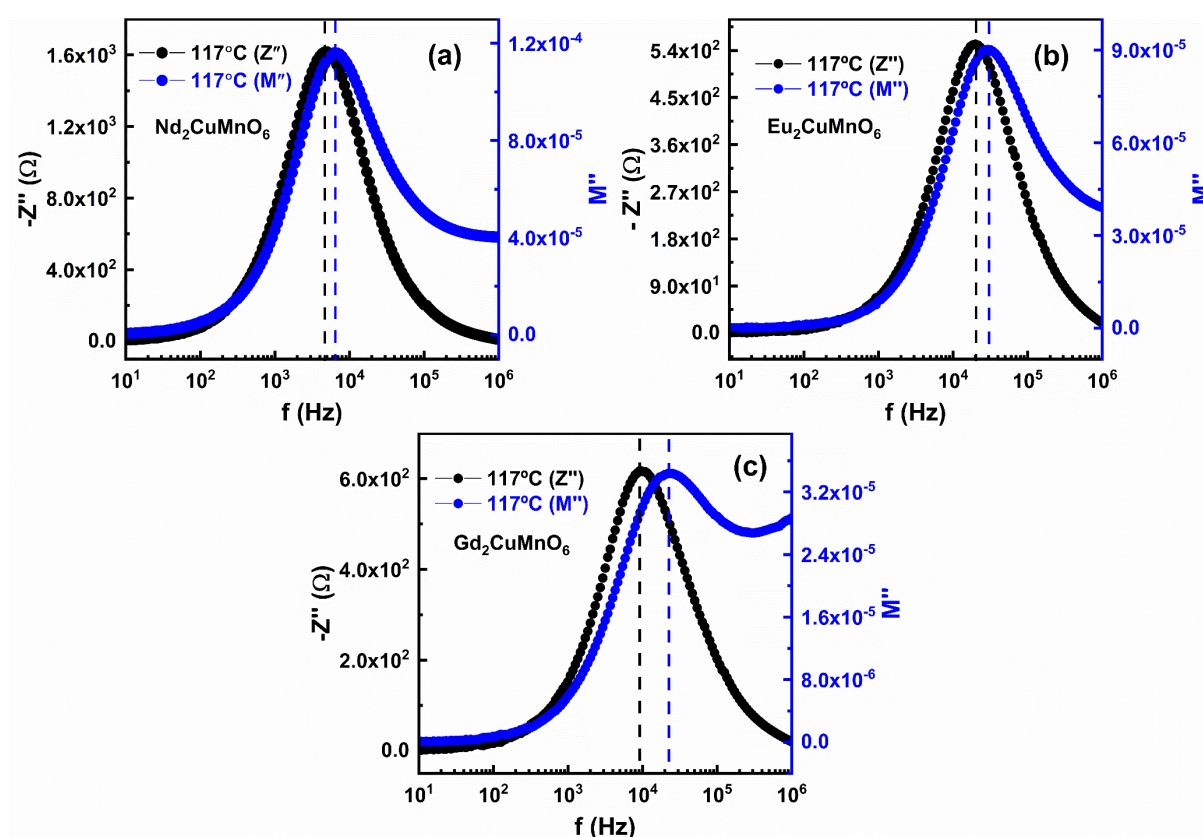


Figura 44 Gráficos combinados de Z'' e M'' em função da frequência para os materiais (a) $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, (b) $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e (c) $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ para temperatura de 117°C.

Nas cerâmicas de $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$, os picos de Z'' e M'' ocorrem em frequências distintas, confirmando o caráter localizado da condução e reforçando a natureza não-Debye do relaxamento [38]. Esses resultados estão em acordo com o diagrama de Nyquist, discutido anteriormente, e com o modelo de circuito equivalente adotado na análise elétrica [39].

Adicionalmente, a amostra $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ apresenta menor separação entre os picos de Z'' e M'' em comparação às amostras de $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, sugerindo um desvio mais sutil do modelo de Debye e possível coexistência de mecanismos de condução de curto e longo alcance a 117 °C.

4.12 Estudo da Condutividade Elétrica em Função da Temperatura

Com o objetivo de compreender os mecanismos de transporte de carga nas cerâmicas $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu} \text{ e } \text{Gd}$), foi realizada uma análise da condutividade elétrica, parâmetro crucial para correlacionar o movimento macroscópico e microscópico de íons e portadores de carga [58,155]. A condução elétrica é atribuída, principalmente, a saltos eletrônicos entre íons do mesmo elemento em diferentes estados de valência ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$) facilitados pela aplicação de um campo elétrico externo [152,155].

A Figura 45(a–c) apresenta a variação da parte real da condutividade AC (σ_{AC}) em função da frequência (500 Hz a 1 MHz), para a faixa de temperatura entre 27 °C e 192 °C. Observa-se a presença de duas regiões distintas: uma de condutividade DC (σ_{DC}) em baixas frequências, e outra de condutividade AC em altas frequências, separadas pela chamada frequência de salto [171].

Os espectros permanecem quase constantes em baixas frequências, formando um platô associado à σ_{DC} ($\leq 10^3$ Hz), cuja extensão varia com o raio iônico da terra rara, à medida que a temperatura aumenta, tais variações tornam-se mais evidentes.

Na Figura 46, observa-se a condutividade AC a 1 MHz como função da temperatura. A amostra de $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ exibe maior condutividade em toda a faixa térmica, seguida por $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, refletindo uma correlação inversa entre condutividade e raio

iônico das terras raras. Destaca-se ainda, em $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, uma anomalia em torno de 162°C , previamente discutida, atribuída a um possível comportamento metálico local.

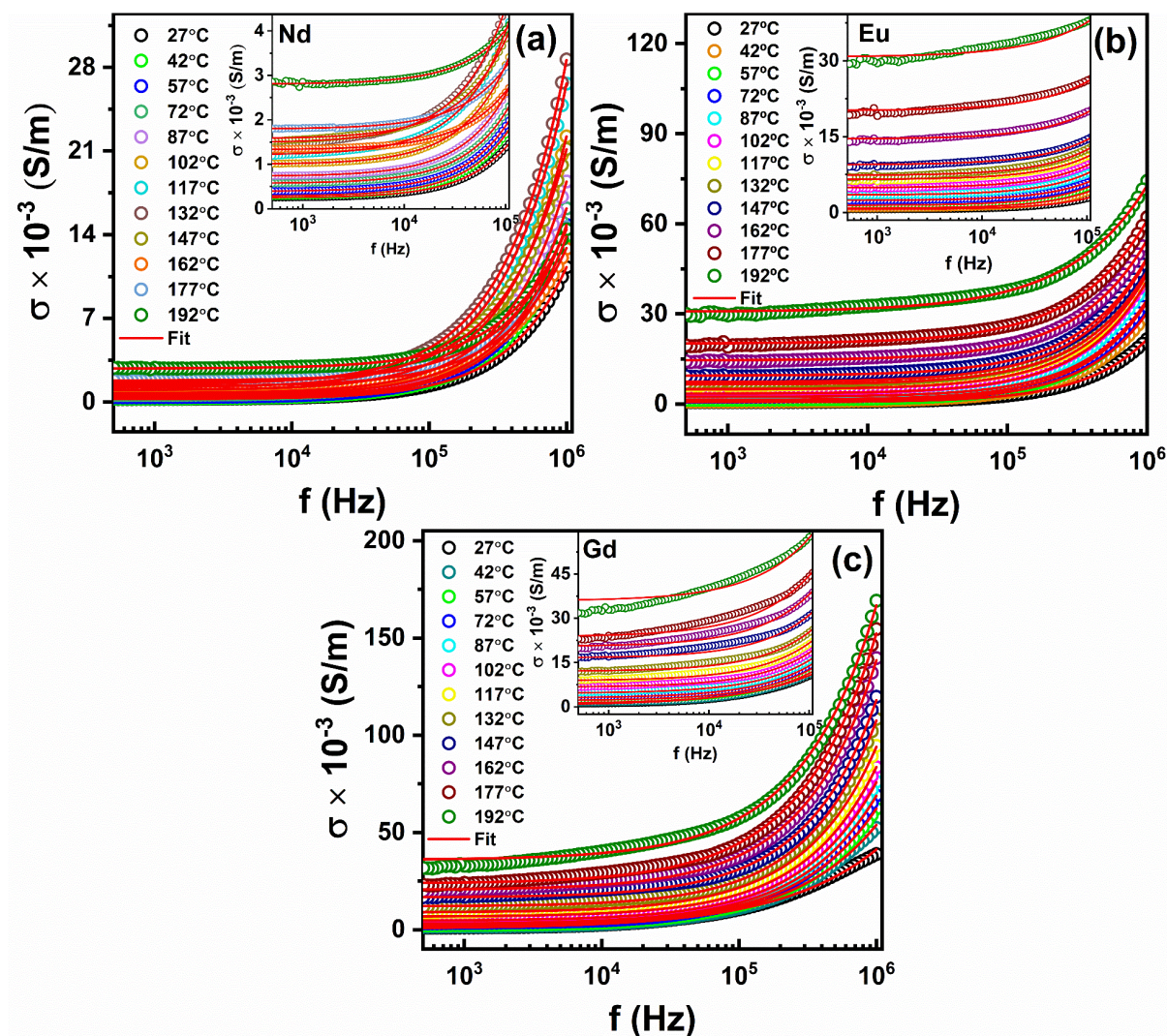


Figura 45 Condutividade real σ em função da frequência para $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd) em várias temperaturas. A linha sólida em vermelho é o ajuste utilizando a equação de Jonscher.

A condutividade AC obedece à Lei de Potência de Jonscher, dada pela equação [58]:

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A(T)f^{n(T)} \quad (4.22)$$

onde σ_{DC} representa a condutividade DC, que é um termo independente da frequência. A frequência é representada por f , e $A(T)$ corresponde a um fator pré-exponencial que agora depende da temperatura. Já o expoente $n(T)$, que passa a ser sensível tanto à frequência quanto à temperatura, expressa o grau de interação dos íons móveis com o entorno da rede [172,173]. Valores de $n < 1$ indicam transporte com caráter translacional via saltos, enquanto $n > 1$ está associado a saltos localizados de pequena amplitude [174,175].

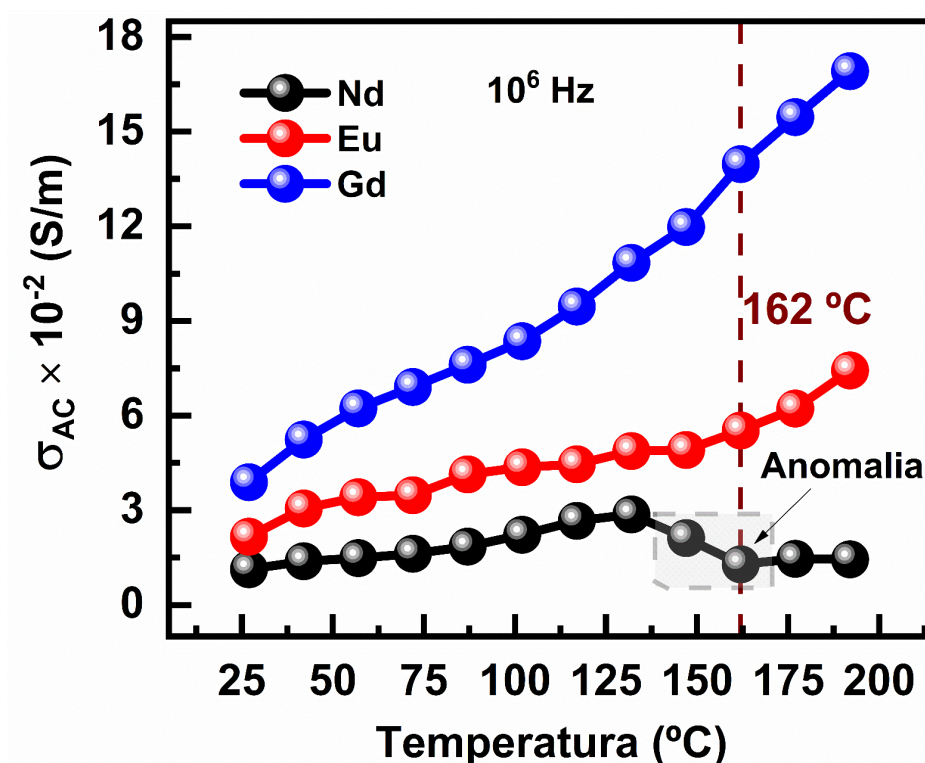


Figura 46 Gráfico da condutividade σ_{AC} em função da temperatura para os materiais $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$ em 10^6 Hz.

O ajuste dos dados de condutividade AC da Figura 45, utilizando a Eq. (4.21), permitiu extrair os parâmetros σ_{DC} e n . A variação do $\log(\sigma_{DC})$ com a temperatura é mostrada na Figura 47(a) revelando aumento da condutividade DC com a temperatura, exceto para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, que apresenta uma anomalia em torno de 162 °C. As Figuras 47(b), (c) e (d) mostram as variações de n e do pré-fator A com a temperatura. Os valores de n permanecem abaixo de 1 em todas as amostras, indicando que o transporte de carga ocorre por saltos com caráter

translacional. Esses resultados sugerem que diferentes modelos de condução podem ser considerados para descrever o mecanismo dominante nas cerâmicas RE_2CuMnO_6 [176,177] tais como:

- i) Tunelamento mecânico quântico (sigla em inglês, QMT);
- ii) Salto de barreira correlacionado (sigla em inglês, CBH);
- iii) Tunelamento de pequenos polarons não sobrepostos (sigla em inglês, NSPT);
- iv) Tunelamento de grandes polarons sobrepostos (sigla em inglês, OLPT).

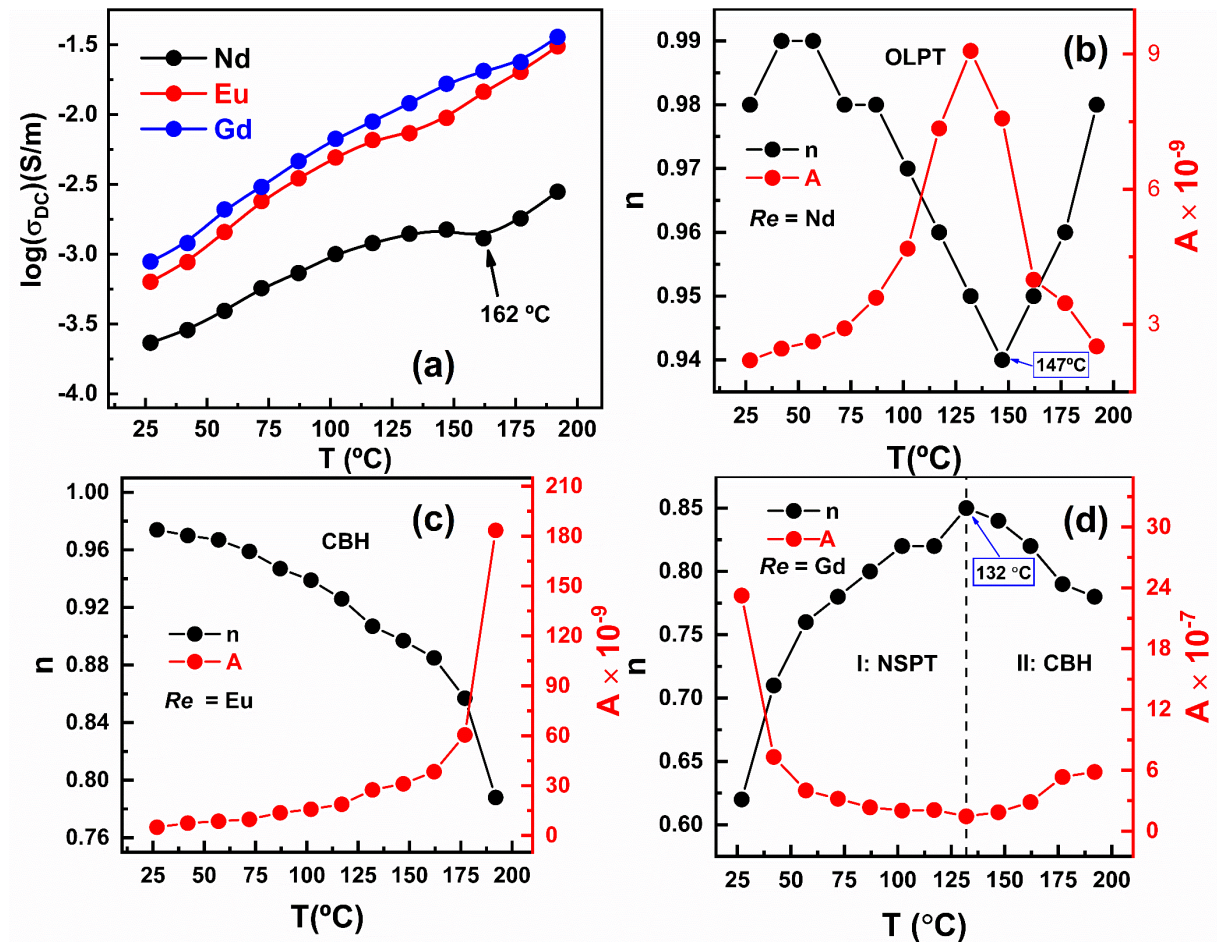


Figura 47 Gráfico (a) do $\log(\sigma_{DC})$ e (b-d) do expoente n e do fator pré-exponencial A como função da temperatura para os materiais Nd_2CuMnO_6 , Eu_2CuMnO_6 e Gd_2CuMnO_6 .

Segundo Maneesha *et al.* [176], o comportamento do expoente n com a temperatura permite identificar o mecanismo de condução: no modelo QMT, n é independente da

temperatura; no NSPT, n aumenta com a temperatura; no CBH, n diminui; e no OLPT, n apresenta um mínimo antes de voltar a crescer. Para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ [Figura 47(b)], n exibe esse comportamento típico do modelo OLPT. Em $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$, n diminui com a temperatura [Figura 47(c)], compatível com o modelo CBH. Já em $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, n cresce até 132 °C e depois decresce [Figura 47(d)], sugerindo uma transição de NSPT (região I) para CBH (região II) com o aumento da temperatura.

O gráfico na Figura 48(a) mostra a energia de ativação (E_a^{DC}) determinada a partir do ajuste dos dados de condutividade DC utilizando a equação de Arrhenius:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a^{DC}}{k_B T}\right) \quad (4.22)$$

Essa energia de ativação representa a barreira mínima necessária para que um portador de carga localizado ultrapasse o potencial e realize um salto para um sítio vizinho [152,177], sendo σ_0 o fator pré-exponencial.

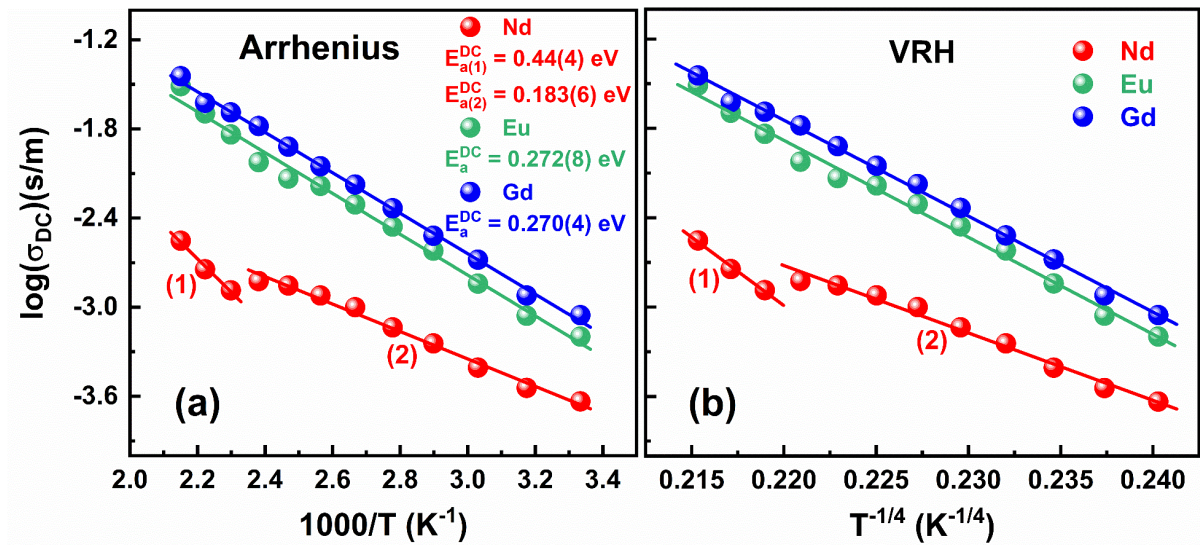


Figura 48 Gráficos de $\log(\sigma_{DC})$ (a) em função de $1000/T$ e (b) em função de $T^{-1/4}$ para $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd).

Os valores estimados foram 0,272 eV para $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e 0,270 eV para $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$, consistentes com a energia de ativação do salto de carga entre $\text{Mn}^{3+} (t_{2g}^3 e_g^1)$ e $\text{Mn}^{4+} (t_{2g}^3 e_g^0)$ [178]. Para $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, observa-se uma mudança na inclinação acima de 147 °C, indicando a transição entre dois mecanismos distintos. As energias de ativação calculadas são 0,183 eV ($T < 147$ °C), associada ao salto entre Mn^{3+} e Mn^{4+} , e 0,44 eV ($T > 147$ °C), atribuída à condução via saltos entre $\text{Cu}^{2+} (t_{2g}^6 e_g^3)$ e $\text{Cu}^{3+} (t_{2g}^6 e_g^2)$ [179]. Esse aumento é explicado pela maior barreira energética imposta pelo orbital e_g^2 parcialmente ocupado do Cu^{3+} , o que demanda maior energia para a transferência eletrônica.

Aqui, os mecanismos de condução elétrica foram analisados com base no modelo de salto de alcance variável (VRH). Nesse contexto, o transporte elétrico ocorre por meio da migração de portadores de carga entre sítios localizados, separados por distâncias variáveis. A avaliação desses processos é realizada utilizando a abordagem de Mott, que descreve a condutividade elétrica por meio da seguinte relação [180]:

$$\sigma_{DC} = \sigma'_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.23)$$

onde σ'_0 é um fator pré-exponencial e T_0 é a temperatura de Mott. T_0 é dado por [181]:

$$T_0 = \frac{18\beta^3}{k_B N(E_F)} \quad (4.24)$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados localizados próximo à energia de Fermi e β é o comprimento de decaimento da função de onda do polaron [182]. Os valores de T_0 foram

obtidos dos ajustes dos gráficos, representados por linhas retas na Fig. 48(b), utilizando a Eq. (4.23).

Os valores de T_0 estão resumidos na Tabela 18. A partir desses valores e adotando $\beta = 5\text{\AA}^{-1}$, é possível calcular $N(E_F)$ por meio da Eq. (4.24), sendo os resultados apresentados na própria Tabela 18. Agora podemos calcular a energia de ativação do VRH (W_h) e o intervalo de salto mais provável (R_h) usando as duas fórmulas a seguir [181,182]:

$$W_h = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.25)$$

$$R_h = \left(\frac{9}{8\pi\alpha N(E_F) k_B T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.26)$$

Tabela 18 Parâmetros obtidos por meio do ajuste utilizando o modelo VRH. (*) – Região I, (**) – Região II

<i>RE</i>	T_0 (10^8 K)	$N(E_F)$ ($\text{eV}^{-1}\text{m}^{-3}$)	R_h ($\text{\AA}$)	W_h (eV)
Nd	$19,2 \pm 7.8$ (*)	$1,36 \times 10^{28}$ (*)	8,44 (*)	0,324 (*)
	$1,16 \pm 0.17$ (**)	$22,5 \times 10^{28}$ (**)	4,18 (**)	0,161 (**)
Eu	$4,92 \pm 0.52$	$5,31 \times 10^{28}$	6,01	0,231
Gd	$4,79 \pm 0.25$	$5,45 \times 10^{28}$	5,97	0,224

Os valores correspondentes à temperatura ambiente (300 K) estão listados na Tabela 18, enquanto suas evoluções com a temperatura estão apresentadas nas Figuras 49(a) e 49(b). Observa-se claramente que os valores de W_h e R_h dependem da temperatura, indicando que o

mecanismo de condução das cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd) é do tipo VHR. Além disso, os resultados atendem aos critérios necessários para o modelo VRH, ou seja, $W > k_B T$ e $\alpha R > 1$ [181,183]. Os valores de R_h , à temperatura ambiente variam entre 5,97 e 8,44 Å, aproximadamente o dobro da distância da ligação Cu/Mn–Cu/Mn, que é de $\sim 3,9$ Å extraída do refinamento de DRX, o que sugere que os polarons nas cerâmicas RE_2CuMnO_6 são do tipo pequeno polaron [183].

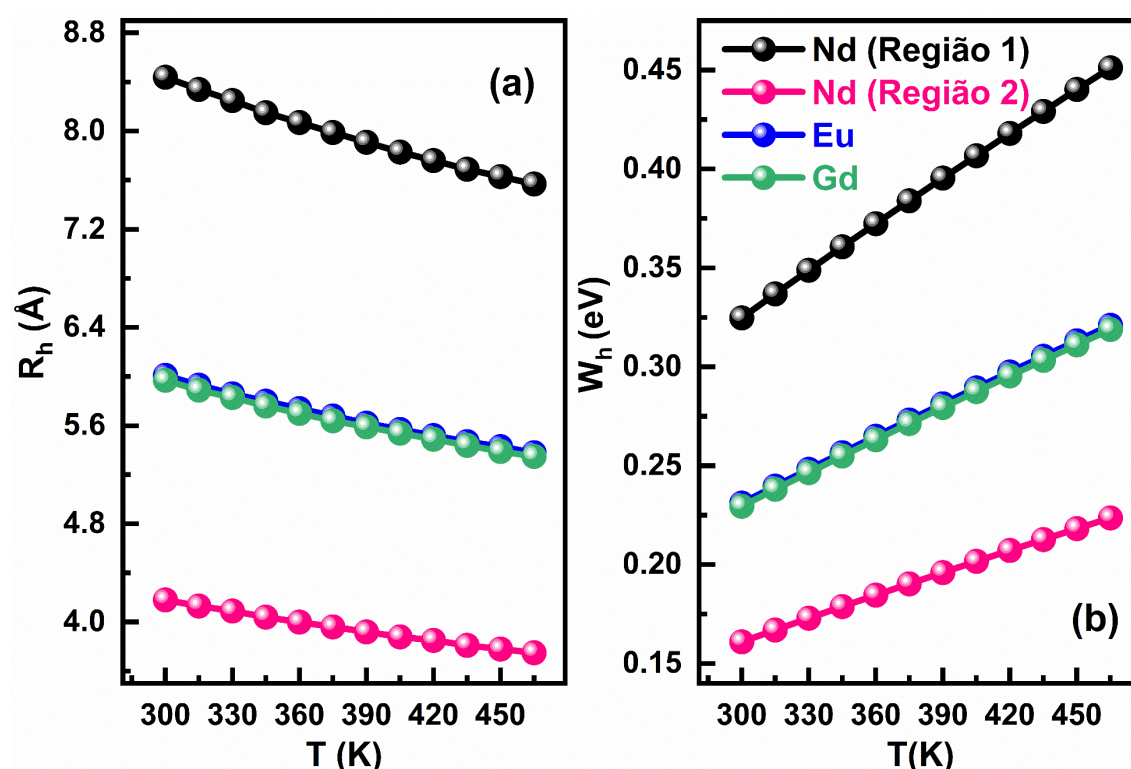


Figura 49 Dependência da temperatura de (a) R_h e (b) W_h de RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

Em geral, o modelo de VRH é aplicado em regimes de baixas temperaturas (abaixo da temperatura ambiente), pois, nesse intervalo, a energia térmica é inferior à energia de desordem (como aquela proveniente de defeitos cristalinos), fazendo com que os portadores de carga realizem tunelamento quântico assistido por fônons para sítios localizados favoráveis, não necessariamente entre vizinhos mais próximos [182]. No entanto, os bons ajustes obtidos com esse modelo na faixa de temperatura estudada [veja a Figura 48(b)] indicam que a condução

por VRH de polarons localizados é o principal mecanismo de transporte nas cerâmicas de RE_2CuMnO_6 .

Na Tabela 19, são apresentadas as energias de ativação $E_a^{Z''}$, $E_a^{M''}$ e E_a^{DC} , assim como os valores médios de $(\bar{W}_h)$ ao longo da faixa de temperatura estudada para as cerâmicas RE_2CuMnO_6 . Observa-se uma boa concordância entre os valores de $E_a^{Z''}$, $E_a^{M''}$ e E_a^{DC} para cada amostra, sugerindo que os processos de condução e o processo de relaxamento compartilham a mesma origem física. Em particular, nas amostras de Eu_2CuMnO_6 e Gd_2CuMnO_6 os valores das energias de ativação são bastante próximos, indicando mecanismos similares de relaxamento e condução. Além disso, verifica-se que $E_a^{DC} \sim \bar{W}_h$ para todas as amostras, o que reforça a hipótese de que o mecanismo de condução nessas cerâmicas é dominado pelo modelo de VRH.

Tabela 19 Uma análise comparativa do ajuste dos dados pelo modelo de Arrhenius para as energias de ativação $E_a^{Z''}$, $E_a^{M''}$ e E_a^{DC} , e o modelo VRH, representado pelas energias $\bar{W}_h$. (*) – Região I, (**) – Região II.

RE	$E_a^{Z''}$ (eV)	$E_a^{M''}$ (eV)	E_a^{DC} (eV)	$\bar{W}_h$ (eV)
Nd	0,48 (*)	0,44 (*)	0,44 (*)	0,389 (*)
	0,144 (**)	0,164 (**)	0,183 (**)	0,192 (**)
Eu	0,249	0,273	0,272	0,276
Gd	0,269	0,257	0,270	0,274

Além da dependência com a frequência, a condutividade AC também está relacionada à energia de ativação [163]. Os gráficos das Figuras 50(a), (b) e (c) exibem $\log(\sigma_{AC})$ em função de $1000/T$, permitindo a obtenção E_a^{AC} , por meio do ajuste utilizando equação de Arrhenius, de maneira análoga ao que é apresentado na Eq. (7). Os valores obtidos entre 42 °C e 132 °C,

apresentados na Figura 50(d) em função de $\log(f)$, indicam que o mecanismo de condução está associado ao salto de elétrons entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} nas cerâmicas de $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ e Gd).

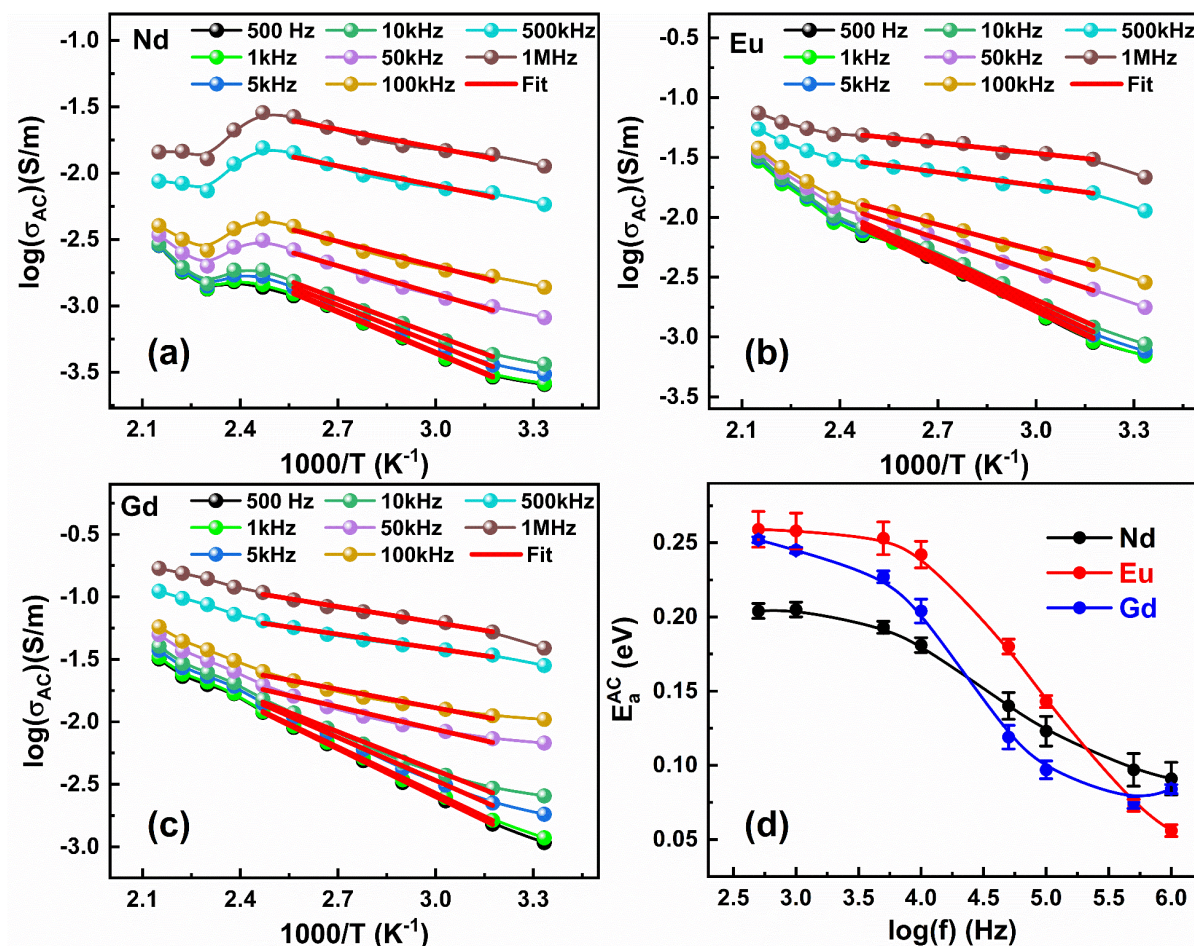


Figura 50 (a–c) Gráficos de $\log(\sigma_{AC})$ em função de $1000/T$, (d) E_a^{AC} em função de $\log(f)$ para as cerâmicas de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$, $\text{Eu}_2\text{CuMnO}_6$ e $\text{Gd}_2\text{CuMnO}_6$.

4. 13 Comportamento de Escala

A Figura 51(a–i) mostram os gráficos normalizados de $Z''(f)$, $M''(f)$ e $\sigma(f)$ em diferentes temperaturas para $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$. Todos os gráficos obedecem ao formalismo de escala, conforme escrito por [44,184,185]:

$$\frac{Z''}{Z''_{max}} = F\left(\frac{f}{f_{max}}\right) \quad (4.27)$$

$$\frac{M''}{M''_{max}} = F\left(\frac{f}{f_{max}}\right) \quad (4.28)$$

$$\frac{\sigma}{\sigma_{DC}} = F\left(\frac{f}{\sigma_{DC} \cdot T}\right) \quad (4.29)$$

onde F é uma função de escala, que geralmente se mostra independente da temperatura. A função de escala da Eq. (4.29) é conhecida na literatura como escala de Summerfield [185].

Nas Figuras 51(a), (b) e (c), observa-se que os picos de relaxamento estão completamente sobrepostos em todas amostras, o que indica claramente que o mecanismo de relaxamento é independente da temperatura, ou seja, a natureza de escala do Z'' implica que o relaxamento mostra o mesmo mecanismo em toda a faixa de temperatura. Além disso, nota-se a formação de uma única curva mestra para o dimensionamento dos gráficos de Z'' diferentes temperaturas, reforçando essa independência térmica do processo de relaxamento [170].

Já nas Fig. 51(d), (e) e (f), observa-se igualmente que os picos de relaxamento estão sobrepostos em todas amostras, sugerindo um mecanismo de relaxamento também independente da temperatura. No entanto, na amostra de $\text{Nd}_2\text{CuMnO}_6$ [Figura 51(d)], o gráfico colapsa em uma única curva mestra apenas para valores $\log(f/f_{max}) \leq 0,5$; acima desse valor, observa-se um desvio em relação à curva mestra. Este comportamento indica que os diferentes processos de relaxamento que ocorrem em altas frequências não compartilham a mesma energia térmica de ativação, o que está em consonância com a análise da Figura 44, onde são identificadas duas energias de ativação distintas para essa amostra.

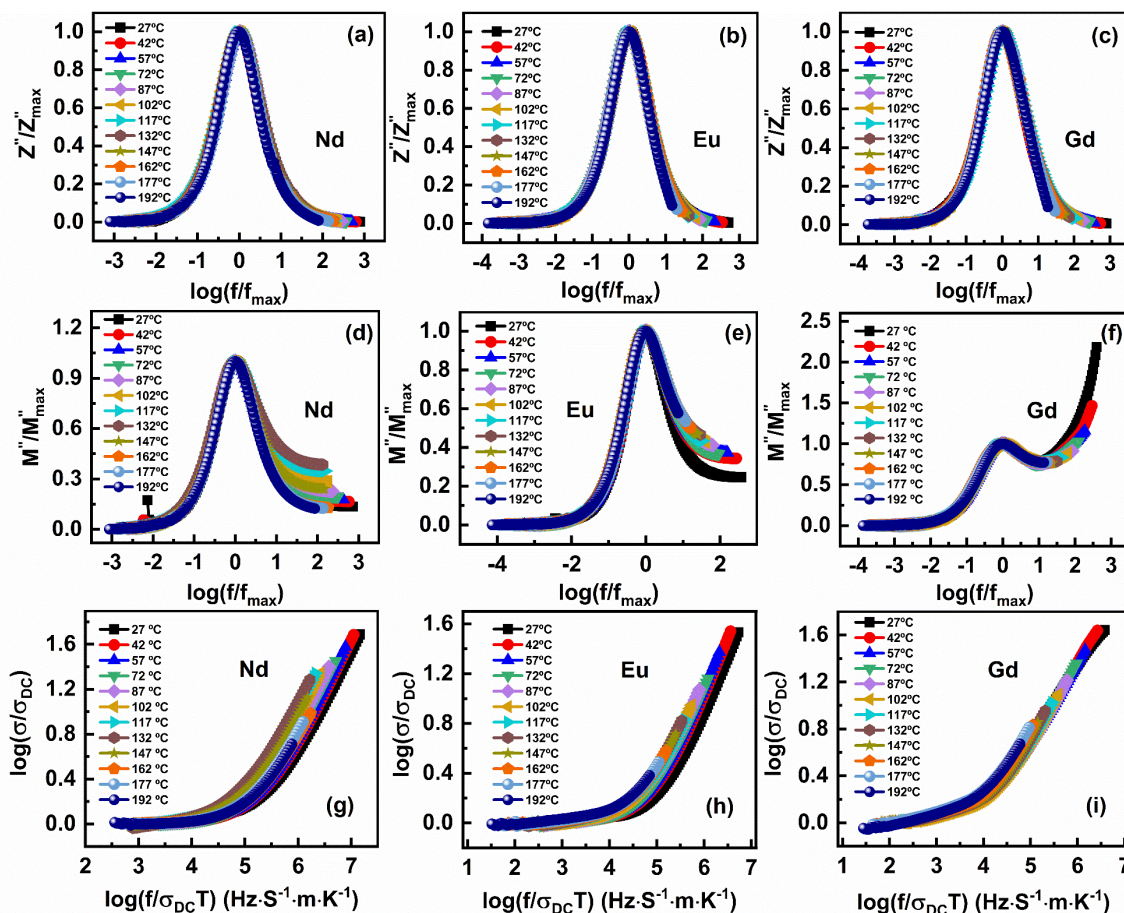


Figura 51 (a–i) Comportamento de escala de $Z''(f)$, $M''(f)$ e $\sigma(f)$ em diferentes temperaturas da cerâmica ($RE = Nd, Eu$ e Gd).

Por outro lado, nas Figuras 51(e) e (f), os gráficos colapsam praticamente em uma única curva mestra, com exceção da amostra Eu_2CuMnO_6 a 27 °C [Figura 51(e)], indicando que, no geral, os processos dinâmicos envolvidos são praticamente independentes da temperatura.

Na Figura 51(g) correspondente à cerâmica de Nd_2CuMnO_6 , verifica-se dos dados obtidos em diferentes temperaturas não colapsam em uma única curva mestra. Esse resultado ilustra claramente que os processos dinâmicos que ocorrem em diferentes frequências exigem diferentes magnitudes de energias de ativação térmica, evidenciando que os mecanismos de condução elétrica são dependentes da temperatura [184].

Por fim, nas Figuras 51(h) e (i), onde os gráficos colapsam em uma única curva mestra (com exceção em 27°C para a amostra de Eu_2CuMnO_6), infere-se que o processo dinâmico de

condução que ocorre em diferentes frequências necessita de praticamente a mesma energia de ativação térmica e/ou que a variação térmica da condutividade está também associada ao termo DC [44]. Em resumo, mecanismo de condução elétrica nesses materiais podem sofrer mudanças com a temperatura.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais, vibracionais, dielétricas e elétricas das cerâmicas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu$ e Gd), sintetizadas por reação em estado sólido. A análise por difração de raios X com refinamento de Rietveld confirmou uma estrutura ortorrômbica desordenada (grupo espacial $Pbnm$), consistente com o fator de estabilidade de Goldschmidt. Pequenas frações de fases secundárias foram detectadas, indicando limitações no método de síntese. As variações nos parâmetros de rede e no tamanho médio dos cristalitos (341,85 nm – Nd; 505,95 nm – Eu e 164,75 nm – Gd) refletem a influência dos diferentes raios iônicos das terras-raras. A amostra de Gd_2CuMnO_6 apresentou maior distorção octaédrica, associada a um efeito Jahn-Teller mais intenso. Análises com o programa *SPuDS* sugerem a presença de estados de valência mistos Cu^{2+}/Cu^{3+} e Mn^{3+}/Mn^{4+} . A microestrutura revelou grãos entre 2,4 μm e 4,3 μm , com Gd_2CuMnO_6 exibindo os maiores grãos e Eu_2CuMnO_6 os menores. As densidades aparentes, avaliadas pelo método de Arquimedes, indicaram porosidades significativas, especialmente na amostra de Eu_2CuMnO_6 , que podem afetar a resposta dielétrica e os mecanismos de polarização.

As análises vibracionais por espectroscopias Raman e infravermelho indicaram que todas as amostras compartilham uma estrutura cristalina ortorrômbica desordenada com simetria $Pbnm$. Foram identificados 12 modos Raman e até 18 modos no infravermelho. Embora o cátion RE tenha influenciado mais os espectros no infravermelho, principalmente devido à contração dos lantanídeos, os efeitos da distorção Jahn–Teller, associados aos íons Cu^{2+}/Mn^{3+} , foram mais evidentes nos espectros Raman. Fônons polares de baixa frequência, relacionados à vibração dos cátions Cu/Mn em relação à rede octaédrica de oxigênio, contribuem para a constante dielétrica intrínseca (ϵ_0), estimada em 21, 15,8 e 19 para Nd_2CuMnO_6 , Eu_2CuMnO_6 e Gd_2CuMnO_6 , respectivamente. Observou-se que ϵ_0 é essencialmente independente do raio iônico do cátion RE . As discrepâncias entre os valores de

ϵ_{cal} teóricos (via relação de Clausius-Mossotti) e experimentais variaram de 17% a 35%, enquanto as polarizabilidades calculadas mostraram boa concordância com os dados observados. Estimativas das cargas efetivas de Born indicaram desvios médios de até 17% em relação às cargas iônicas nominais, em concordância com a literatura.

Simulações atomísticas forneceram parâmetros estruturais e dielétricos em boa concordância com os valores experimentais, validando os modelos computacionais empregados.

As medições de impedância em temperatura ambiente revelaram comportamento elétrico não-Debye, com picos bem definidos em Z'' indicando processos de relaxamento dielétrico e a presença de heterogeneidades internas, típicas de materiais cerâmicos policristalinos. Os diagramas de Nyquist mostraram que a resposta elétrica está majoritariamente concentrada nos grãos, sem contribuição significativa dos contornos de grão ou interfaces eletrodo-material. As resistências e capacitâncias associadas ao bulk não apresentaram correlação clara com o raio iônico, embora a cerâmica Gd_2CuMnO_6 tenha exibido capacitância superior, possivelmente ligada à polarizabilidade local ou a diferenças microestruturais.

As amostras apresentaram constantes dielétricas colossais, atribuídas à combinação de mecanismos intrínsecos e extrínsecos, influenciados pela composição química, desordem catiônica e microestrutura. A análise conjunta de Z'' e M'' permitiu distinguir os mecanismos de transporte de carga de curto e longo alcance. A condutividade elétrica foi compatível com a de materiais semicondutores, enquanto distorções octaédricas locais demonstraram forte impacto na polarização extrínseca, refletindo-se nos altos valores de ϵ' . Esses resultados reforçam o potencial dessas cerâmicas para aplicações em eletrônica, onde altas constantes dielétricas são desejáveis.

As análises de DRX em função da temperatura confirmaram a estabilidade da estrutura ortorrômbica desordenada de grupo espacial $Pbnm$ para todas as amostras, sem transições estruturais globais. Observou-se expansão térmica anisotrópica: os parâmetros a e c apresentaram dilatação positiva, enquanto b exibiu uma contração térmica uniaxial, um comportamento inédito para esses tipos de perovskitas. As variações nos parâmetros de rede refletem a influência dos diferentes raios iônicos dos íons RE^{3+} , mantendo-se consistentes ao longo da faixa térmica. A direção c mostrou maior sensibilidade à substituição iônica, com coeficiente de expansão α_c positivamente correlacionado ao raio iônico, enquanto α_a apresentou leve tendência decrescente. Já α_b revelou comportamento não linear, com expansão térmica negativa mais acentuada para cátions menores. Essas tendências também se refletem no volume da célula unitária (α_V), indicando forte dependência estrutural do tamanho do íon RE^{3+} .

As medidas elétricas confirmaram comportamento não-Debye em toda a faixa de temperatura, com resposta elétrica predominantemente associada aos grãos. A amostra Gd_2CuMnO_6 apresentou maior resistência e capacitância, enquanto Nd_2CuMnO_6 exibiu transição entre comportamentos NTCR e PTCR. As constantes dielétricas mostraram valores elevados com aumento da temperatura, com contribuição extrínseca dominante e tendência de aumento com a diminuição do raio iônico. A análise de ϵ'' indicou a presença do mecanismo de polarização de Maxwell–Wagner, especialmente em baixas frequências. As perdas dielétricas foram menores a 10^6 Hz, e mais elevadas a 10^3 Hz, com comportamento dependente da composição. A condutividade elétrica foi atribuída a saltos eletrônicos entre íons com diferentes estados de valência, com mecanismos variando conforme a amostra: OLPT para Nd_2CuMnO_6 , CBH para Eu_2CuMnO_6 e transição NSPT–CBH para Gd_2CuMnO_6 . O modelo de condução VRH ajustou-se bem aos dados experimentais. A análise de escala reforçou a complexidade e a sensibilidade térmica dos mecanismos de condução elétrica.

Este trabalho avançou significativamente a compreensão dos efeitos da composição química, da microestrutura e do comportamento térmico anisotrópico sobre as propriedades dielétricas e elétricas das perovskitas RE_2CuMnO_6 ($RE = Nd, Eu, Gd$), evidenciando sua potencial aplicabilidade em dispositivos eletrônicos de alto desempenho, especialmente em contextos que exigem materiais com constante dielétrica elevada e estabilidade térmica estrutural.

6 PERSPECTIVAS

Considerando as propriedades investigadas neste trabalho, as próximas etapas recomendadas são:

- Realizar medidas magnéticas detalhadas para determinar com precisão as temperaturas de transição magnética das amostras.
- Avaliar o efeito magnetocalórico, visando explorar possíveis aplicações em refrigeração magnética.
- Realizar medições de espectros Raman em faixas de baixas e altas temperaturas, visando entender de maneira mais aprofundada as alterações vibracionais associadas às transições estruturais e magnéticas.

7 PUBLICAÇÃO RELACIONADA COM ESSA TESE

Welber J.M. Lima, Rafael M. Almeida, Eduardo M. Diniz, Ernesto Govea-Alcaide, Clenilton C. dos Santos, Alan S. de Menezes. Vibrational and Dielectric properties of RE₂CuMnO₆ (RE = Nd, Eu, and Gd) double perovskites. CERAMICS INTERNATIONAL, 2025.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.08.092>

REFERÊNCIAS

- [1] J. Longo, R. Ward, Magnetic Compounds of Hexavalent Rhenium with the Perovskite-type Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2816–2818.
- [2] R. Shaheen, J. Bashir, $\text{Ca}_2\text{CoNbO}_6$: A new monoclinically distorted double perovskite, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1496–1499.
- [3] A.W. Sleight, R. Ward, Compounds of Heptavalent Rhenium with the Perovskite Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1088–1090.
- [4] S. Vasala, M. Karppinen, $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review, *Prog. Solid State Chem.* 43 (2015) 1–36.
- [5] M.M. Vopson, Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 40 (2015) 223–250.
- [6] M.A. Jalaja, S. Dutta, Ferroelectrics and multiferroics for next generation photovoltaics, *Adv. Mater. Lett.* 6 (2015) 568–584.
- [7] M. Mostovoy, Multiferroics: A whirlwind of opportunities, *Nat. Mater.* 9 (2010) 188–
- [8] J.F. Scott, Data storage: Multiferroic memories, *Nat. Mater.* 6 (2007) 256–257.
- [9] S. Dong, J.M. Liu, S.W. Cheong, Z. Ren, Multiferroic materials and magnetoelectric physics: Symmetry, entanglement, excitation, and topology, *Adv. Phys.* 64 (2015) 519–626.
- [10] K. Dorr, A. Herklotz, Materials science: Two steps for a magnetoelectric switch, *Nature* 516 (2014) 337–338.
- [11] N.S. Rogado, J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian, Magnetocapacitance and magnetoresistance near room temperature in a ferromagnetic semiconductor: $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2225–2227.
- [12] R.N. Mahato, K. Sethupathi, V. Sankaranarayanan, Colossal magnetoresistance in the double perovskite oxide $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, in: *J. Appl. Phys.*, 2010: p. 09D714.
- [13] Y.Q. Lin, X.M. Chen, Dielectric, ferromagnetic characteristics, and room-temperature magnetodielectric effects in double perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 782–787.

- [14] D. Choudhury, P. Mandal, R. Mathieu, A. Hazarika, S. Rajan, A. Sundaresan, U. V. Waghmare, R. Knut, O. Karis, P. Nordblad, D.D. Sarma, Near-room-temperature colossal magnetodielectricity and multiglass properties in partially disordered $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 127201.
- [15] M.P. Singh, K.D. Truong, P. Fournier, Magnetodielectric effect in double perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 042504.
- [16] N. Lee, H.Y. Choi, Y.J. Jo, M.S. Seo, S.Y. Park, Y.J. Choi, Strong ferromagnetic-dielectric coupling in multiferroic $\text{Lu}_2\text{CoMnO}_6$ single crystals, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 112907.
- [17] J.Y. Moon, M.K. Kim, Y.J. Choi, N. Lee, Giant Anisotropic Magnetocaloric Effect in Double-perovskite $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$ Single Crystals, *Sci. Rep.* 7 (2017) 16099.
- [18] M. Balli, P. Fournier, S. Jandl, K.D. Truong, M.M. Gospodinov, Analysis of the phase transition and magneto-thermal properties in $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ single crystals, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 073907
- [19] A. Rathi, H. Borkar, P.K. Rout, A. Gupta, H.K. Singh, A. Kumar, B. Gahtori, R.P. Pant, G.A. Basheed, Antisite disorder-driven large electric polarization in multiferroic $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_6$, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017) 465001.
- [20] G. Sharma, J. Saha, S.D. Kaushik, V. Siruguri, S. Patnaik, Magnetism driven ferroelectricity above liquid nitrogen temperature in Y_2CoMnO_6 , *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 012903.
- [21] S. Yáñez-Vilar, E.D. Mun, V.S. Zapf, B.G. Ueland, J.S. Gardner, J.D. Thompson, J. Singleton, M. Sánchez-Andújar, J. Mira, N. Biskup, M.A. Señarís-Rodríguez, C.D. Batista, Multiferroic behavior in the double-perovskite $\text{Lu}_2\text{MnCoO}_6$, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84 (2011) 134427.
- [22] C. Zhang, X. Wang, H. Yan, D. Kang, L. Li, X. Lu, D. Han, F. Yan, J. Zhu, Ferromagnetic Y_2CoMnO_6 : Spin-glass-like behavior and dielectric relaxation, *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 1071–1075.
- [23] J. Krishna Murthy, A. Venimadhav, Reentrant cluster glass behavior in $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 163906.
- [24] M.T. Anderson, K.B. Greenwood, G.A. Taylor, K.R. Poeppelmeier, B-cation arrangements in double perovskites, *Prog. Solid State Chem.* 22 (1993) 197–233.

- [25] P. Woodward, R.D. Hoffmann, A.W. Sleight, Order-disorder in $A_2M^{3+}M^{5+}O_6$ perovskites, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 2118–2127.
- [26] M. Karppinen, H. Yamauchi, Chemistry of halfmetallic and related cation-ordered double perovskites, in: *Front. Magn. Mater.*, 2005: pp. 153–184.
- [27] Y.H. Huang, J. Lindén, H. Yamauchi, M. Karppinen, Simple and efficient route to prepare homogeneous samples of Sr_2FeMoO_6 with a high degree of Fe/Mo order, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4337–4342.
- [28] R.B. Macedo Filho, D.A.B. Barbosa, H. Reichlova, X. Marti, A.S. De Menezes, A.P. Ayala, C.W.A. Paschoal, Role of rare-earth ionic radii on the spin-phonon coupling in multiferroic ordered double perovskites, *Mater. Res. Express* 2 (2015) 075201.
- [29] R.B.M.E. Filho, A.P. Ayala, C.W. De Araujo Paschoal, Spin-phonon coupling in Y_2NiMnO_6 double perovskite probed by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 192902.
- [30] R.X. Silva, C.C. Santos, H. Reichlova, X. Marti, R. Paniago, C.W.A. Paschoal, Short-range antiferromagnetic interaction and spin-phonon coupling in La_2CoMnO_6 double perovskite, *Vib. Spectrosc.* 123 (2022) 103426.
- [31] R.X. Silva, H. Reichlova, X. Marti, D.A.B. Barbosa, M.W. Lufaso, B.S. Araujo, A.P. Ayala, C.W.A. Paschoal, Spin-phonon coupling in $Gd(Co_{1/2}Mn_{1/2})O_3$ perovskite, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 194102.
- [32] R.X. Silva, M.C. Castro Júnior, S. Yáñez-Vilar, M.S. Andújar, J. Mira, M.A. Señarís-Rodríguez, C.W.A. Paschoal, Spin-phonon coupling in multiferroic Y_2CoMnO_6 , *J. Alloys Compd.* 690 (2017) 909–915.
- [33] R.X. Silva, A.S. De Menezes, R.M. Almeida, R.L. Moreira, R. Paniago, X. Marti, H. Reichlova, M. Maryško, M.V.D.S. Rezende, C.W.A. Paschoal, Structural order, magnetic and intrinsic dielectric properties of magnetoelectric La_2CoMnO_6 , *J. Alloys Compd.* 661 (2016) 541–552.
- [34] R.X. Silva, R.L. Moreira, R.M. Almeida, R. Paniago, C.W.A. Paschoal, Intrinsic dielectric properties of magnetodielectric La_2CoMnO_6 , *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 214105.
- [35] R.X. Silva, R.M. Almeida, R.L. Moreira, R. Paniago, M.V.S. Rezende, C.W.A. Paschoal, Vibrational properties and infrared dielectric features of Gd_2CoMnO_6 and

- Y_2CoMnO_6 double perovskites, *Ceram. Int.* 45 (2019) 4756–4762.
- [36] R. Sharma, N. Hooda, A. Hooda, S. Khasa, Effect of Fe supplantation on structural and dielectric properties of $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$, *Mater. Chem. Phys.* 294 (2023) 127012.
- [37] Z. Yang, R. Gu, L. Wei, H. Ren, Phase formation , microstructure and dielectric properties of $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$ ceramics, 504 (2010) 211–216.
- [38] S. Yáñez-Vilar, M. Sánchez-Andújar, J. Rivas, M.A. Señarís-Rodríguez, Influence of the cationic ordering in the dielectric properties of the $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ perovskite, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 82–87.
- [39] C. Zhang, W. Zhu, L. Yuan, H. Yuan, B-site ordering, magnetic and dielectric properties of hydrothermally synthesized $\text{Lu}_2\text{NiMnO}_6$., *J. Alloys Compd.* 744 (2018) 395–403.
- [40] K. Yoshimatsu, K. Nogami, K. Watarai, K. Horiba, H. Kumigashira, O. Sakata, T. Oshima, A. Ohtomo, Synthesis and magnetic properties of double-perovskite oxide $\text{La}_2\text{MnFeO}_6$ thin films, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 91 (2015) 054421.
- [41] B. Yuan, J. Yang, X.Z. Zuo, X.C. Kan, X.B. Zhu, J.M. Dai, W.H. Song, Y.P. Sun, Observation of ferroelectricity and magnetoelectric coupling in Mn-doped orthochromite $\text{DyCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, *J. Alloys Compd.* 656 (2016) 830–834.
- [42] Y. Jia, Y. Cheng, H. Wang, Z. Zhang, L. Li, Magnetocaloric properties and critical behavior in double perovskite $\text{RE}_2\text{CrMnO}_6$ (RE = La, Pr, and Nd) compounds, *Ceram. Int.* 46 (2020) 25043–25049.
- [43] L. Li, P. Xu, S. Ye, Y. Li, G. Liu, D. Huo, M. Yan, Magnetic properties and excellent cryogenic magnetocaloric performances in B-site ordered $\text{RE}_2\text{ZnMnO}_6$ (RE = Gd, Dy and Ho) perovskites, *Acta Mater.* 194 (2020) 354–365.
- [44] D.N. Singh, T.P. Sinha, D.K. Mahato, Electric modulus, scaling and ac conductivity of $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ double perovskite, *J. Alloys Compd.* 729 (2017) 1226–1233.
- [45] R. Cortés-Gil, M.L. Ruiz-González, J.M. Alonso, M. García-Hernández, A. Hernando, J.M. González-Calbet, Magnetoresistance and ferromagnetism in disordered $\text{LaCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2100–2108.
- [46] Y. Zhang, B. Zhang, S. Li, J. Zhu, B. Wu, J. Wang, Z. Ren, Cryogenic magnetic properties and magnetocaloric effects (MCE) in B-site disordered $\text{RE}_2\text{CuMnO}_6$ (RE = Gd, Dy, Ho and Er) double perovskites (DP) compounds, *Ceram. Int.* 47 (2021) 18205–

- [47] M.A. Eskandari, N. Brahiti, I. Hussain, M. Balli, P. Fournier, Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Pr}_2\text{CuMnO}_6$, *Phys. B Condens. Matter* 649 (2023) 414397.
- [48] K. Aswathi, M. Valant, M.V. Mihelj, M.R. Varma, Spin glass behavior and dielectric properties of $\text{Sm}_2\text{CuMnO}_6$ perovskites, *J. Solid State Chem.* 329 (2024) 124424.
- [49] D.N. Singh, T.P. Sinha, D.K. Mahato, Structural and Dielectric characteristics of $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ double perovskite ceramics, in: *Mater. Today Proc.*, Elsevier Ltd, 2017: pp. 5640–5646.
- [50] J.P. Palakkal, C.R. Sankar, A.P. Paulose, M. Valant, A. Badasyan, M.R. Varma, Unusual magnetodielectric effects in $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ induced by a dynamic crossover in dielectric relaxation at TC, *Mater. Res. Bull.* 100 (2018) 226–233.
- [51] L. Guo, Y. Bai, C. Huang, W. Ma, Revisiting La_2MMnO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) perovskites in view of 3d-electron configuration, *J. Appl. Phys.* 124 (2018) 065103.
- [52] J. Singh, U.K. Goutam, A. Kumar, Hydrothermal synthesis and electrochemical performance of nanostructured cobalt free $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$, *Solid State Sci.* 95 (2019) 105927.
- [53] D.N. Singh, D.K. Mahato, Low temperature dielectric study of $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ ceramics, in: *Mater. Today Proc.*, Elsevier Ltd, 2019: pp. 768–771.
- [54] F.N. Mansoorie, J. Singh, A. Kumar, Wet chemical synthesis and electrochemical performance of novel double perovskite Y_2CuMnO_6 nanocrystallites, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 107 (2020) 104826.
- [55] M.G. Masud, S. Giri, Cluster glass characteristics of disordered $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ double perovskite oxides, *J. Magn. Magn. Mater.* 526 (2021) 167759.
- [56] K. Aswathi, P.N. Lekshmi, M. Valant, M.V. Mihelj, M.R. Varma, Exotic magnetic behavior with intrinsic and extrinsic magnetodielectric effects in $\text{Pr}_2\text{CuMnO}_6$, *J. Alloys Compd.* 867 (2021) 159123.
- [57] C. Ganeshraj, S. Kavita, N. Materials, R. Mahendiran, N. Sharma, Jahn-Teller assisted polaron hopping and associated dielectric response of $\text{PrFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.95}$, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 112909.
- [58] R. Das, R.N.P. Choudhary, Electrical and magnetic properties of double perovskite: Y_2CoMnO_6 , *Ceram. Int.* 47 (2021) 439–448.

- [59] S.H.B. Brito, O Espectro Eletromagnético na Natureza, Ed. Novatec (2013).
<https://labcisco.blogspot.com/2013/03/o-espectro-eletromagnetico-na-natureza.html>
(accessed June 6, 2025).
- [60] V.D.N. Narayanasamy Sabari Arul, Revolution of Perovskite: Synthesis, Properties and Applications - Google Książki, Mater. Horizons From Nat. to Nanomater. (2020) C1.
- [61] N.J. Dunning, H.D. Megaw, The crystal structure of magnesium tungstate, Trans. Faraday Soc. 42 (1946) 705–709.
- [62] A.K. Kundu, Introduction to Magnetic Perovskites, in: Eng. Mater., 2016: pp. 1–35.
- [63] V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, Naturwissenschaften 14 (1926) 477–485.
- [64] A.M. Glazer, Simple ways of determining perovskite structures, Acta Crystallogr. Sect. A 31 (1975) 756–762.
- [65] A.M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 28 (1972) 3384–3392.
- [66] E.K. Albrecht, A.J. Karttunen, Structural principles of cation ordering and octahedral tilting in A-site ordered double perovskites: ferroelectric $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ as a model system, Dalt. Trans. 32 (2022) 16508–16516.
- [67] L. Landau, The theory of phase transitions [3], Nature 138 (1936) 840–841.
- [68] M. V. Sadoyskii, Statistical Physics, 1980.
- [69] D.A.B. Barbosa, Influência da dopagem de bário nas propriedades estruturais, magnéticas e vibracionais da perovskita dupla $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, 2015.
- [70] C.J. Howard, B.J. Kennedy, P.M. Woodward, Ordered double perovskites - A group-theoretical analysis, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. 59 (2003) 463–471.
- [71] P. Ksoll, C. Meyer, L. Schüller, V. Roddatis, V. Moshnyaga, B-site cation ordering in films, superlattices, and layer-by-layer-grown double perovskites, Crystals 11 (2021) 734.
- [72] R.X. Silva, Síntese e Caracterização de Perovskitas Complexas Multiferróica com Estrutura dupla Ordenada, Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [73] M. Alam, S. Chatterjee, B-site order/disorder in $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ and its correlation with their magnetic property, J. Phys. Condens. Matter 35 (2023) 223001.

- [74] A.J. Barón-González, C. Frontera, J.L. García-Muñoz, B. Rivas-Murias, J. Blasco, Effect of cation disorder on structural, magnetic and dielectric properties of $\text{La}_2\text{MnCoO}_6$ double perovskite, *J. Phys. Condens. Matter* 23 (2011) 496003.
- [75] A. Modi, N.K. Gaur, Structural, electrical and magnetic phase evolution of Cr substituted $\text{GdMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.2$) manganites, *J. Alloys Compd.* 644 (2015) 575–581.
- [76] Y. Chen, H. Yuan, G. Li, G. Tian, S. Feng, Crystal growth and magnetic property of orthorhombic RMnO_3 (R=Sm-Ho) perovskites by mild hydrothermal synthesis, *J. Cryst. Growth* 305 (2007) 242–248.
- [77] S. Quezel-Ambrunaz, Paramètres des manganites de terres rares perovskites et structure magnétique du manganèse dans MnPrO_2 et MnNdO_3 par diffraction neutronique, *Bull. La Société Française Minéralogie Cristallogr.* 91 (1968) 339–343.
- [78] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 544–549.
- [79] Y. Kong, Y. Li, J. Lu, Influence of sintering aids and excess Lithium on the conductivity of perovskite-type $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Zr}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$ solid electrolyte, *Ceram. Int.* 43 (2017) 5642–5646.
- [80] J.D. Gale, GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids, *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* 93 (1997) 629–637.
- [81] J.D. Gale, Analytical free energy minimization of silica polymorphs, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5423–5431.
- [82] J.D. Gale, A.L. Rohl, The General Utility Lattice Program (GULP), *Mol. Simul.* 29 (2003) 291–341.
- [83] B.G. Dick, A.W. Overhauser, Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals, *Phys. Rev.* 112 (1958) 90–103.
- [84] G. V Lewis, C.R. Catlow, Potential models for ionic oxides, *J. Phys. C Solid State Phys.* 18 (1985) 1149–1161.
- [85] M.S. Islam, L.J. Winch, Defect chemistry and oxygen diffusion in the $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor: A computer simulation study, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 10510–10515.
- [86] S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, P. Piszora, K. Stempin, E. Wolska, Computer modeling study of the lithium ion distribution in quaternary Li-Mn-Fe-O spinels, *J. Solid State*

- Chem. 153 (2000) 310–316.
- [87] T.S. Bush, J.D. Gale, C.R.A. Catlow, P.D. Battle, Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 831–837.
 - [88] N.N. Kovaleva, A. V. Boris, L. Capogna, J.L. Gavartin, P. Popovich, P. Yordanov, A. Maljuk, A.M. Stoneham, B. Keimer, Dipole-active optical phonons in YTiO_3 : Ellipsometry study and lattice-dynamics calculations, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 045114.
 - [89] M. Nasir, S. Kumar, N. Patra, D. Bhattacharya, S.N. Jha, D.R. Basaula, S. Bhatt, M. Khan, S.W. Liu, S. Biring, S. Sen, Role of Antisite Disorder, Rare-Earth Size, and Superexchange Angle on Band Gap, Curie Temperature, and Magnetization of R_2NiMnO_6 Double Perovskites, *ACS Appl. Electron. Mater.* 1 (2019) 141–153.
 - [90] L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50.
 - [91] J.A. Khan, J. Ahmad, Double perovskite $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$: Synthesis, optical and transport properties, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 115906.
 - [92] D.G. Franco, R.E. Carbonio, G. Nieva, Magnetic properties of the double perovskites LaPbMSbO_6 ($\text{M} = \text{Mn, Co, and Ni}$), *IEEE Trans. Magn.* 49 (2013) 4594–4597.
 - [93] S. Chanda, S. Saha, A. Dutta, T.P. Sinha, Structural and transport properties of double perovskite $\text{Dy}_2\text{NiMnO}_6$, *Mater. Res. Bull.* 62 (2015) 153–160.
 - [94] S.A. Ivanov, M.S. Andersson, J. Cedervall, E. Lewin, M. Sahlberg, G. V. Bazuev, P. Nordblad, R. Mathieu, Temperature-dependent structural and magnetic properties of R_2MMnO_6 double perovskites ($\text{R} = \text{Dy, Gd}$; $\text{M} = \text{Ni, Co}$), *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 18581–18592.
 - [95] P.M. Woodwardt, Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces, *Acta Cryst.* (1997), B53, 44-66.
 - [96] R. Das, R.N.P. Choudhary, Studies of structural, dielectric relaxor and electrical characteristics of lead-free double Perovskite: $\text{Gd}_2\text{NiMnO}_6$, *Solid State Sci.* 87 (2019) 1–8.
 - [97] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767.

- [98] J. Rodríguez-Carvajal, M. Hennion, F. Moussa, A. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi, Neutron-diffraction study of the Jahn-Teller transition in stoichiometric LaMnO_3 , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 57 (1998) R3189–R3192.
- [99] J.A. Alonso, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, M.T. Fernández-Díaz, Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in RMnO_3 perovskites ($\text{R} = \text{Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y}$): A neutron diffraction study, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 917–923.
- [100] M.W. Lufaso, P.M. Woodward, Structural Science Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS, *Acta Cryst* 57 (2001) 725–738.
- [101] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253–290.
- [102] L. Martín-Carrón, A. De Andrés, Melting of the cooperative Jahn-Teller distortion in LaMnO_3 single crystal studied by Raman spectroscopy, *Eur. Phys. J. B* 22 (2001) 11–16.
- [103] L. Martín-Carrón, A. De Andrés, M.J. Martínez-Lope, M.T. Casais, J.A. Alonso, Raman phonons and light scattering in RMnO_3 ($\text{R}=\text{La, Pr, Nd, Ho, Er Tb and Y}$) orthorhombic and hexagonal manganites, in: *J. Alloys Compd.*, 2001: pp. 494–497.
- [104] C.L. Bull, P.F. McMillan, Raman scattering study and electrical properties characterization of elpasolite perovskites $\text{Ln}_2(\text{BB}')\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La, Sm...Gd}$ and $\text{B,B}'=\text{Ni, Co, Mn}$), *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 2323–2328.
- [105] V.M. Lima, R.M. Almeida, A. Steimacher, A.O. Santos, D.A.B. Barbosa, A. Dias, R.L. Moreira, Optical vibrational properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Sn}_2\text{O}_{7-x/2}$ ceramics, *J. Alloys Compd.* 786 (2019) 1030–1039.
- [106] P. Chen, M.N. Grisolia, H.J. Zhao, O.E. González-Vázquez, L. Bellaiche, M. Bibes, B.G. Liu, J. Íñiguez, Energetics of oxygen-octahedra rotations in perovskite oxides from first principles, *Phys. Rev. B* 97 (2018) 024113.
- [107] T. Runka, M. Berkowski, A. Łapiński, M. Drozdowski, Temperature Raman scattering study of $\text{CaAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite crystal, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1646–1651.
- [108] M.N. Iliev, M. V. Abrashev, A.P. Litvinchuk, V.G. Hadjiev, H. Guo, A. Gupta, Raman spectroscopy of ordered double perovskite $\text{La}_2\text{CoMnO}_6$ thin films, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 104118.

- [109] S. Mohanty, S. Mukherjee, Effect of Jahn-Teller distortion on microstructural and dielectric properties of La based double perovskites, *J. Alloys Compd.* 892 (2022) 162204.
- [110] A. Pal, M. Mohan, A. Venimadhav, P. Murugavel, Room-temperature magnetization reversal and magnetocaloric switching in Fe substituted GdMnO_3 , *Phys. Rev. Mater.* 044407 (2020) 1–8.
- [111] P. Mandal, V.S. Bhadram, Y. Sundarayya, C. Narayana, A. Sundaresan, C.N.R. Rao, Spin-reorientation, ferroelectricity, and magnetodielectric effect in $\text{YFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.40$), *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 137202.
- [112] M.N. Iliev, B. Lorenz, A.P. Litvinchuk, Y.Q. Wang, Y.Y. Sun, C.W. Chu, Structural, transport, magnetic properties and Raman spectroscopy of orthorhombic $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$), *J. Phys. Condens. Matter* 17 (2005) 3333–3341.
- [113] J.I. Viegas, S. Thomas, R.N. Gontijo, A. Righi, R.L. Moreira, A. Dias, Vibrational spectroscopy and intrinsic dielectric properties of $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (RE = rare earth) ceramics, *Mater. Res. Bull.* 146 (2022) 111616.
- [114] A. Dias, G. Subodh, M.T. Sebastian, M.M. Lage, R.L. Moreira, Vibrational studies and microwave dielectric properties of A-site-substituted tellurium-based double perovskites, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4347–4355.
- [115] K. Szymborska-Małek, M. Ptak, P.E. Tomaszewski, A. Majchrowski, Raman and IR spectroscopic study of a nonlinear optical crystal, $\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$, *Vib. Spectrosc.* 82 (2016) 53–59.
- [116] F. Gervais, B. Piriou, Temperature dependence of transverse- and longitudinal-optic modes in TiO_2 (rutile), *Phys. Rev. B* 10 (1974) 1642–1654.
- [117] J.I. Viegas, R.L. Moreira, A. Dias, Optical-vibration properties of $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$ dielectric ceramics, *Vib. Spectrosc.* 110 (2020) 103130.
- [118] J.I. Viegas, A.J.B. do. Santos, W. Paraguassu, R.L. Moreira, A. Dias, Optical-vibration properties and pressure-induced phase transition in $(\text{In},\text{Sc})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ pyrogermanates, *Ceram. Int.* 49 (2023) 25185–25198.
- [119] R.L. Moreira, R.P.S.M. Lobo, S.L.L.M. Ramos, M.T. Sebastian, F.M. Matinaga, A. Righi, A. Dias, Raman and infrared spectroscopic investigations of a ferroelastic phase transition in $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$ double perovskite, *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018) 054406.

- [120] G.S. Babu, V. Subramanian, V.R.K. Murthy, I.N. Lin, C.T. Chia, H.L. Liu, Far-infrared, Raman spectroscopy, and microwave dielectric properties of $\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{(0.5-x)}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 064906.
- [121] P.H.M. Lima, R.X. Silva, A. Correa, D.A.B. Barbosa, C.C. Santos, R.F. Jucá, J.M. Soares, A.P. Ayala, C.W.A. Paschoal, Magnetic and intrinsic dielectric properties of multiferroic $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) perovskites, *Phys. B Condens. Matter* 673 (2024) 415472.
- [122] S.H. Bukhari, J. Ahmad, Infrared active phonons and optical band gap in multiferroic GdMnO_3 studied by infrared and UV-visible spectroscopy, *Acta Phys. Pol. A* 129 (2016) 43–48.
- [123] A. Dias, K.P.F. Siqueira, R.L. Moreira, Micro far-infrared dielectric response of lanthanide orthotantalates for applications in microwave circuitry, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 1243–1249.
- [124] J. Petzelt, S. Kamba, Submillimetre and infrared response of microwave materials: Extrapolation to microwave properties, *Mater. Chem. Phys.* 79 (2003) 175–180.
- [125] C.W.A. Paschoal, R.L. Moreira, K.P. Surendran, M.T. Sebastian, Infrared reflectivity and intrinsic dielectric behavior of RETiTaO_6 ($\text{RE} = \text{Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Yb}$) microwave ceramics, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 1164–1171.
- [126] R.D. Shannon, Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 348–366.
- [127] Ion Dielectric Polarizability, (2023). <https://qincas.gitee.io/idp-ml/> (accessed January 15, 2024).
- [128] M.T. Sebastian, *Dielectric Materials for Wireless Communication*, 2008.
- [129] M. Zaghrioui, V. Ta Phuoc, R.A. Souza, M. Gervais, Polarized reflectivity and lattice dynamics calculation of multiferroic YMnO_3 , *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 78 (2008) 184305.
- [130] J. Vermette, S. Jandl, M. Orlita, M.M. Gospodinov, Role of the apical oxygen in the low-temperature magnetoelectric effect in RMnO_3 ($\text{R}=\text{Ho}$ and Lu), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85 (2012) 134445.
- [131] S. Jandl, S. Mansouri, J. Vermette, A.A. Mukhin, V.Y. Ivanov, A. Balbashov, M. Orlita,

- Study of crystal-field excitations and infrared active phonons in the multiferroic hexagonal DyMnO_3 , *J. Phys. Condens. Matter* 25 (2013) 475403.
- [132] R. Zurmühlen, J. Petzelt, S. Kamba, V. V. Voitsekhovskii, E. Colla, N. Setter, Dielectric spectroscopy of $\text{Ba}(\text{B}'_{1/2}\text{B}''_{1/2})\text{O}_3$ complex perovskite ceramics: Correlations between ionic parameters and microwave dielectric properties. I. Infrared reflectivity study (1012–1014 Hz), *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5341–5350.
- [133] J.F. Scott, Raman spectra and lattice dynamics of -berlinite (AlPO_4), *Phys. Rev. B* 4 (1971) 1360–1366.
- [134] P. Ghosez, J.-P. Michenaud, X. Gonze, Dynamical atomic charges: The case of compounds, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58 (1998) 6224–6240.
- [135] F. Detraux, P. Ghosez, X. Gonze, Anomalously large Born effective charges in cubic, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 56 (1997) 983–985.
- [136] D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary, C. Rinaldi, R.S. Katiyar, Effect of Mn substitution on electrical and magnetic properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 024102.
- [137] B.J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics Characterisation by impedance spectroscopy, *Arch. Fr. Pediatre* 42 (1985) 575–576.
- [138] A.C. Lazanas, M.I. Prodromidis, Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial, *ACS Meas. Sci. Au* 3 (2023) 162–193.
- [139] N. Meddings, M. Heinrich, F. Overney, J.S. Lee, V. Ruiz, E. Napolitano, S. Seitz, G. Hinds, R. Raccichini, M. Gaberšček, J. Park, Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review, *J. Power Sources* 480 (2020) 228742.
- [140] W. Ncib, A. Ben Jazia Kharrat, M. Saadi, K. Khirouni, N. Chniba-Boudjada, W. Boujelben, Structural, AC conductivity, conduction mechanism and dielectric properties of $\text{La}_{0.62}\text{Eu}_{0.05}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ ceramic compound, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 18391–18404.
- [141] S. Hcini, A. Selmi, H. Rahmouni, A. Omri, M.L. Bouazizi, Structural, dielectric and complex impedance properties of $\text{T}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (T=Ni, Mg) ferrite nanoparticles prepared by sol gel method, *Ceram. Int.* 43 (2017) 2529–2536.
- [142] T. Wang, J. Hu, H. Yang, L. Jin, X. Wei, C. Li, F. Yan, Y. Lin, Dielectric relaxation and Maxwell-Wagner interface polarization in Nb_2O_5 doped $_{0.65}\text{BiFeO}_3\text{--}_{0.35}\text{BaTiO}_3$

- ceramics, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 084103.
- [143] S. Anirban, A. Dutta, Structure, small polaron hopping conduction and relaxor behavior of $\text{Gd}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskite, *J. Phys. Chem. Solids* 159 (2021) 110292.
- [144] D. Choudhury, A. Hazarika, A. Venimadhav, C. Kakarla, K.T. Delaney, P.S. Devi, P. Mondal, R. Nirmala, J. Gopalakrishnan, N.A. Spaldin, U. V. Waghmare, D.D. Sarma, Electric and magnetic polarizabilities of hexagonal $\text{Ln}_2\text{CuTiO}_6$ ($\text{Ln}=\text{Y}$, Dy, Ho, Er, and Yb), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 134203.
- [145] K. Iben Nassar, M. Slimi, N. Rammeh, S. Soreto Teixeira, M.P.F. Graça, Structural and electrical properties of double perovskite oxide LaPbFeTiO_6 synthesized by a sol–gel process, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 127 (2021) 940.
- [146] N. Zarrin, S. Husain, W. Khan, S. Manzoor, Sol-gel derived cobalt doped LaCrO_3 : Structure and physical properties., *J. Alloys Compd.* 784 (2019) 541–555.
- [147] A.K. Jonscher, The “universal” dielectric response, *Nature* 267 (1977) 673–679.
- [148] K. Funke, Jump relaxation in solid electrolytes, *Prog. Solid State Chem.* 22 (1993) 111–
- [149] S. Sen, R.N.P. Choudhary, Impedance studies of Sr modified $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 256–263.
- [150] G.R. Gajula, L.R. Buddiga, N. Vattikunta, The effect of Sm and Nb on impedance spectroscopy and high frequency modulus, complex modulus, conductivity studies of $\text{BaTiO}_3\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 230 (2019) 331–336.
- [151] D.K. Mahato, T.P. Sinha, Observation of semiconductor to metallic transition and polaron hopping in double perovskite $\text{Pr}_2\text{CoTiO}_6$ ceramics, *Phys. B Condens. Matter* 512 (2017) 85–90.
- [152] M. Younas, M. Nadeem, M. Atif, R. Grossinger, Metal-semiconductor transition in NiFe_2O_4 nanoparticles due to reverse cationic distribution by impedance spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 109 (2011).
- [153] R. Bellouz, S. Kallel, K. Khirouni, O. Pena, M. Oumezzine, Structural, electrical conductance and complex impedance analysis of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) perovskite, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1929–1936.
- [154] R. Das, R.N.P. Choudhary, Structural and electrical properties of double perovskite: $(\text{BaSr})\text{FeMoO}_6$, *Phys. B Condens. Matter* 603 (2021).

- [155] S. Gharbi, R. Dhahri, M. Rasheed, E. Dhahri, R. Barille, M. Rguiti, A. Tozri, M.R. Berber, Effect of Bi substitution on nanostructural, morphologic, and electrical behavior of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0$ and $x = 0.2$) for the electrical devices, *Mater. Sci. Eng. B* 270 (2021) 115191.
- [156] A.U. Rehman, M. Atif, M. Younas, T. Rafique, H. Wahab, A. Ul-Hamid, N. Iqbal, Z. Ali, W. Khalid, M. Nadeem, Unusual semiconductor-metal-semiconductor transitions in magnetite Fe_3O_4 nanoparticles, *RSC Adv.* 12 (2022) 12344–12354.
- [157] S. Anirban, R. Roy, A. Dutta, Structure, charge carrier conduction, dielectric properties and leakage current density of $\text{Dy}_2\text{CoMnO}_6$ double perovskite, *J. Alloys Compd.* 928 (2022) 167184.
- [158] P. Kaur, K.K. Sharma, R. Pandit, R. Kumar, R.K. Kotnala, J. Shah, Temperature dependent dielectric and magnetic properties of $\text{GdFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) orthoferrites, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 224102.
- [159] C. Shi, Y. Hao, Z. Hu, Local valence and physical properties of double perovskite $\text{Nd}_2\text{NiMnO}_6$, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 245405.
- [160] R. Das, R.N.P. Choudhary, Synthesis and characterization of rare-earth ion-based double perovskite: $\text{Gd}_2\text{CoMnO}_6$, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 12743–12755.
- [161] R. Das, R.N.P. Choudhary, Structural, electrical, and leakage-current characteristics of double perovskite: $\text{Sm}_2\text{CoMnO}_6$, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 125 (2019) 864.
- [162] W.Z. Yang, X.Q. Liu, H.J. Zhao, Y.Q. Lin, X.M. Chen, Structure, magnetic, and dielectric characteristics of $\text{Ln}_2\text{NiMnO}_6$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ and Sm) ceramics, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 0–6.
- [163] R. Das, R.N.P. Choudhary, Structural and electrical characteristics of double perovskite : $\text{Nd}_2\text{CoMnO}_6$, 311 (2024) 128368.
- [164] K. Uchino, S. Nomura, Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals, *Ferroelectrics* 44 (1982) 55–61.
- [165] A. Singh, S. Monga, N. Sharma, K. Sreenivas, R.S. Katiyar, Ferroelectric, Piezoelectric Mechanism and Applications, *J. Asian Ceram. Soc.* 10 (2022) 275–291.
- [166] M. Satish, H.M. Shashanka, S. Saha, D.N. Singh, P.N. Anantharamaiah, Role of Cu-substitution on microstructural, magnetic, magnetostrictive and dielectric properties of

- sintered NiFe₂O₄, *J. Magn. Magn. Mater.* 585 (2023) 171113.
- [167] D. O'Neill, R.M. Bowman, J.M. Gregg, Dielectric enhancement and Maxwell-Wagner effects in ferroelectric superlattice structures, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1520–1522.
- [168] M. Javed, A.A. Khan, J. Kazmi, M.A. Mohamed, M.N. Khan, M. Hussain, R. Bilkees, Dielectric relaxation and small polaron hopping transport in sol-gel-derived NiCr₂O₄ spinel chromite, *Mater. Res. Bull.* 138 (2021) 111242.
- [169] M. Bourguiba, Z. Raddaoui, A. Dhahri, M. Chafra, J. Dhahri, M.A. Garcia, Investigation of the conduction mechanism, high dielectric constant, and non-Debye-type relaxor in La_{0.67}Ba_{0.25}Ca_{0.08}MnO₃ manganite, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 11810–
- [170] D.K. Mahato, T.P. Sinha, Electrical conductivity and dielectric relaxation in Pr₂CoZrO₆ double perovskite, *J. Alloys Compd.* 634 (2015) 246–252.
- [171] S. Devesa, P.S.P. Silva, M.P.G.M. Valente, L.C.C.J.A. Paixão, Electrical and magnetic characterization of Bi_{1-x}Fe_xNbO₄ ceramics, *Ionics (Kiel)*. 27 (2021) 5347–5357.
- [172] A. Ben Jazia Kharrat, N. Moutia, K. Khirouni, W. Boujelben, Investigation of electrical behavior and dielectric properties in polycrystalline Pr_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ manganite perovskite, *Mater. Res. Bull.* 105 (2018) 75–83.
- [173] P. Dhuria, S.S. Bhamra, J.S. Hundal, Evolution of conduction mechanism in Ca-doped YFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ compound by complex impedance spectroscopy, *Ceram. Int.* 50 (2024) 16965–16977.
- [174] V. Purohit, R. Padhee, R.N.P. Choudhary, Dielectric and impedance spectroscopy of Bi(Ca_{0.5}Ti_{0.5})O₃ ceramic, *Ceram. Int.* 44 (2018) 3993–3999.
- [175] L.P. Chanu, S. Phanjoubam, Study on the structural and electrical properties of YMnO₃ co-substituted with transition metal ions at Mn-site and their conduction mechanism, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 6107–6120.
- [176] P. Maneesha, K.S. Samantaray, S.C. Baral, R. Mittal, M.K. Gupta, S. Sen, Defect/disorder correlated modification of transport properties from hopping to tunneling processes in BaTiO₃-LaFeO₃ solid solution, *J. Appl. Phys.* 135 (2024) 194102.
- [177] S.R. Elliott, A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, *Adv. Phys.* 36 (1987) 135–217.
- [178] A. Leonarska, M. Kądziołka-Gaweł, A.Z. Szeremeta, R. Bujakiewicz-Korońska, A.

- Kalvane, A. Molak, Electric relaxation and $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ charge transfer in Fe-doped $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}\text{--BiMn}_2\text{O}_5$ structural self-composite, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 2222–2231.
- [179] T.T. Fang, L.T. Mei, H.F. Ho, Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structures, electrical conduction, dielectric responses, and stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, *Acta Mater.* 54 (2006) 2867–2875.
- [180] I. El Heda, J. Massoudi, R. Dhahri, E. Dhahri, F. Bahri, B.F.O. Costa, Physical properties of substituted $\text{M}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ ferrite spinels with $\text{M} = (\text{Mn and Zn})$, *J. Alloys Compd.* 931 (2023) 167479.
- [181] Y. Sun, X. Xu, Y. Zhang, Variable-range hopping of small polarons in mixed-valence manganites, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 10475–10480.
- [182] M. Islam, S.K. Adhikari, S. Adhikari, S. Chatterjee, S. Goswami, K.A. Irshad, B. Joseph, W. Caliebe, A. Karmakar, Charge conduction and relaxation in $\text{Ca}_{1-x}\text{Dy}_x\text{BaFe}_4\text{O}_7$, *Phys. Rev. B* 054110 (2025) 1–13.
- [183] Y. Tang, D. Pan, P. Du, H. Wang, Scaling behavior and variable-range-hopping conduction of localized polarons in percolative $\text{BaTiO}_3\text{--Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramic composite with colossal apparent permittivity, *J. Appl. Phys.* 128 (2020) 115107.
- [184] S. Anirban, A. Dutta, Structure, conductivity, dielectric properties, and charge-carrier dynamics of lead-free $\text{Dy}_2\text{NiMnO}_6$ double perovskite, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 17822–17836.
- [185] Y. Moualhi, R. M'nassri, M.M. Nofal, H. Rahmouni, A. Selmi, M. Gassoumi, N. Chniba-Boudjada, K. Khirouni, A. Cheikhrouhou, Magnetic properties and impedance spectroscopic analysis in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ perovskite ceramic, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 21046–21058.