

C 559172
R 1152378

Universidade Federal do Ceará
Departamento de Física

Estudo de cristais de $Li(NH_4)_{1-x}Na_xSO_4$ por
meio de espalhamento Raman, constante
dielétrica e difração de raios-x

7
530
F331e

Waldeci Paraguassu Feio

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Dissertação apresentada ao Departamento de
Física da Universidade Federal do Ceará, como
parte dos requisitos para a obtenção do Título
de Mestre em Ciências.

Agosto de 1999

D
530
F331e

N. Cham.: D 530 F331e
Autor: Feio, Waldeci Paraguassu
Título: Estudo de cristais de $Li(NH_4)$



1152378 Ac. 38081

BCF

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

F331e Feio, Waldeci Paraguassu.

Estudo de cristais de $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ por meio de espalhamento Raman, constante dielétrica e difração de raios-x / Waldeci Paraguassu Feio. – 1999.
157 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1999.

Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Moléculas. I. Título.

CDD 530



**Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Departamento de Física**

**ESTUDO DE CRISTAIS DE $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ POR MEIO DE
ESPALHAMENTO RAMAN, CONSTANTE DIELÉTRICA E
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

Waldeci Paraguassu Feio

**Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Mestre em Física.**

Banca Examinadora:

**Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
UFC - Orientador**

**Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo
UFC**

**Dra. Volia Lemos Crivelenti
UNICAMP**

Aprovada em 13 de agosto de 1999

Dedicatória

Ao Senhor Deus criador .

"Pelo seu conhecimento se fendem os abismos,
e as nuvens destilam o orvalho."

Aos meus familiares, em especial minha mãe
Maria das Graças Pantoja Paraguassu. Não
existem palavras para expressar meu amor e
minha gratidão.

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus que é o autor da vida.

Agradeço ao professor Paulo de Tarso Cavalcante Freire pela paciência e presteza com que se dedicou na orientação desta dissertação. Agradeço não só pela sua orientação como pela sua amizade.

Ao professor Josué Mendes Filho pelas discussões de cunho fenomenológico de onde obtive muito proveito para minha formação acadêmica.

Ao professor Alejandro Ayala pelas valiosas discussões sobre os resultados obtidos nas medidas de constante dielétrica e difratometria de pó.

Ao professor Francisco Erivan de Abreu Melo que também contribuiu com discussões valiosas durante a interpretação dos espectros Raman.

Ao professor José Marcos Sasaki pela concessão do equipamento e ajuda durante as medidas de difratometria de pó.

À equipe do Laboratório de Filme Finos que por diversas vezes nos concedeu equipamentos que auxiliaram na preparação das amostras.

Ao bolsista do CNPq Tarciro Nortarson pelo excelente trabalho durante a fase de crescimento das amostras.

Aos parentes e amigos de Belém do Pará, minha terra natal, que estiveram torcendo por mim.

Aos novos amigos de Fortaleza. Não há receita para se fazer um amigo.

Abstract

This work shows the study of $\beta - Li(NH_4)_{1-x}Na_xSO_4$ (LASS), with $x = 0.0$ (LAS); 0.01 (LASS1 %) e 0.2 (LASS20%) by x-ray diffraction, polarized Raman and dielectric constant measurements in the temperature range between 500 and 80 K. The main objective was to investigate the modifications in the phase transition of LAS due to the introduction of Na^+ ions in the crystal structure of $\beta - LAS$. The study shows that the $\beta - LASS$ crystals undergo five phase transitions between 500 and 80 K. The first phase transition occurs at $T = 453$ K (for LASS1%) and $T = 450$ K (for LASS20%) . Such transitions has characteristics of a ferroelectric transition and the crystal changes its symmetry from D_{2h}^{16} to C_{2v}^9 . The second phase transition occurs at $T = 284$ K, for LASS1% and at $T = 281$ K, for LASS20%. The new phase is monoclinic belonging to the C_{2h}^5 space group. The unit cell in both phase are characterized by four molecules in equivalent sites with symmetry C_1 . The third transition was observed at $T \cong 245$ K and $T = 240$ K, for LASS1% and LASS20%, respectively. The new structure belongs to the space group $C_2^{1,2}$ with four molecules per unit cell.

Two new phase transitions were observed for temperatures lower than 210 K. One at $T = 185$ K (LASS1%), $T = 208$ K (LASS20%), that it seems to be of second order and reversible. The symmetry of new phase is $C_2^{2,1}$. Other phase transition was observed at $T = 120$ K (LASS1%) or $T = 133$ K (LASS20%). This last phase transition is reversible and by Raman spectroscopy it was observed changes in the external mode region. The distribution of all vibrational modes of LASS for all irreducible representations of the respective factor group were performed.

Finally it was observed that increasing of Na^+ content decreases the temperature of the phase transitions for those occurring for $T > 230$ K and increases the phase transition temperature for transitions occurring for $T < 230$ K. The effect of volume decreasing and the decreasing of hydrogen bonds due the NH_4 and SO_4 ions is discussed.

Resumo

Este trabalho contém um estudo do material $\beta\text{-Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ (LASS) para os valores de $x = 0,0$ (LAS); $0,01$ (LASS1%) e $0,2$ (LASS20%), utilizando as técnicas de difratometria de pó, Raman polarizado e constante dielétrica em função da temperatura, num intervalo de temperatura compreendido entre 500 e 80 K. Este estudo foi feito com o objetivo de inferir as modificações nas transições do LASS ocasionadas pela entrada substitucional do íon Na^+ na estrutura do LAS.

Nossos estudos mostraram que o β -LASS experimenta um total de cinco transições de fase entre as temperaturas de 500 e 80 K. Destas transições, três são conhecidas do estudo do $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ (β -LAS) e duas são totalmente inéditas. Uma das transições experimentadas pelo LASS1% ocorre a alta temperatura em $T = 453\text{ K}$ (450 K no LASS20%). Esta aparenta ser uma transição ferroelétrica levando a estrutura D_{2h}^{16} para uma estrutura com grupo espacial C_{2v}^9 . Os parâmetros de rede dos diversos cristais foram determinados na fase da temperatura ambiente. Foi verificada a presença do dopante através da sensível diminuição no volume da célula unitária com o aumento da concentração de Na^+ .

A segunda transição apresentada pelo LASS1% ocorre a 284 K (281 K no LASS20%). Esta transição leva a estrutura cristalina de uma simetria espacial C_{2v}^9 com quatro moléculas por célula unitária em sítios equivalentes de simetria C_1 para uma simetria espacial C_{2h}^5 também com quatro moléculas por célula unitária ocupando sítios equivalentes de simetria C_1 . Esta é uma transição reversível de 1ª ordem.

A terceira transição existente no LASS1% foi verificada em torno de 245 K (240 K no LASS 20 %). Esta transição leva a estrutura para o grupo espacial $C_2^{1,2}$ com quatro moléculas por célula unitária ocupando sítios não equivalentes de simetria C_1 .

Foram observadas duas inéditas transições abaixo de 210 K. Uma delas foi encontrada no LASS1% a 185 K (208 K no LASS20%). Ela aparenta ser uma transição conformacional de segunda ordem. Esta transição é reversível e leva a simetria cristalina de grupo espacial $C_2^{1,2}$ para o grupo espacial $C_2^{2,1}$ dependendo da fase anterior. A segunda

nova transição encontrada no LASS1% ocorre a 120 K (133 K no LASS20%). Ela é uma transição reversível e não destrutiva caracterizada por modificações na região dos modos externos dos espectros Raman, além do surgimento de um plano cristalográfico. Foi feita a distribuição dos 132 modos de vibração do LASS nas representações irredutíveis de todos os grupos pontuais propostos para as diferentes fases.

Finalmente foi observado que o aumento da dopagem com Na^+ diminui a temperatura de ativação das transições encontradas acima de 230 K e aumenta a temperatura de ativação das novas transições. Este fenômeno foi atribuído à predominância dos efeitos de diminuição de volume (em baixas temperaturas) sobre a mobilidade dos íons SO_4^{2-} em relação aos efeitos da diminuição das pontes de hidrogênio que devem ser predominantes para altas temperaturas.

Sumário

Capítulo 1.	INTRODUÇÃO.	4
Capítulo 2.	O MATERIAL $LiNH_4SO_4$ (LAS).	9
2.1	Compostos do tipo $A'A''BX_4$ e o LAS.	9
2.2	Histórico do LAS.	14
Capítulo 3.	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	20
3.1	Crescimento do $Li(NH_4)_{1-x}Na_xSO_4$	20
3.2	Preparação das amostras	25
3.2.1	Amostras para as medidas Raman e constante dielétrica.	25
3.2.2	Amostras para difratometria de pó.	27
3.3	Equipamentos	28
3.3.1	Equipamento para medidas de micro-Raman.	28
3.3.2	Equipamento para difratometria de pó.	29
Capítulo 4.	FASE II DO LASS1%.	32
4.1	Difratometria de pó da fase II.	33
4.2	Espectroscopia Raman da fase II.	40
4.2.1	Distribuição dos modos de vibração.	40
4.2.2	Estudo por Micro-Raman da fase II para a concentração de 1% de Na.	46
4.2.3	Estudos por Macro-Raman.	49
4.3	LASS a altas temperaturas.	53

Capítulo 5.	TRANSIÇÃO DE 284 K, FASE III.	56
5.1	Resultados de constante dielétrica.	56
5.2	Difratometria de pó da fase III.	57
5.3	Análise dos espectros Raman da Fase III	61
5.3.1	Distribuição dos modos no grupo fator C_{2h}	61
5.3.2	Micro Raman do LASS1%.	64
Capítulo 6.	FASE IV DO LASS.	76
6.1	A constante dielétrica na transição III-IV.	77
6.2	Difratometria de pó da fase IV.	78
6.3	Espectroscopia Raman da fase IV.	84
6.3.1	Distribuição dos modos do LASS1% no grupo fator C_2	86
6.3.2	Análise dos espectros Raman.	89
Capítulo 7.	NOVAS FASES DO LASS.	98
7.1	Estudo da constante dielétrica nas novas transições.	99
7.1.1	LASS1%: medidas ao longo do eixo a	99
7.1.2	A constante dielétrica do LASS20% ao longo dos eixos a e c	103
7.2	Difratometria de pó.	105
7.2.1	Difratometria do LASS.	106
7.3	Espectroscopia Raman da nova fase.	109

7.3.1	<u>LASS1%: Espectros Raman das novas transições</u>	109
Capítulo 8.	<u>CONCLUSÕES</u>	137
Apêndice A.	<u>TÓPICOS DE ESPALHAMENTO DE LUZ</u>	143
A.1	<u>Espalhamento Raman</u>	143
A.2	<u>Espalhamento por dipolo oscilante</u>	144
A.3	<u>Tipos de espalhamento</u>	148
A.4	<u>Fônons e simetria na rede</u>	151
A.5	<u>Regras de seleção básicas para o espalhamento Raman</u>	153
	<u>Referências</u>	156

Capítulo 1

Introdução.

O β - $LiNH_4SO_4$ é um cristal de sulfato duplo metal alcalino e como tal, pertence a um grupo de materiais muito importante do ponto de vista científico. A importância destes materiais reside em algumas propriedades apresentadas pelos mesmos, tais como ferroeletricidade, ferroelasticidade, incomensurabilidade ou superionidade, que lhes atribui potencialidade para aplicações tecnológicas. O K_2SeO_4 , por exemplo, é um protótipo de cristal para o qual foi observado o fenômeno de incomensurabilidade [1]. Outro material com incomensurabilidade de fase é o $LiRbSO_4$. O cristal Li_2SO_4 é um cristal tipicamente superiônico para altas temperaturas, com bastante aplicações tecnológicas. O $LiNaSO_4$ também é superiônico para altas temperaturas. Outros como o $LiKSO_4$, existem nas fases ferroelétrica e ferroelástica. O $LiNH_4SO_4$ é um material ferroelétrico à temperatura ambiente (Outros exemplos de cristais ferroelétricos à temperatura ambiente são os clássicos $NaKC_4H_2O_6 \cdot 4H_2O$, sal de Rochelle, e o $BaTiO_3$).

Porque esta diversidade de fases? Na verdade cada um destes materiais, dependendo das condições externas, pode mudar de estrutura cristalina, sendo possível existir em várias fases diferentes. O recordista entre os cristais de sulfatos é o $LiKSO_4$, que entre 20 K e seu ponto de fusão pode existir em 10 diferentes estruturas. Igualmente, se a temperatura é mantida em 300 K e é variada a pressão externa, uma série de diferentes fases é apresentada pelo $LiKSO_4$. Além disso, em muitos casos, há uma diferença mar-

cante em se elevar ou diminuir a temperatura (ou pressão) sendo apresentadas notáveis histereses. Por exemplo, no LiKSO_4 [2] a transição de fase induzida por temperatura, da estrutura hexagonal para a estrutura trigonal, ocorre com uma histerese de 52 K. Se neste mesmo cristal são introduzidos íons de NH_4^+ nos sítios de potássio, tanto mudam as temperaturas de transição como se modifica a histerese térmica (apenas 22 K)[3].

Estudos com variação da pressão hidrostática, da mesma forma, mostram quão complexas são as transições de fase induzidas. Por exemplo, o LiCsSO_4 sofre uma única transição entre 0 e 13,5 GPa, sem nenhuma histerese [4]. O LiKSO_4 passa por transições de fase com histerese [2] e o LiRbSO_4 tem histerese sendo uma delas, adicionalmente, irreversível [5].

O arcabouço teórico existente atualmente, que procura dar uma coerência à grande quantidade de resultados experimentais, é baseado principalmente na dinâmica dos íons SO_4^{-2} . Para clareza da discussão é necessário examinar a estrutura cristalina dos sulfatos. A estrutura do SO_4 forma uma unidade praticamente independente dentro do cristal, ou seja, os átomos de enxofre e oxigênio estão ligados ionicamente, formando um tetraedro, com o enxofre no centro da pirâmide. Este modelo pode ser inferido, por exemplo, das bandas Raman observadas em todos estes cristais, bandas estas, que correspondem às vibrações de tipos *stretching e bending* do SO_4 . A energia ou frequência das bandas relacionadas às vibrações do SO_4 variam de cristal para cristal num intervalo máximo de 100 cm^{-1} independentemente do tipo de material formando o composto. Isto mostra que realmente os íons SO_4 estão praticamente individualizados dentro da estrutura. Por outro lado a dinâmica destes íons dependerá fortemente dos outros átomos no cristal.

Por exemplo, a introdução de apenas 4% de íons de NH_4 em sítios de potássio no cristal LiKSO_4 modifica bastante a dinâmica de transições de fase deste último material. Um outro exemplo é o $\text{LiK}_{1-x}\text{Rb}_x\text{SO}_4$ que sofre também grandes modificações quando comparado com o LiKSO_4 [6].

Neste trabalho é apresentado um estudo das transições de fase experimentadas pelo $\text{Li}(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Na}_x\text{SO}_4$ (LASS), com $x = 0,01$ e $x = 0,2$, em função da temperatura, usando medidas de espalhamento Raman polarizado, medidas de constante dielétrica e medidas de difração de raios-X.

O cristal $\beta - \text{LiNH}_4\text{SO}_4$ é um cristal ferroelétrico bastante interessante para estudo, em virtude de apresentar ferroeletricidade à temperatura ambiente como falado anteriormente. A ferroeletricidade é observada ao longo do eixo-a no intervalo de temperatura entre 10 e $186,5^\circ\text{C}$ [7]. Para temperaturas no intervalo acima especificado, a estrutura do cristal está bem determinada, ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial C_{2v}^9 [8]. Para temperaturas superiores a $185,6^\circ\text{C}$, a estrutura também é ortorrômbica mas pertence ao grupo espacial D_{2h}^{16} [9]. Para temperaturas inferiores a 10°C , muitos resultados experimentais estão disponíveis, embora haja muita contradição entre os mesmos.

Esta dissertação está dividida da seguinte forma. No capítulo 2 são fornecidas as principais informações disponíveis na literatura sobre o material que serve de base para os nossos estudos, o LiNH_4SO_4 . No capítulo 3 é feita uma descrição dos métodos de obtenção das amostras usadas no presente trabalho, e é falado sobre a preparação das amostras para as medidas de espalhamento Raman, constante dielétrica e difratome-

tria de pó e sobre os equipamentos utilizados nas diversas medidas. No capítulo 4 são apresentados os resultados de espalhamento Raman polarizado e difratometria de pó realizados no LiNH_4SO_4 , $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.99}(\text{Na})_{0.01}\text{SO}_4$ e $\text{Li}(\text{NH}_4)_{0.8}(\text{Na})_{0.2}\text{SO}_4$ à temperatura ambiente.

Neste estudo são apresentadas evidências para a existência da transição de 285 K que leva o LASS de uma estrutura com simetria espacial pertencente ao grupo C_{2v}^9 para uma estrutura com simetria espacial pertencente ao grupo C_{2h}^5 (cap. 5). Para esta transição excluimos, através de nossos resultados de raio-X e espectroscopia Raman, a possibilidade de dobramento de célula proposta por Kruglik e colaboradores [10] para o LAS. A existência de uma transição de fase em torno da temperatura de 240 K é discutida no capítulo 6. Esta transição, no LAS, foi proposta por Mendes Martins [11] a uma temperatura de 256 K. Para esta fase, por critérios de teoria de grupos e regras de exclusão da cristalografia, é proposto aqui, estrutura monoclinica pertencente a um dos grupos pontuais C_2 ou C_s , concordando com o trabalho de Mendes Martins [11]. Para cada uma destas fases, é feito um estudo de simetria dos modos de vibração considerando os respectivos grupos pontuais. Também foi possível observar modificações na temperatura de algumas transições do LASS com o estudo das concentrações de Na^+ .

Os resultados mais relevantes deste trabalho são encontrados no capítulo 7, onde são discutidas duas novas transições de fase encontradas tanto no material acrescido com 1% de Na (LASS1%), quanto no material onde a concentração de Na^+ foi de 20% (LASS20%). No LASS1%, as novas transições ocorrem nas temperaturas de 185 e 120 K. Baseados em nossos estudos de cristalografia e espectroscopia Raman, a transição

no LASS1% em 185 K foi caracterizada como uma transição reversível e de segunda ordem. É proposto um grupo espacial para esta nova fase e mostrada a distribuição dos modos de vibração no grupo fator.

Para a composição de 20% de Na, foi observado um incremento na temperatura onde ocorrem as novas transições. As novas transições encontradas ocorrem nas temperaturas de 208 K por resfriamento e 190 K por aquecimento. Um acompanhamento da evolução de alguns picos de difração deste material é feito aqui, mostrando o comportamento destes abaixo de 200 K. Na região de temperatura em torno de 160 K há uma certa instabilidade na estrutura do LASS20%, e a possibilidade de coexistência de fases é proposta como responsável pelo efeito. A fase observada abaixo de 120 K no LASS1% ganha maior estabilidade no LASS20% e a temperatura desta transição fica em torno de 135 K. Esta transição também possui características de uma transição reversível de segunda ordem.

Capítulo 2

O material $LiNH_4SO_4$ (LAS).

2.1 Compostos do tipo $A'A''BX_4$ e o LAS.

O LAS pertence a uma classe de materiais do tipo $A'A''BX_4$ [12], que possuem estruturas cristalográficas que podem ser consideradas como uma distorção do prototipo $\alpha - K_2SO_4$ ou SiO_2 . Alguns exemplos são os compostos iônicos com cátions $A', A'' = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4, N_2H_5^+, N(CH_3)_4^+$ e ânions com carga dupla do tipo $BX_4 = SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, M^{VI}O_4^{2-}, M^{II}F_4^{2-}, M^{II}Cl_4^{2-}, M^{II}Br_4^{2-}$, onde M^{VI} e M^{II} representam respectivamente metais hexavalentes e bivalentes.

Os compostos $A'A''BX_4$ podem ser representados de uma maneira geral como um conjunto de ânions tetraédricos BX_4^{-2} e cátions A''^+ que estão regularmente colocados em sítios de estrutura *hcp* (*hexagonal close-packed*). Os cátions A'^+ formam uma rede hexagonal simples.

A figura 2.1 mostra a forma esquemática deste tipo de material em sua forma ortorrômbica, que ocorre para altas temperaturas na maioria dos casos. Comparando as figuras 2.1 e 2.2, é fácil ver que a estrutura do LAS à temperatura ambiente é apenas uma distorção da estrutura protótipo.

Existem vários modelos que explicam a seqüência de transições de fase experimentadas pelos compostos do tipo $A'A''BX_4$. Um modelo do tipo Ising por exemplo,

é uma forma de se explicar a seqüência de transições de fase em vários compostos iônicos do tipo $A'A''BX_4$ [12]. Neste modelo os estados orientacionais do tetraedro BX_4 são descritos por duas variáveis discretas do tipo Ising. Dependendo do estado orientacional do BX_4 é possível obter-se toda uma série de fases estruturais dos compostos $A'A''BX_4$, incluindo aí estados incomensuráveis.

Um possível grau de liberdade é dado pela orientação vertical *up/down* do eixo do tetraedro e outra é a orientação planar do tetraedro. Existe uma hierarquia na seqüência de transições dos compostos $A'A''BX_4$. O ordenamento orientacional vertical ocorre para altas temperaturas ($T > 600$ K) enquanto que o ordenamento planar ocorre para temperaturas mais baixas. A razão disto é que a orientação planar é desordenada e a correspondente variável de *spin* é tomada com sendo zero.

Quando a temperatura começa a diminuir, a orientação planar começa a se tornar relevante. Para o LiKSO_4 , por exemplo, acredita-se que a transição de fase que ocorre a aproximadamente 201 K (de uma estrutura hexagonal C_6^6 para uma estrutura trigonal C_{3v}^4) ao baixar-se a temperatura, seja devida a rotação de um dos sulfatos de 60° em torno do eixo c, portanto, seja devida a uma mudança na base de um dos tetraedros [13]

Obviamente que apenas este modelo não pode responder por todas as transições observadas nos sistemas $A'A''BX_4$. Outros modelos há que explicam outros aspectos deste tipo de material. Um destes modelos responde pelas chamadas transições decorrentes de inclinações relativas dos poliedros de 1ª coordenação (*polyhedral tilt phase transition*). Este é um tipo de transição que ocorre em sistemas halogenetos e óxidos

formados por grupos rígidos de cátions e ânions ligados entre si pelos vértices em forma de tetraedros, em alguns silicatos e sulfatos, ou como octaedros, em perovskitas. É interessante ainda destacar que neste tipo de transição geralmente há formação de domínios (twinings) quando se passa de uma fase de alta simetria para uma fase de mais baixa simetria.

O $LiNH_4SO_4$ é um composto do tipo $A'A''BX_4$ com fase ortorrômbica à temperatura ambiente (Fig.2.1). Dollase [8] desempenhou um papel importante na determinação estrutural do $LiNH_4SO_4$ na fase II, com estudos de raio-X em 1969. Neste trabalho, Dollase relata com detalhes a forma β de crescimento do $LiNH_4SO_4$, que ocorre à temperaturas superiores à $20^\circ C$. Esta forma, segundo o autor, apresenta estrutura ortorrômbica, pseudo-hexagonal, possuindo uma semelhança com a estrutura da tridimita tal como o $LiRbSO_4$ (RLS) e o $LiKSO_4$ (KLS).

No KLS os grupos tetraédricos estão dispostos como na estrutura da tridimita formando anéis pseudo-hexagonais. Dos seis tetraedros que compõem o anel pseudo-hexagonal, três apontam para cima ao longo do eixo c , alternadamente com os outros três que apontam para baixo, seguindo a seqüência CBCBCB. Os átomos de potássio ocupam as cavidades entre os tetraedros, que não é ocupada na tridimita. No $LiNH_4SO_4$ os íons sulfatos e os átomos de lítio também estão em coordenação tetraédrica compartilhando os oxigênios dos vértices de modo a formar pseudo-hexágonos na projeção ao longo do eixo c , Fig.2.2, porém, não como na estrutura da tridimita. Apesar destas estruturas serem extremamente semelhantes na projeção ao longo do eixo c , a diferença está na

orientação dos grupos tetraédricos. No $LiNH_4SO_4$, três tetraedros adjacentes apontam para cima enquanto os outros três apontam para baixo seguindo a sequência CCCBBB.

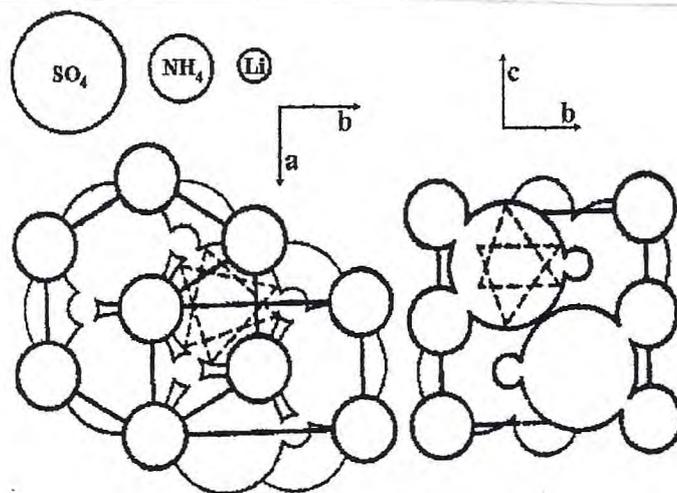


Figura 2.1- Estrutura dos materiais do tipo $A'A''BX_4$ em sua forma ortorrômbica obtida da ref. [12].

Na projeção ao longo do eixo c , os planos contendo os anéis hexagonais se sobrepõem de modo a formar uma imagem eclipsada dos anéis. Devido a esta disposição, forma-se um arranjo de anéis que não é observado na tridimeta. Ao longo do eixo a formam-se cadeias de anéis com quatro tetraedros contornando em ziguezague os íons amônio.

Existem dois íons amônio ocupando aproximadamente o centro da cavidade hexagonal formada pelos anéis tetraédricos. Cada par de íon amônio está coordenado com oito oxigênios, sendo que seis oxigênios desta ligação formam um prisma truncado envolvendo o íon amônio. Os outros dois oxigênios localizam-se nas faces do prisma em posição equatorial. Cada um dos átomos de oxigênio está coordenado a um Li , a um S e a dois íons NH_4 .

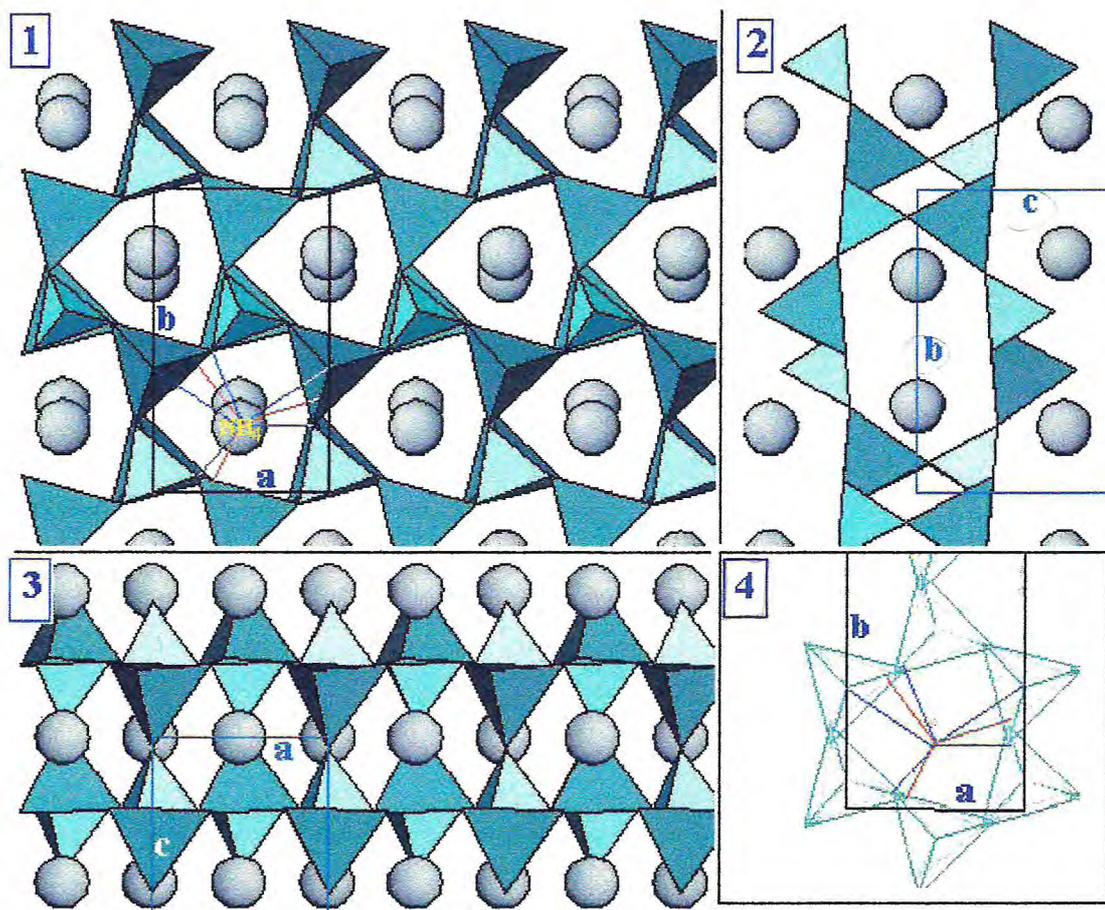


Figura 2.2- Estrutura do $LiNH_4SO_4$ feita no programa Atom, a partir de dados fornecidos por Dollase[8].

Dollase afirma em seu trabalho que se a estrutura do $LiNH_4SO_4$ fosse transformada para a forma da tridimita por inversão de alguns tetraedros, as ligações do tipo NH_4-O poderiam permanecer essencialmente as mesmas. No entanto, o número de coordenação do grupo NH_4 seria acrescido em uma unidade de modo que o íon amônio realizaria uma ponte de hidrogênio a mais com um oxigênio.

2.2 Histórico do LAS.

O $\beta - LAS$, apresenta uma transição de fase a alta temperatura (459,5 K). Esta transição foi estudada por Abul et. al.[9] através de espalhamento Raman polarizado. Estes autores propõem uma transição de segunda ordem para uma fase ferroelétrica a temperatura ambiente com um gradual ordenamento de íons, onde o íon SO_4 sofreria uma severa distorção. Abul atribui a transição de 459,5 K a reorientação dos íons SO_4 e acredita que nesta transição a estrutura do LAS sai de uma simetria D_{2h}^{16} , para uma simetria C_{2v}^9 , para mais baixa temperatura. Além destes autores, Torgashev [14] também fez um estudo da distribuição dos modos de vibração do LAS nos grupos D_{2h}^{16} e C_{2v}^9 para altas temperaturas ($T > 456,5K$) e temperatura ambiente, respectivamente.

Em 1975 Mitsui[7], realizando estudos da variação da constante dielétrica e polarização espontânea pela temperatura, foi um dos primeiros a divulgar resultados sobre as propriedades ferroelétricas deste material ao longo das transições com a variação da temperatura. A curva da constante dielétrica pela temperatura apresenta duas mudanças significativas ao longo do eixo a (segundo a notação utilizada por Dollase). Uma à temperatura de $186,4^\circ C$, sugerindo uma fase ainda não conhecida até então, acima de $184,4^\circ C$. A outra mudança na constante dielétrica foi encontrada a $10^\circ C$, confirmando a transição proposta por Pepinsky [15] em 1958, que encontrou uma anomalia na mesma região de temperatura.

Com base em dados fornecidos por Dollase[8], Mitsui propõe a seguinte seqüência de transições de fase para o $LiNH_4SO_4$

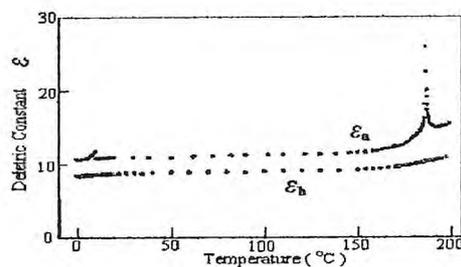
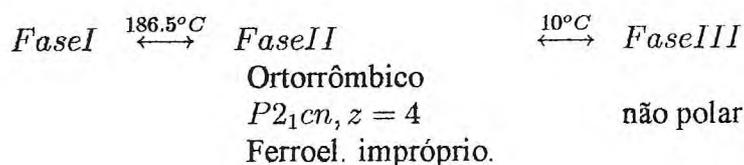


Figura 2.3- Dependência com a temperatura, da constante dielétrica do LAS ao longo dos eixos a (ϵ_a) e b (ϵ_b), à frequência de 3 kHz, obtido da ref.[7].



Mitsui também concluiu que o $LiNH_4SO_4$ é ferroelétrico na fase II, ao longo do eixo a e que a anomalia na constante dielétrica na primeira transição é muito pequena para um ferroelétrico próprio, ou seja, um ferroelétrico cujo parâmetro de ordem da transição coincide com a polarização espontânea.

A curva da constante dielétrica ao longo do eixo c permaneceu inalterada durante a fase II. Ao longo do eixo b também não foi observada nenhuma mudança na constante dielétrica. Este autor observou também que a polarização espontânea apresentou um pequeno incremento na primeira transição durante o abaixamento da temperatura. Mitsui concluiu então que o $LiNH_4SO_4$ é um ferroelétrico impróprio na fase II.

Além de Mitsui, Yuzvak[16] também observou na transição II (a 10°C), uma pequena anomalia na constante dielétrica. No entanto, estes autores divergem na opinião quanto à polarização espontânea na fase III. Yuzvak observa um aumento gradativo da polarização espontânea, enquanto que Mitsui relata o desaparecimento desta na fase

III. Mitsui também observou que o $LiNH_4SO_4$ apresenta comportamento ferroelástico correspondendo a ocorrência de cisalhamento elástico espontâneo no plano normal ao eixo c , concordando com o trabalho de Hildmann[17].

Em 1976, Poulet e Mathieu[18] fizeram estudo de Raman polarizado com o objetivo de estudar a transição que ocorre a $10^\circ C$, propondo uma descrição da estrutura e simetria da mesma e buscando os verdadeiros parâmetros de ordem nesta transição. Eles fizeram um estudo da modificação dos espectros Raman polarizados em função da temperatura, na região de baixa frequência, i.e., entre 10 a 250 cm^{-1} . O intervalo de temperatura estudado foi de 300 K à 183 K , que compreende duas transições do $LiNH_4SO_4$. À temperatura ambiente, as geometrias de espalhamento estudadas no trabalho foram $a(cc)b$, $a(ba)b$, $a(ca)b$ e $a(bc)b$, correspondendo às representações $A_1^{zz}(TO)$, A_2^{xy} , $B_1^{xz}(LO)$ e $B_2^{yz}(LO)$ da classe $mm2(C_{2v})$. Os espectros da representação B_2 não foram mostrados no trabalho devido à fraca intensidade com que se apresentaram as bandas Raman nesta representação.

Estes autores encontraram poucas entre as 57 linhas previstas pela teoria de grupo abaixo de 400 cm^{-1} , tanto na fase II quanto na fase III. Um forte *background* foi encontrado nas representações A_1^{zz} e B_1^{xz} , sendo explicado pela desordem orientacional dos íons NH_4^+ . Não foram encontrados modos abaixo de 50 cm^{-1} na fase II. Os espectros obtidos na representação A_1^{zz} exibem um pequeno *background* após a transição de $10^\circ C$, como pode ser visto na Fig.2.4. Nas representações B_1^{xz} e B_2^{yz} houve o aparecimento de modos à 90 cm^{-1} e 37 cm^{-1} . Na representação $a(ba)b$, estes autores observaram um

ombro próximo à linha Raileigh, cuja frequência decresce um pouco com o aumento da temperatura.

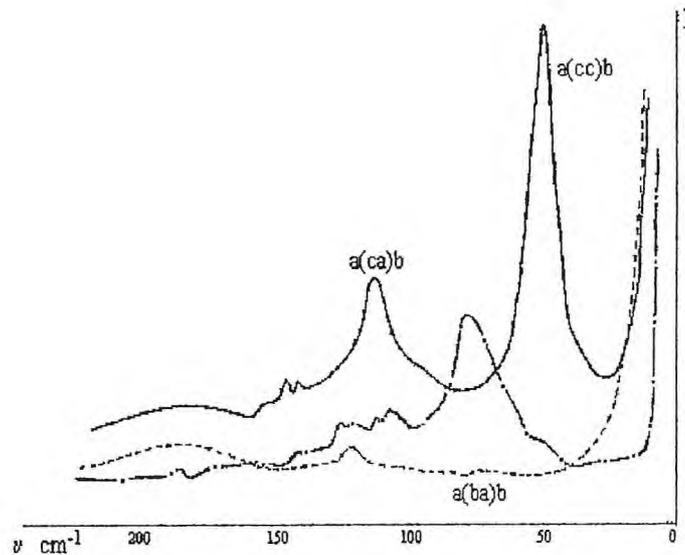


Figura 2.4- Espectros Raman do LAS, obtidos por Poulet e Mathieu à temperatura ambiente, para várias geometria de espalhamento a noventa graus, obtido da ref. [18].

Como todos os modos do grupo C_{2v} são Raman ativos e degenerados, então os autores sugeriram um dobramento da célula unitária em relação à fase II. Assim, abaixo da temperatura de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, o LiNH_4SO_4 passaria a apresentar oito moléculas por célula unitária, mudando da simetria $P2_1nc$ para $P2_1$. Deste modo, pode-se explicar o aparecimento do modo que surge próximo à linha Rayleigh como um modo que antes pertencia à extremidade da zona de Brillouin e que, com o dobramento, passa a pertencer ao centro da zona, tornando-se Raman ativo. Desta forma, a correlação entre os fônons das representações seria (A_1, B_1) em A e (A_2, B_2) em B, como pode ser visto na tabela de correlação das respectivas simetrias [19].

Martins et al.[20] realizaram um estudo da fase III descobrindo que o cristal sofre uma transição também em 256 K. Esta transição foi vista com muita clareza através de estudos de constante dielétrica ao longo do eixo c (ϵ_c). No gráfico de ϵ_c em função da temperatura, observou-se uma grande descontinuidade em 284 K quando a amostra é resfriada (quando a amostra é aquecida, a descontinuidade é observada em 287 K, portanto, há uma pequena histerese térmica nesta transição). Nas polarizações zz e xy não foi observada nenhuma modificação nos espectros Raman, mas nas polarizações xz e yz fortes modificações ocorrem em $T = 284$ K. Particularmente, na polarização zx abaixo da transição, duas bandas a 34 e 87 cm^{-1} aparecem nos espectros. Nesta fase, para uma determinada polarização, foi observado que ao mudar-se a geometria de espalhamento as frequências das bandas Raman mantinham-se constantes dentro de um erro de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Isto levou à conclusão de que a referida fase é não polar, centro simétrica, o que reforça o resultado de Kruglik[10]. Entretanto, os resultados de espalhamento Raman de Martins et al. não concordam com o dobramento de célula. Estes autores acham mais provável que a transição em 284 K ocorra por rotações anômalas dos íons sulfatos em torno do eixo C_2 , envolvendo apenas átomos de oxigênio da base do tetraedro SO_4 .

Estudos realizados por Gerboux et al.[21] utilizando absorção infravermelha mostram que o LAS apresenta uma transição de fase a 256 K. Esta transição levaria o LAS para uma fase polar C_2 ou C_s . Resultados de calor específico também apontam para a existência de uma anomalia em $T = 256$ K. Esta transição seria de segunda ordem. Através da observação dos espectros Raman da polarização zz no trabalho de Martins et al. é possível a saída de um modo atrás da linha Rayleigh na temperatura de transição e que

atinge uma frequência de 35 cm^{-1} em $T = 100 \text{ K}$. Na polarização xy um modo *soft* começa a aparecer imediatamente abaixo da temperatura de transição e evolui até atingir uma frequência de 24 cm^{-1} na temperatura de 180 K . Na mesma geometria é observado o aparecimento de um ombro na banda associada ao *stretching* ν_1 do íon SO_4 . Esta separação na banda ν_1 do íon SO_4 pode ser interpretada como uma modificação na estrutura do $\beta - \text{LAS}$ na qual dois sítios distintos para o SO_4 são permitidos. Abaixo de 256 K , os resultados de espalhamento Raman também mostram que esta fase deve ser polar.

Finalmente, o trabalho de Martins et al. mostra a existência de uma transição de fase no $\beta - \text{LAS}$ na temperatura de 28 K . Esta transição tem como embasamento experimental, uma pequena mudança na curva da constante dielétrica e mudanças nos espectros Raman que ocorrem paulatinamente entre 50 e 15 K .

Capítulo 3

Descrição experimental

3.1 Crescimento do $Li(NH_4)_{1-x}Na_xSO_4$

O $LiNH_4SO_4$ possui duas formas distintas de cristalização, conforme relata Myrouboff [22]. Uma é conhecida como α -LAS que cresce de solução supersaturada de $LiNH_4SO_4$ (LAS) a uma temperatura menor que $20^\circ C$. A segunda forma de crescimento é conhecida como β -LAS, que surge de soluções supersaturadas a temperaturas maiores que $20^\circ C$, conforme encontrado nos trabalhos de Poulet e Mathieu[18] com cristais crescidos a 22 e $50^\circ C$ e Dollase[8], com cristais crescidos a $25^\circ C$.

As tentativas de crescimento do $Li(NH_4)_{1-x}Na_xSO_4$ (LASS), foram no sentido de se obter a forma β de crescimento do LAS dopado com um pequeno percentual de Na. Foram realizadas várias experiências de crescimento com o objetivo de se obter blocos monocristalinos de sulfatos triplos em solução aquosa. Os sulfatos envolvidos foram: Na_2SO_4 , Li_2SO_4 e $(NH_4)_2SO_4$. Fez-se alguns experimentos onde eram variados a temperatura de preparação das soluções, a concentração do soluto e as condições de crescimento, conseguindo-se algumas amostras para serem usadas como sementes¹ e para realização de medidas Raman e de raio-X. Serão relatadas a seguir as técnicas de crescimento utilizadas para a obtenção do β - LASS a partir destas sementes.

¹As sementes são pequenos cristais imersos em novas soluções para continuarem o processo de cristalização, tomando-se amostras de dimensões adequadas para as experiências.

Trabalhou-se com cubas de crescimento usando-se as técnicas de Evaporação Controlada do Solvente e Abaixamento de Temperatura.

O primeiro método baseia-se na manutenção de uma diferença de temperatura entre a solução e o topo do recipiente que a contém, de forma que a pressão de vapor permaneça constante, implicando numa taxa de evaporação constante. O recipiente que contém a solução (Fig.3.1) consiste de uma parte inferior cilíndrica com capacidade para 1 litro, ligada a uma parte superior cônica. Na parte superior existe uma peça metálica

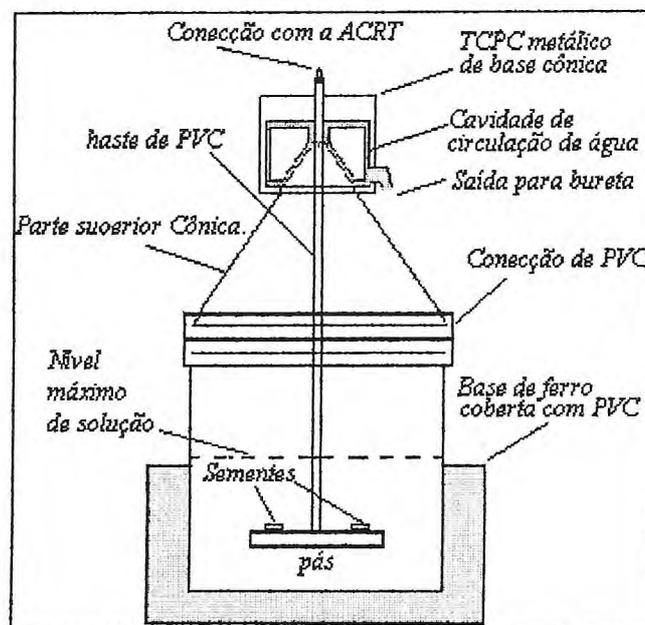


Figura 3.1- Cuba utilizada no crescimento do LASS por evaporação controlada.

vazada com um furo cônico em cujo vértice está conectada uma haste de quatro pás onde são colocadas as sementes. A haste é ligada a um rotor denominado "Accelerated Crustible Rotation" que a gira em sentidos horário e anti-horário homogeneizando a solução, além de evitar a formação de camadas cristalinas em regiões indesejáveis da amostra. No interior da peça é mantido um fluxo constante de água à temperatura mais baixa

que a da solução e as soluções são mantidas em banho térmico, também à temperatura constante, de modo que a diferença entre a temperatura do topo e a da solução seja constante. A água evaporada escorre pela base inferior do topo e é recolhida numa calha que a direciona a uma bureta, de modo a se conhecer o volume de água evaporado. Assim, foi encontrada a taxa de vaporização do solvente em relação ao tempo[23].

O segundo método, Abaixamento de Temperatura, é mais simples e baseia-se no abaixamento gradativo e linear da temperatura da solução, até a supersaturação. A solução é posta num recipiente com capacidade para 2 litros (Fig.3.2), totalmente vedado de modo a impedir a fuga de solvente. A tampa é atravessada por uma haste de duas pás que está conectada ao rotor. As cubas têm capacidade para 60 litros e são aquecidas

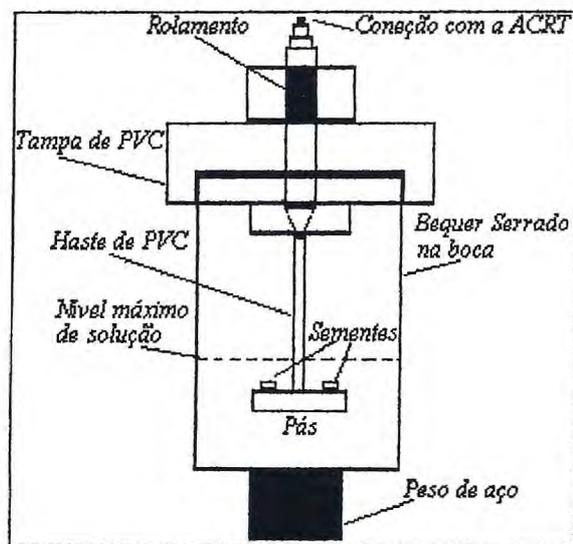


Figura 3.2- Cuba utilizada para o crescimento do LASS por abaixamento de temperatura.

por resistores ligados a controladores de temperatura da Euroterm modelo TE10S. Na técnica de evaporação controlada, coloca-se um termômetro no banho e digita-se um patamar de temperatura no controlador. Já na técnica de abaixamento da temperatura

digitam-se dois patamares: um superior e outro inferior, programando a taxa com que a temperatura deve variar do patamar superior para o inferior.

As sementes eram imersas em solução aquosa à temperatura de $25^{\circ}C$, e o conjunto era deixado em repouso em uma sala a aproximadamente $18^{\circ}C$ para promover a supersaturação. Isto foi feito observando que a variação entre a temperatura da solução antes e depois do repouso deveria ser de no máximo 20% da temperatura de saturação, para que não houvesse precipitação. O grau de supersaturação² obtido ficava entre 1% e 10%.

Para a germinação das sementes, a solução era posta em pequenos bequers ou em placas de Petri e confinadas em repouso nas prateleiras da sala de crescimento a $18^{\circ}C$ com flutuações de $\pm 1^{\circ}C$ ao dia.³

As sementes cresceram em cinco dias nas placas de Petri e em nove dias nos bequers. De 10 que cresceram nas placas, 7 apresentavam área da base na forma de hexágonos irregulares. As sementes menores apresentavam-se mais regulares, quanto a forma hexagonal. Os cristais crescidos nos bequers não foram aproveitados pois apresentavam-se opacos.

Após a seleção das sementes, a análise microscópica revelou um crescimento por acumulação de camadas que espiralavam a partir de um ponto central de nucleação

²O grau de supersaturação é definido como

$$G_S = \left(\frac{C_{SS}}{C_S} - 1 \right) \cdot 100,$$

onde C_{SS} é a concentração na supersaturação e C_S é a concentração na saturação.

³A escolha das placas de Petri foi motivada pelo fato de possuírem a razão entre a área da base pela altura, bem mais elevada que a dos bequers, aumentando bastante a velocidade de crescimento.

em direção às bordas do cristal (no plano do hexágono), indicando o aparecimento de deslocamentos helicoidais na estrutura.

As amostras foram polidas até a espessura de 1 mm. Não foi possível fazer o corte nos eixos cristalográficos devido às pequenas dimensões das sementes. No polimento, foram utilizadas matrizes de aço inox, alumina nas devidas granulações e etileno glicol como lubrificante. As sementes foram coladas na haste de quatro pás para serem crescidas na cuba, pela técnica de evaporação controlada. Estas sementes foram imersas em solução com grau de saturação em torno de 1% e postas no banho térmico a 35°C com a temperatura, entre a solução e o ambiente, mantida constante a 10°C . As amostras assim obtidas em São Carlos, foram enviadas à UFC onde iniciou-se o processo de preparação que será descrito na próxima seção.

Já nos laboratórios da UFC, foram preparadas outras soluções de LASS com outras concentrações do dopante Na^+ . Novas amostras foram obtidas pelo processo de evaporação lenta do solvente à temperatura ambiente. As melhores amostras obtidas (com melhor qualidade ótica), foram as amostras pura e dopadas com concentrações nominal de 5% e 20%. A análise química realizada no instituto de química da UNICAMP, sob a supervisão do Professor Osval Luis Alves, mostraram que as amostras com concentração nominal de 5% possuem, na verdade, 1% de Na^+ . Nas amostras com concentração nominal de 20% não foi ainda possível realizarmos análise química. Isto significa que em todos os resultados apresentados em nossa dissertação, quando for citado LASS1%, a percentagem refere-se à quantidade medida de sódio na amostra enquanto

que LASS20%, a porcentagem refere-se à quantidade colocada na solução para crescimento.

3.2 Preparação das amostras

3.2.1 Amostras para as medidas Raman e constante dielétrica.

De posse das amostras de *LASS* obtidas em São Carlos como das obtidas nos laboratórios da UFC, foi iniciado o processo de preparação. As amostras apresentavam, em geral, hábito de crescimento pseudo-hexagonal (Fig.3.3). Também apresentavam-se com dois tipos de domínios monocristalinos divididos em quatro regiões distintas. A análise por microscópio polarizador revelou que as regiões de domínio clareavam ou escureciam, sucessivamente, após rotações de 90° .

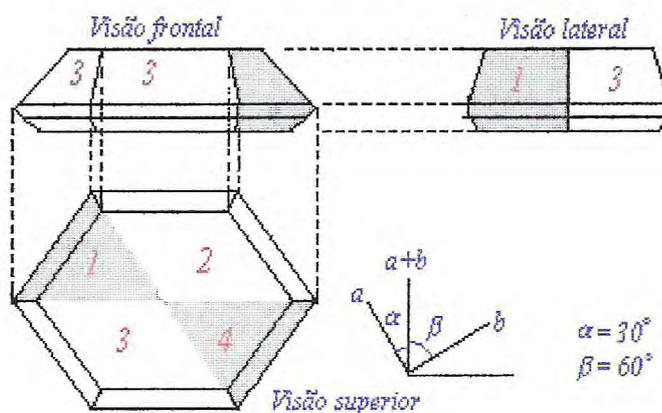


Figura 3.3- Desenho de uma das amostras utilizadas neste trabalho, com as regiões de domínio indicadas por números.

Na determinação dos eixos cristalográficos através de raio-X, foram utilizados como dados os ângulos obtidos pela equação da distância interplanar

$$\frac{\lambda^2 h^2}{4a^2} + \frac{\lambda^2 k^2}{4b^2} + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2} = \text{sen}^2 \theta$$

onde a , b e c são parâmetros de rede da amostra [7], λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na medida de Raio-X e h , k e l são os índices de Müller permitidos para o grupo $C_{2v}(\text{Pcn}2_1)$. Em nosso experimento, a radiação utilizada foi proveniente de um tubo de cobre com comprimento de onda de $1,54 \text{ \AA}$. Assim, os ângulos encontrados para a reflexão dos planos $(2,0,0)$, $(0,2,0)$ e $(0,0,2)$ foram respectivamente $16,965^\circ$, $9,715^\circ$ e $10,112^\circ$, e as segundas reflexões foram respectivamente $19,725^\circ$; $35,708^\circ$ e $20,558^\circ$. Após a investigação com raio-X foi determinado o eixo cristalográfico c perpendicular ao plano frontal da Fig.3.3, assim como o eixo $a + b$, que se apresentava ligeiramente diferente para cada amostra estudada. Após separados os domínios, as amostras retiradas foram cortadas em forma de paralelepípedos orientados na direção dos eixos cristalográficos.

Do monocristal dopado com 1% de Na, foi tirada uma amostra de dimensões $2,24 \times 1,8 \times 1,5 \text{ mm}$, que foi utilizada na realização das medidas de micro-Raman. Esta amostra foi lixada em lixas de 600 e 1000μ e polida com pasta de diamante em três fases de polimento, a saber: 6μ , 3μ e 1μ . No polimento, a mostra foi presa a uma base de aço inox utilizando-se cera do tipo de abelha aquecida. Uma amostra do LASS20% com dimensões de $2,5 \times 2,1 \times 1,5 \text{ mm}$ também foi separada para medidas de micro-Raman passando pelos mesmos processos de polimento.

Ainda do cristal de LASS1%, foi separada uma amostra orientada no eixo cristalográfico *a*. Esta amostra foi enviada à UFMG para a realização de medidas de constante dielétrica. Suas dimensões eram de 4,33x2,32x1,0 mm. Duas amostras de LASS20% também foram enviadas para estas medidas. Estas amostras possuíam dimensões de 5,35x2,36x1,1 mm (orientada no eixo *c*) e 5,63x3,18x0,99 mm (orientada no eixo *a*).

3.2.2 Amostras para difratometria de pó.

Para a realização de medidas de difratometria de pó, é necessário obter-se uma granulação com grande homogeneidade. Isto porque se tratava de experimentos com variação de temperatura e os espaços entre os grãos funcionam como isolante térmico podendo ocasionar a coexistência de fases em torno da temperatura de transição. A importância da homogeneidade do pó se deve também à necessidade de se evitar direções preferenciais que possam interferir na intensidade relativa dos picos de difração. Para tanto, durante a preparação das amostras, o monocristal é moído em um pilão de porcelana e em seguida, é peneirado com uma peneira de 63 μm . O pó obtido era depositado homogeneamente sobre um substrato de cobre onde previamente era espalhada uma pequena quantidade de graxa de silicone. Tomava-se o cuidado de realizar este processo 24 h antes de começar as medidas. Isto deve ser feito a fim de se conseguir uma melhor acomodação da amostra.

3.3 Equipamentos

3.3.1 Equipamento para medidas de micro-Raman.

O equipamento utilizado para as medidas Raman consistia basicamente de:

- (a) um laser de argônio da Spectra Physics modelo 171 ;
- (b) um espectrômetro duplo da Jobin-Yvon, modelo T64000;
- (c) um detector do tipo CCD refrigerado a nitrogênio líquido;
- (d) um sistema de refrigeração Dispex da *Air products and Chemicals inc.*, modelo 0-10000HR ;
- (e) um controlador de temperatura da Euroterm modelo TE10S;
- (f) sistemas de prismas, espelhos, rodadores de polarização e polarizadores.

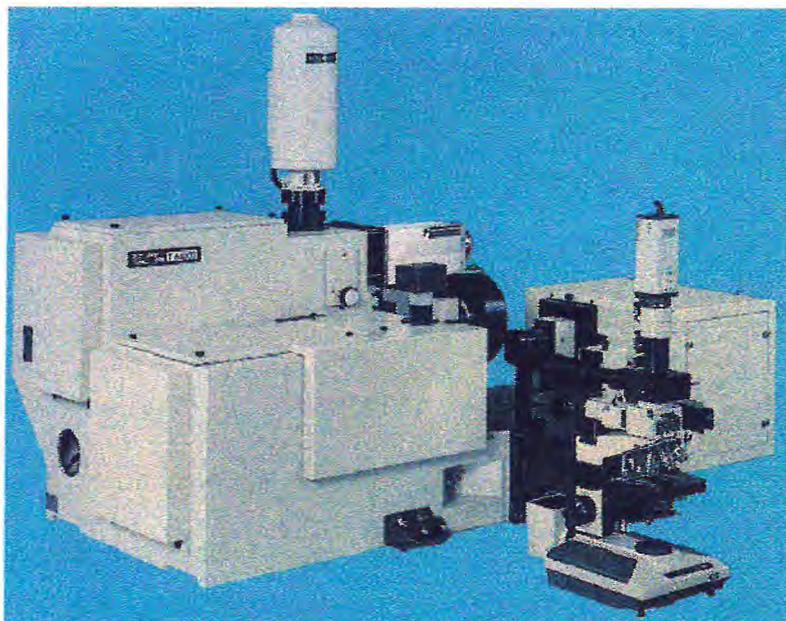


Figura 3.4- Foto do espectrômetro com CCD, utilizado para a aquisição dos espectros Raman, obtida no catálogo que acompanha o equipamento.

O laser de argônio operava na linha 5145 \AA , com potência mantida aproximadamente constante em torno de 10 mW sobre a amostra. As medidas foram realizadas na região de temperatura entre 300 e 20 K. Os dados eram arquivados em um computador acoplado ao espectrômetro, e em seguida transferidos para um computador de trabalho onde eram analisados com a ajuda *softwares* adequados. Estes dados foram tratados pelos programas Microcal Origin na versão 5.0 e PeakFeat na versão 4.0, sendo determinadas as frequências, intensidades e as larguras de linha das bandas.

3.3.2 Equipamento para difratometria de pó.

O equipamento utilizado para as medidas de raio-X consistia basicamente de:

- a) Um difratômetro de pó da marca Rigaku modelo DMAXB;
- b) Um variador de voltagem da Sociedade Técnica Paulista modelo A TV-215-M;
- c) Um controlador de temperatura da Euroterm modelo TE10S;
- d) Uma câmara de temperatura da Rigaku modelo ME210FJ.

O difratômetro de pó, controlado por um computador PC, utiliza a geometria focalizante *Bragg-Brentano*[24], conforme mostrado na Fig.3.5. Nesta geometria, a amostra é colocada no centro do círculo do difratômetro, onde a fonte de raios-X, a amostra e o foco tocam sempre o círculo focalizante. O ângulo entre o feixe transmitido e o feixe difratado deve ser sempre o dobro do ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra (θ_1), de modo que a relação de rotação entre o eixo do detetor e o eixo da amostra deva permanecer sempre de dois para um, para que o raio difratado esteja sempre na direção

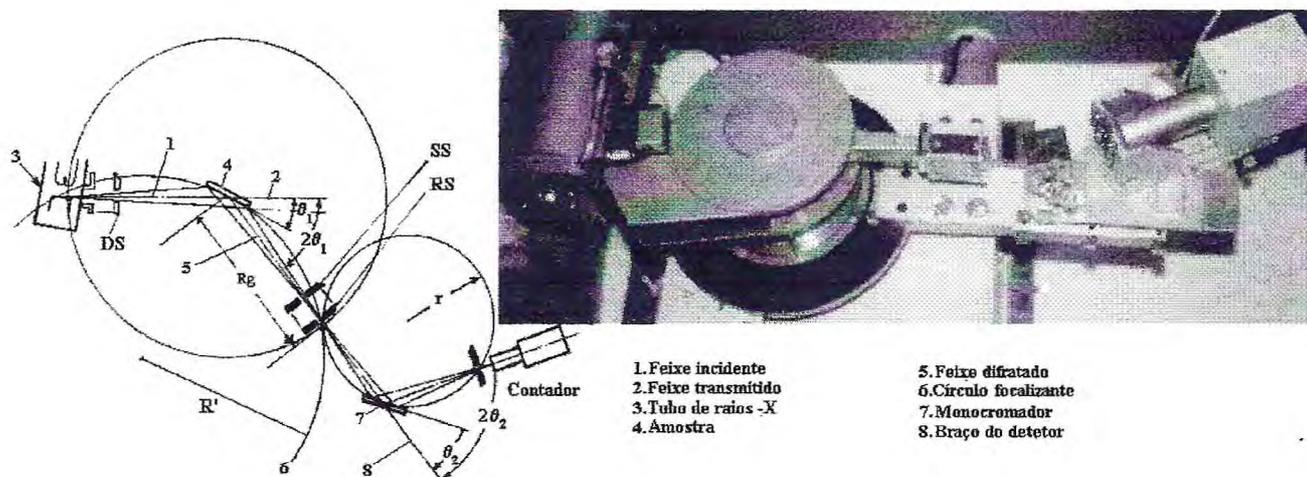


Figura 3.5- Foto do difratometro de pó utilizado nas medidas, acompanhado da figura esquemática da geometria focalizante.

do detetor. Um monocromador é posicionado entre a amostra e o detetor de cintilação com a finalidade de focalizar o feixe difratado que chega ao detetor.

Na fig.3.6 é mostrada a câmara de temperatura montada sobre o difratômetro. O interior da câmara armazenava uma certa quantidade de N_2 utilizado para baixar a temperatura. O substrato contendo a amostra ficava instalado no dedo frio, na parte inferior da câmara de temperatura.

Os padrões de difração do β -LASS para as diversas temperaturas e concentrações de Na, eram arquivados pelo PC e em seguida tratados pelo programa Fullprof para refinamento dos parâmetros de rede e proposta de possíveis grupos espaciais.

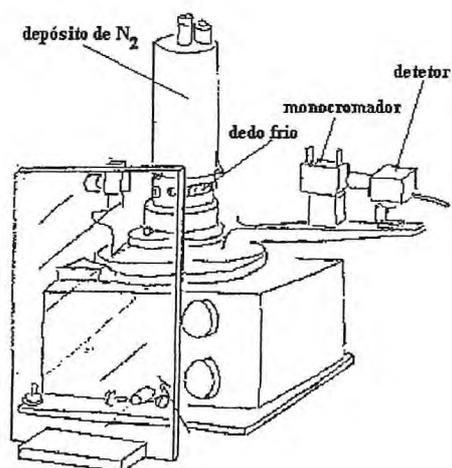


Figura 3.6- Figura da câmara de temperatura utilizada nos experimentos de raio-X a baixas temperaturas, obtida do manual que acompanha o equipamento.

Capítulo 4

Fase II do *LASS1%*.

" Adotar uma atitude de ignorância consciente é o prelúdio de todo avanço na área do conhecimento " (J.C.Maxwell).

Neste capítulo são discutidos resultados de difratometria de pó e espalhamento Raman polarizado em função da geometria de espalhamento para o LiNH_4SO_4 à temperatura ambiente e pressão. Nestas condições é dito que o material se encontra na fase II. Este estudo é feito sobre o LiNH_4SO_4 puro (LAS) e acrescido com *Na* em concentrações de 1% (*LASS1%*) e 20% (*LASS20%*).

A idéia deste estudo, como falado na introdução deste trabalho, é investigar as modificações nas transições de fase apresentadas por um sulfato duplo (no caso LiNH_4SO_4) oriundo da introdução de uma pequena quantidade de impureza. Esta técnica recentemente ofereceu interessantes resultados no caso do LiKSO_4 (KLS) [3] ,[25] , onde mostrou-se que o comportamento das transições de fase deste material é fortemente afetado pela entrada de 4% de íons NH_4 na matriz do KLS. Por exemplo, as temperaturas de transição das fases hexagonal-trigonal do KLS passam de 253 e 201K (subindo e baixando a temperatura, respectivamente) no KLS para 275 e 260 K no KLAS (KLS com NH_4). Além das temperaturas de transição modificarem-se bastante, o intervalo de temperatura de histerese térmica é bem distinto [3] . Ainda neste material, uma segunda transição de fase que seria observada a 191 e 170 K em experimentos (subindo

e descendo a temperatura) no KLS, no material acrescido com NH_4 , passa a ser observada em torno de 160 K com uma histerese máxima de 5K[25]. Um outro resultado que merece ser comentado é que abaixo de 60 K começa a haver um desdobramento de sítios para os íons SO_4 , de tal forma que o modo $\nu_1(\text{SO}_4)$, passa a apresentar uma calda chegando a uma temperatura de 25 K com uma forma de linha bastante assimétrica[25].

Na fase II, que vai de 186 a 10°C , a forma β de crescimento do LiNH_4SO_4 é descrita por Dollase[8] como ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial $\text{Pcn}2_1(C_{2v}^9)$ apresentando 4 moléculas por célula unitária e parâmetros de rede a, b e c, respectivamente iguais a 5,280 Å; 9,14 Å e 8,786 Å, resultando numa densidade $\rho = 1,889 \text{ g/cm}^3$. O grupo espacial C_{2v}^9 só permite íons ocupando sítios de simetria c_1 , de modo que este material possui três íons de mesmo tipo por célula unitária ocupando sítios de simetria c_1 .

4.1 Difractometria de pó da fase II.

Serão relatados, a partir de agora, os trabalhos de difratometria de pó realizados nos materiais LAS, LASS1% e LASS20% à temperatura ambiente. Será feita a análise qualitativa dos padrões de difração destes materiais. O objetivo disto é investigar as prováveis mudanças ocorridas com a entrada do dopante nas distâncias interplanares e, conseqüentemente, no volume da célula unitária. Para isto, é tomado o cuidado de realizar os experimentos sob as mesmas condições físicas, procurando ao máximo repetir os passos de medidas para o material puro assim como para os materiais com sódio.

R-11-2378

Deve ser ressaltado que em todas medidas de difratometria realizadas neste trabalho foi utilizada a notação de Dollase.

As medidas foram feitas à temperatura ambiente usando-se um passo de contagem de 0,02 cont/seg e radiação de cobre cujo comprimento de onda é de $1,5405 \text{ \AA}$. O intervalo angular medido compreendia valores entre 12 e 43° . O motivo deste intervalo, era evitar os picos de difração apresentados pelo cobre, que começavam a partir de $2\theta = 43,29^\circ$.

Os difratogramas obtidos (Fig.4.1) foram analisados com o auxílio dos programas PeakFit, na determinação dos picos de difração, e Fullprof, na procura dos parâmetros de rede. Observe o leitor que os difratogramas obtidos para os materiais puro e acrescido com sódio são muito semelhantes entre si e diferentes do padrão obtido na literatura[26] para a forma α de crescimento. Isto mostra que os materiais LAS e LASS, crescem perfeitamente à temperatura de 20°C , em torno da qual variava a temperatura da sala onde foram crescidas as amostras por evaporação lenta. Os picos de difração encontrados para o LASS1%, listados na tabela 4.1, estavam em perfeito acordo com os encontrados por Hildman[17] para a fase II do LAS.

Na procura pelos parâmetros de rede, através do programa Fullprof, foi necessário introduzir alguns dados como grupo espacial e parâmetros de rede iniciais, a partir dos quais o programa faria o refinamento utilizando o método de mínimos quadrados. Deve ser ressaltado que o refinamento feito pelo Fullprof não leva em consideração as posições atômicas, porém considera outros fatores como largura de linha e fator de estrutura, além de considerar condições experimentais. Na matriz do programa de refi-

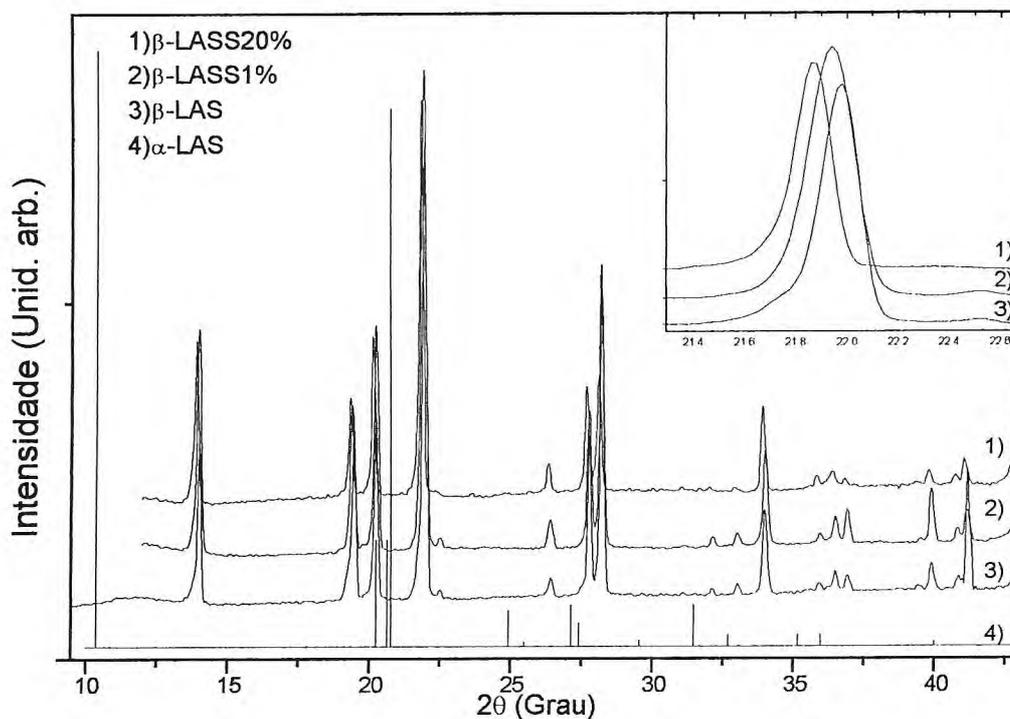


Figura 4.1- Comparação entre os padrões de difração do α -LAS (retirado da Ref.[27]) e do β -LASS para várias concentrações de Na^+ .

namento é sugerido o grupo espacial $\text{Pcn}2_1(C_{2v}^9)$, conforme proposto na literatura[8] , e parâmetros de rede previamente calculados pelo programa numérico Dicvol. O programa Dicvol foi usado para uma primeira aproximação, a partir dos picos de difração encontrados na análise feita com o programa PeakFit. O programa Dicvol, assim como o Fullprof, fornecem os parâmetros de rede utilizando as seguintes relações interplanares:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad (4.1)$$

e

$$2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta_{hkl} = n\lambda, \quad (4.2)$$

onde d é a distância interplanar entre as reflexões da mesma família de índices h, k, l (índices de Müller); a, b e c são os parâmetros de rede; θ_{hkl} é o ângulo de Bragg de

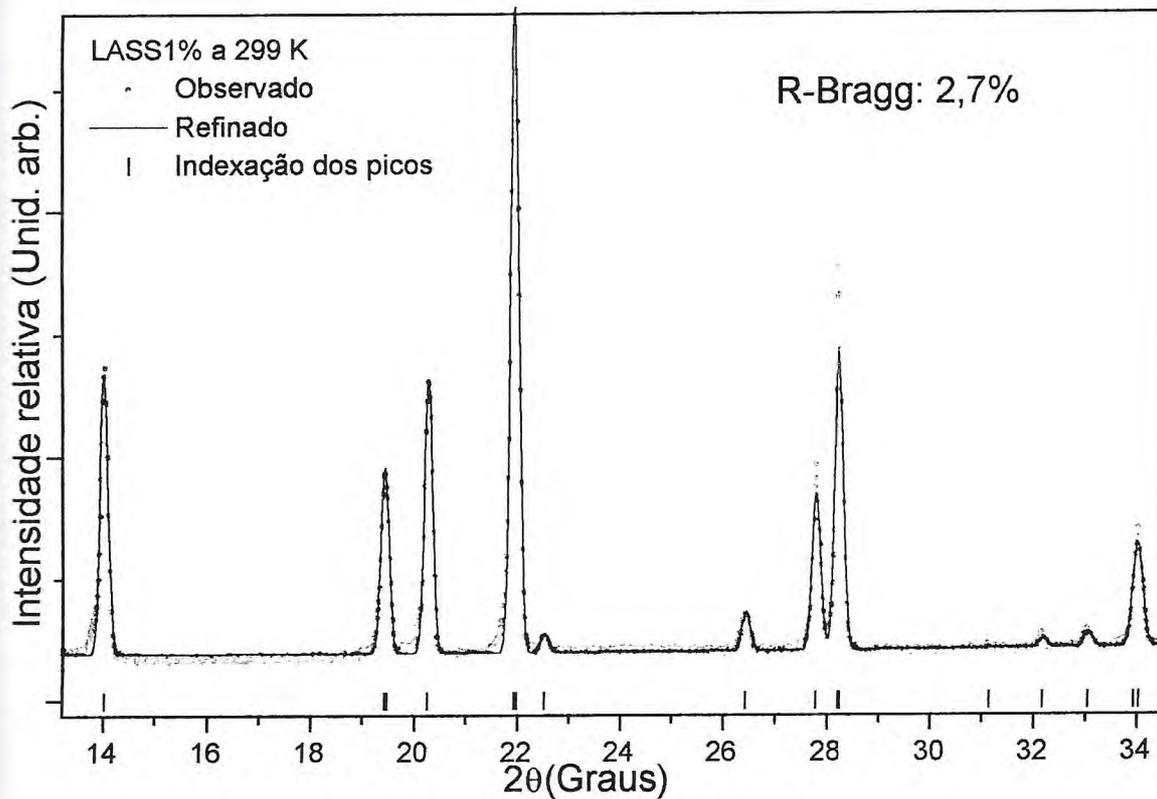


Figura 4.2- Refinamento do padrão de difração do LASS1% à temperatura ambiente.

uma dada reflexão e λ é o comprimento de onda da radiação utilizada na medida. A diferença entre estes programas é que o Fullprof aplica as condições de exclusão do grupo espacial proposto, que no caso do grupo $Pnb2_1$ são:

$$\begin{aligned}
 hkl; & \text{ sem condição} \\
 hk0; & k = 2n \\
 00l; & l = 2n
 \end{aligned}$$

Estas condições asseguram que o grupo proposto pode ser o grupo espacial do cristal se este conseguir indexar todos os picos de difração encontrados experimentalmente, caso contrário, pode-se eliminar a possibilidade do grupo proposto para a estrutura do material estudado.

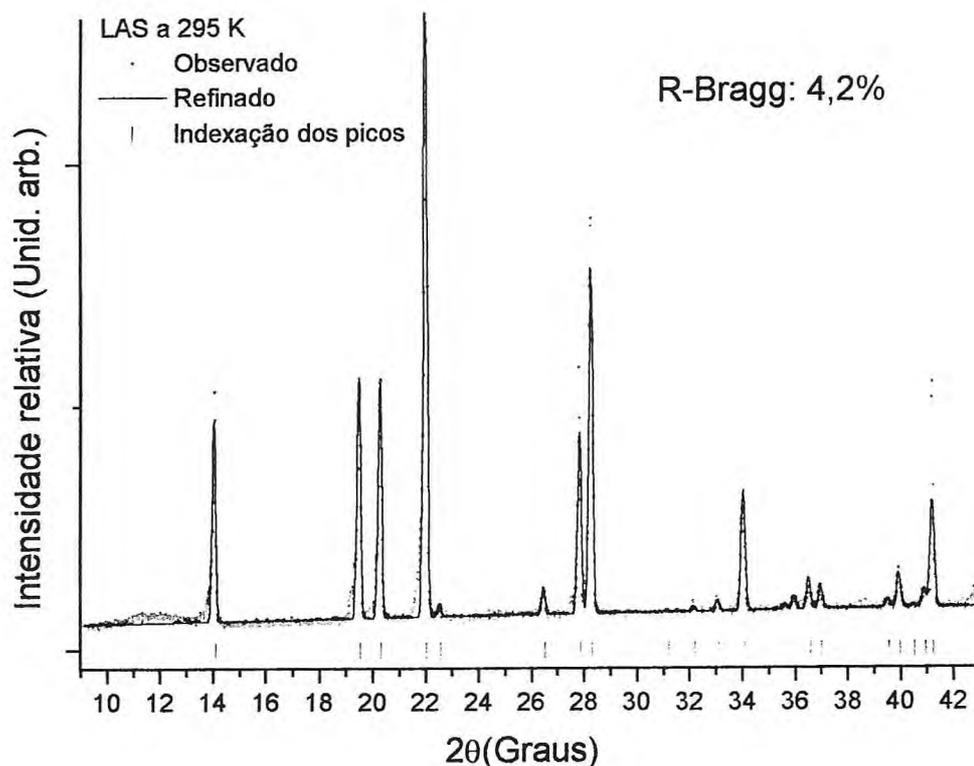


Figura 4.3- Refinamento do padrão de difração do LAS à temperatura ambiente.

Os refinamentos foram feitos a partir dos dados observados experimentalmente, obtendo-se bons ajustes conforme visto nas Figuras 4.3 e 4.2 e para o LAS puro e para a concentração de 1% de Na⁺, à temperatura de 299 K. Os parâmetros de rede e o volume de célula unitária encontrados à temperatura ambiente, foram os seguintes:

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	volume
LASS20%	5,27	9,11	8,76	420,7
LASS1%(observ.)	5,28	9,11	8,75	421,18
LAS(observ.)	5,27	9,12	8,77	421,77
LAS(Hildmann)	5,279	9,129	8,773	422,84
LAS(Dolase)	5,28	9,14	8,78	424,0

Nossos resultados foram obtidos com um fator de Bragg de 2,7 para o LASS20%, 1,7 para o LASS1% e 3,15 para o LAS. Este fator é definido como

$$R_B = \frac{100 \sum_k |I_k - I_{ck}|}{\sum_k |I_k|},$$

onde k é cada uma das linhas observadas no padrão de difração, I_k é a intensidade integrada observada e I_{ck} , é a intensidade integrada calculada, que são diretamente proporcionais à potência do feixe que passa pela fenda do detector (P'), e esta por sua vez possui dependência direta com θ_{hkl} . Esta potência é apenas uma parte da potência total difratada pela amostra e é dada por:

$$P' = \frac{I_0 e^4 \lambda^3 \ell}{16\pi R m^2 c^4} \frac{V_s}{V^2} p_{hkl} |F_{hkl}|^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta_{hkl}}{\sin 2\theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}} \right), \quad (4.3)$$

onde ℓ é o comprimento da fenda; R é distância da amostra ao detector; V é o volume da célula unitária; V_s é o volume da amostra cristalina e F_{hkl} é o fator de estrutura.

É importante observar o excelente acordo de nossos resultados com os resultados obtidos por Dollase [8] e Hildmann [17] para o LAS. Este fato aumenta, ainda mais, nossa confiança nos resultados obtidos para o LASS, cujo fator de Bragg é ainda menor que o obtido para o LAS.

Com este resultado é possível estimar o número de moléculas por célula unitária (Z) utilizando a seguinte relação:

$$Z = \frac{\rho (g/cm^3) V_{c.u.} (cm^3)}{M_{mol} (u.m.a.) \times 1,66 \cdot 10^{-24} (g/u.m.a.)},$$

onde ρ é a densidade do material; $V_{c.u.}$ é o volume da célula unitária e M_{mol} é a massa molar da molécula. A estimativa da densidade do material foi feita utilizando-se o método de Arquimedes. Este método consiste em emergir uma determinada massa do material em um líquido qualquer e observar o volume de líquido deslocado. Em seguida fez-se a relação entre massa e volume de modo a obter uma estimativa da densidade. Para o LASS1%, foi encontrada uma densidade de $1,93 \text{ g/cm}^3$. O volume da célula unitária foi determinado por difratometria e a massa molar é obtida pela soma das massas dos el-

Tabela 4.1. Tabela dos picos de difração encontrados na fase II do LASS1%.

Nº	I.Müller (<i>h k l</i>)	2θ(graus)
1	0 1 1	14,02
2	1 1 0	19,41
3	0 0 2	20,27
4	0 2 1	21,93
5	0 1 2	22,51
6	1 0 1	26,42
7	1 2 1	26,42
8	0 2 2	27,79
9	0 1 3	32,14
10	1 2 2	33,01
11	1 3 0	34,01
12	0 3 2	35,95
13	1 1 3	36,49
14	2 1 1	36,92
15	1 3 2	39,90
16	2 2 1	40,82
17	0 0 4	41,15

ementos que compõe a molécula, i.e., $M_{mol} = 121,03 \text{ u.m.a.}$ Com estes dados obteve-se um valor para Z igual a 4,04. Este resultado concorda com a proposta de Dollase[8], para o LAS, de quatro moléculas por célula unitária à fase II.

É visto que o volume da célula unitária diminui com a entrada substitucional do íon Na^+ na estrutura do LAS. Este resultado é perfeitamente razoável se forem levados em consideração os raios iônicos do Na^+ e do NH_4^+ , que são respectivamente iguais a 0,97 e 1,43 Å. É visto que o raio iônico do Na^+ é menor que o raio iônico do NH_4^+ . Desta forma poderia ser esperado, em média, uma diminuição no volume da célula unitária. Esta diminuição de volume pode ser observada no deslocamento dos picos de difração para ângulos mais elevados. Os ângulos de difração e as distâncias interplanares estão relacionados pelas equações 4.1 e 4.2, de modo que um incremento nos ângulos de

difração implica na diminuição das distâncias interplanares (uma vez que λn deve ser constante) e, conseqüentemente, dos parâmetros de rede.

O resultado obtido foi excelente. São indexados todos os picos observados e relacionados às reflexões correspondentes que são listadas na Tabela 4.1. Algumas reflexões que foram sugeridas pelo refinamento, mas que não foram observadas experimentalmente, podem ter sido encobertas pela radiação de fundo devido ao espalhamento do cobre utilizado como substrato, que possui número atômico 29 e, por isso, possui um grande fator de espalhamento.

4.2 Espectroscopia Raman da fase II.

4.2.1 Distribuição dos modos de vibração.

Dos resultados de difratometria de pó na fase II, é visto que o LASS pertence exatamente ao mesmo grupo espacial do LAS, qual seja, C_{2v}^9 , o que significa uma estrutura ortorrômbica com quatro moléculas por célula unitária. Este resultado é de certa forma esperado, uma vez que a percentagem de Na^+ que está entrando na estrutura é pequena. De posse desta informação, será feita a distribuição dos 132 modos normais de vibração do LASS nas representações irreduzíveis do grupo fator C_{2v} , e, a partir daí, serão analisados os espectros Raman tirados à temperatura ambiente.

A possibilidade de se encontrar um dado modos em uma certa representação irreduzível depende da maneira como o grupo fator ao qual a representação pertence se

correlaciona com a simetria do íon responsável pelo modo. Uma abordagem à luz da teoria de grupos apresenta os modos resultantes desta correlação como pertencentes a representações irreduzíveis do grupo fator, e a forma como esta composição é feita é denominada de distribuição dos modos. De acordo com a teoria de grupos, pode-se obter o número de vezes que uma representação irreduzível pode estar contida numa redutível, usando a relação entre as operações de simetria do grupo e os caracteres das representações irreduzíveis envolvidas. Esta relação é dada por

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{g} \sum_X \chi_\Gamma(X) \chi^i(X) \quad (4.4)$$

que fornece o número de vezes que a representação irreduzível Γ_i está contida na representação redutível Γ . Na eq.4.4, g é o número de operações de simetria do grupo pontual em questão, $\chi_\Gamma(X)$ é o caracter da representação redutível para a operação X e $\chi^i(X)$ é o caracter da representação irreduzível Γ_i [28].

Além do método anterior para distribuição dos modos de vibração, existe também o formalismo de correlação, mostrado com mais detalhes na ref. [19]. Este será o método utilizado neste trabalho.

Aplicando o formalismo de correlação é visto da tabela 7A da ref. [19], que só pode haver uma forma de sítios ocupados para o grupo espacial C_{2v}^9 , que é a seguinte

$$\boxed{C_{2v}^9(Pna2_1) : \infty[aC_1(4)]}.$$

Isto significa que podem existir infinitos⁴ tipos de íons na célula unitária, ocupando sítios de simetria C_1 , que obedecem às mesmas leis de repetição indicadas pela letra a

⁴É claro que o número de íons na célula unitária é limitado pela capacidade volumétrica da célula. Assim, o número de tipos de íons na célula unitária deve ser menor que um determinado valor.

e encontradas na tabela internacional de cristalografia, que são

$$x, y, z; -x, -y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z.$$

É claro que no lugar da letra a poderia ser encontrada outra letra. Neste caso as regras de repetição seriam diferentes. O número quatro limita o número de íons de mesma espécie no interior da célula unitária. Assim, para o grupo espacial C_{2v}^9 , são permitidos apenas sítios de simetria C_1 , equivalentes, ocupados por, no máximo, quatro moléculas por célula unitária. Isto significa que para haver mais de quatro íons de mesma espécie na célula unitária, necessariamente deve haver sítios **não equivalentes** que os comportem.

Como o LASS possui quatro moléculas por célula unitária, e três tipos de íons por molécula, cada um com três graus de liberdade, então serão encontrados ao todo 132 modos de vibração para serem distribuídos nas representações do grupo C_{2v} .

Começando pelos modos translacionais, da tabela 7B da ref. [19], é visto que

$$\Gamma_{Trans} = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2,$$

onde os quatro íons de mesma espécie, contidos na célula unitária, distribuem seus 12 modos translacionais igualmente para as quatro representações do grupo C_{2v}^9 . No entanto, deve-se considerar que existem três espécies diferentes de íons por célula unitária, implicando na multiplicação do resultado anterior por três. Dos 36 modos translacionais resultantes, três são modos acústicos, distribuídos nas representações A_1 , B_1 e B_2 . Isto resulta na seguinte distribuição de modos acústicos e translacionais externos:

$$\Gamma_{acus} = A_1 + B_1 + B_2 \quad (4.5)$$

$$\Gamma_{trans} = 8A_1 + 9A_2 + 8B_1 + 8B_2. \quad (4.6)$$

Da Tabela 7B da ref. [19], é visto que todos os quatro íons de mesmo tipo em sítio C_1 do grupo C_{2v}^9 , distribuem seus 12 modos libracionais igualmente entre as quatro representações do grupo fator. No entanto, somente as estruturas poliatômicas possuem modos libracionais, que no caso são os íons SO_4 e NH_4 . Assim, são encontrados ao todo 24 modos libracionais distribuídos da seguinte forma:

$$\Gamma_{lib} = 6A_1 + 6A_2 + 6B_1 + 6B_2. \quad (4.7)$$

Todos estes modos externos distribuídos até agora são pouco energéticos podendo ser encontrados próximos à linha Rayleigh ou a frequências menores que 250 cm^{-1} . Já os modos internos dos grupos poliatômicos, que são mostrados esquematicamente na Fig.4.4, são mais energéticos apresentando a seguinte relação de energia para íon livres

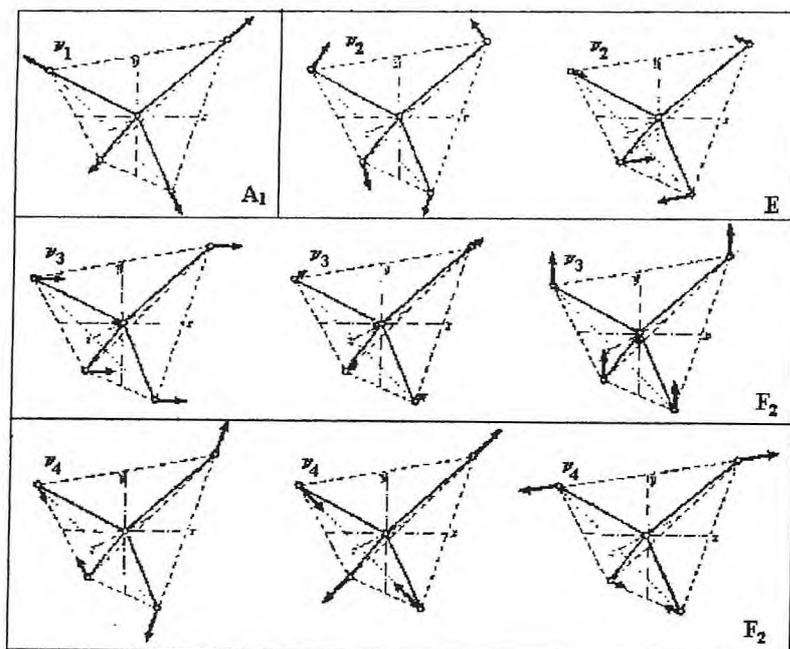


Figura 4.4- Representação esquemática dos modos internos de vibração de íons do tipo BX_4 com simetria tetragonal (figura retirada da ref.[28]).

Tabela 4.2. Tabela de correlação de um grupo tetraédrico em sítio C_1 em grupo fator C_{2v} .

$4.T_d$	C_1	C_{2v}	N.M
$A_1(v_1)$	A_1	$A_u(1v_1, 2v_2, 3v_3, 3v_4, 3R, 3T)$	15
A_2		$A_g(1v_1, 2v_2, 3v_3, 3v_4, 3R, 3T)$	15
$E(v_2)$		$B_u(1v_1, 2v_2, 3v_3, 3v_4, 3R, 3T)$	15
$F_1(R)$		$B_g(1v_1, 2v_2, 3v_3, 3v_4, 3R, 3T)$	15
$F_2(v_3, v_4, T)$			

modos	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
SO_4^{--}	451 cm^{-1}	613 cm^{-1}	981 cm^{-1}	1104 cm^{-1}
NH_4^+	1397 cm^{-1}	1685 cm^{-1}	3033 cm^{-1}	3134 cm^{-1}

onde ν_2 e ν_4 são modos de dobramento (*bendings*) dos grupos tetraédricos, sendo dupla e triplamente degenerados em energia, respectivamente. Os modos ν_1 e ν_3 são modos de estiramento (*stretchings*) dos grupos tetraédricos, sendo ν_1 um modo totalmente simétrico e não degenerado, e ν_3 um modo triplamente degenerado de energia.

Para distribuir estes modos pelo método de correlação, será utilizada a Tabela 4.2, construída a partir das Tabelas 7D e 31D da ref.[19].

É mostrado na tabela de correlação, que os quatro grupos tetraédricos, contidos em sítios de simetria C_1 , distribuem os seus 36 modos internos para a representação unidimensional A do grupo C_1 . Estes modos são: quatro modos do tipo ν_1 contidos na representação A_1 do grupo T_d ; oito modos do tipo ν_2 contidos na representação bidimensional E do grupo T_d ; doze modos do tipo ν_3 e doze modos do tipo ν_4 contidos na representação tridimensional F_2 do grupo T_d . Estes modos são distribuídos **igualmente** para as quatro representações irredutíveis do grupo fator C_{2v} , ficando cada representação com um modo do tipo ν_1 , dois modos do tipo ν_2 , três modos do tipo ν_3 e três modos do tipo ν_4 . Deve ser lembrado que esta distribuição foi feita para um mesmo tipo de grupo tetraédrico. Como existem dois tipos de grupos tetraédricos por célula unitária (NH_4 e SO_4), este resultado deve ser multiplicado por dois. Assim, a distribuição total dos 132 modos do LASS fica como segue:

$$\Gamma_{trans} = 8A_1 + 9A_2(3\text{NH}_4, 3\text{SO}_4 \text{ e } 3\text{Li}) + 8B_1 + 8B_2$$

$$\Gamma_{acúst} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{lib} &= 6A_1(3NH_4 \text{ e } 3SO_4) + 6A_2(3NH_4 \text{ e } 3SO_4) + \\
&\quad + 6B_1(3NH_4 \text{ e } 3SO_4) + 6B_2(3NH_4 \text{ e } 3SO_4) \\
\Gamma_{SO_4}^{int} &= 9A_1(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + 9A_2(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + \\
&\quad + 9B_1(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + 9B_2(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) \\
\Gamma_{NH_4}^{int} &= 9A_1(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + 9A_2(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + \\
&\quad + 9B_1(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + 9B_2(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4).
\end{aligned}$$

4.2.2 Estudo por Micro-Raman da fase II para a concentração de 1% de Na.

As medidas de Micro-Raman da fase II, foram tomadas nas várias geometrias de retroespalhamento (*backscattering*) entre as frequências de 20 e 1800 cm^{-1} , na direção dos eixos a, b e c, paralelos aos eixos cristalográficos. Os parâmetros de rede foram tomados segundo a notação das referências [18] e [8].

Nosso objetivo era o de caracterizar os modos da fase C_{2v}^9 do LASS, confirmada pelos trabalhos de difratometria de pó, comparando com os resultados encontrados na literatura para o LAS. Com este trabalho pretendia-se verificar o eventual surgimento ou desaparecimento de modos de baixa energia (translacionais ou rotacionais) devidos à entrada do íon Na^+ na estrutura do LAS.

Os espectros da temperatura ambiente foram tirados nas seguintes geometrias de retroespalhamento.

Geometria	Representação irredutível	Componentes do tensor Raman
$x(yy)\bar{x}$	$A_1^z(TO)$	b^2
$x(yz)\bar{x}$	$B_2^y(TO)$	f^2
$x(zz)\bar{x}$	$A_1^z(TO)$	c^2
$y(zz)\bar{y}$	$A_1^z(TO)$	a^2
$y(zx)\bar{y}$	$B_1^x(TO)$	e^2
$y(xx)\bar{y}$	$A_1^z(TO)$	c^2
$y(xz)\bar{y}$	$B_1^x(TO)$	d^2
$z(xx)\bar{z}$	$A_1^z(LO)$	a^2
$z(yy)\bar{z}$	$A_1^z(LO)$	b^2
$z(yx)\bar{z}$	A_2	d^2

Cada geometria é caracterizada segundo a representação irredutível a que ela pertence e segundo a sua natureza polar. Observe que o índice superior em cada representação irredutível indica a polarização dos modos polares nela contidos. A terceira coluna indica as componentes do tensor Raman referentes a cada representação segundo a notação da referência [29] onde as componentes do tensor Raman associadas a cada representação do grupo C_{2v} são:

$$A_1^z = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}; \quad A_2 = \alpha_{xy} = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

$$B_1^x = \alpha_{xz} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} e \quad B_2^y = \alpha_{yz} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix},$$

de onde é visto a necessidade de se medir as componentes xx, yy e zz do tensor A_1^z , em geometrias de espalhamento que possam separar os modos LO e TO das componentes do tensor A_1^z .

É importante ressaltar que todas as geometrias de espalhamento tomadas em *back scattering* ao longo do eixo y foram feitas em uma segunda amostra de LASS1%. No entanto, a apresentação destes espectros não é fundamental para a análise feita para baixas concentrações de Na. A partir de agora serão mostrados os espectros medidos à temperatura ambiente. Para caracterizar os modos encontrados nestas representações

é utilizada a identificação feita por Acharya e Narayanan[30] em trabalhos feitos com amostras policristalinas de LAS.

Os espectros Raman à temperatura ambiente para as geometrias de espalhamento citadas, foram tirados em três regiões de frequência e unidos pelo próprio programa de aquisição de dados, por isso deve-se ter cuidado em não confundir as regiões de colagem dos espectros com possíveis bandas Raman. A primeira região compreende o intervalo entre 20 e 675 cm^{-1} , correspondendo à região dos modos externos incluindo os modos libracionais dos íons amônio e sulfato além dos modos ν_2 e ν_4 do íon SO_4 . A outra região de frequência, compreende o intervalo entre 675 e 1265 cm^{-1} correspondendo à região dos modos *stretchings* ν_1 e ν_3 do íon SO_4 . A terceira região compreende o intervalo entre 1265 e 1800 cm^{-1} , correspondendo aos modos do tipo ν_2 e ν_4 do íon NH_4 .

Na Fig.4.5, são mostrados os espectros Raman, do LASS1%, nas polarizações tiradas ao longo dos eixos x e z.

Os modos do LASS1% encontrados nas geometrias tiradas por *backscattering* ao longo do eixo z são mostrados na Tabela 4.3. Entre as bandas observadas, algumas são encontradas na região entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} que não foram relatadas na literatura. Estas bandas foram atribuídas a translações dos hidrogênios do NH_4 contra os oxigênios do SO_4 . É encontrado na literatura que estes modos possuem as frequências próximas de 700 cm^{-1} [31]. Com retroespalhamento ao longo do eixo x estas bandas não foram observadas.

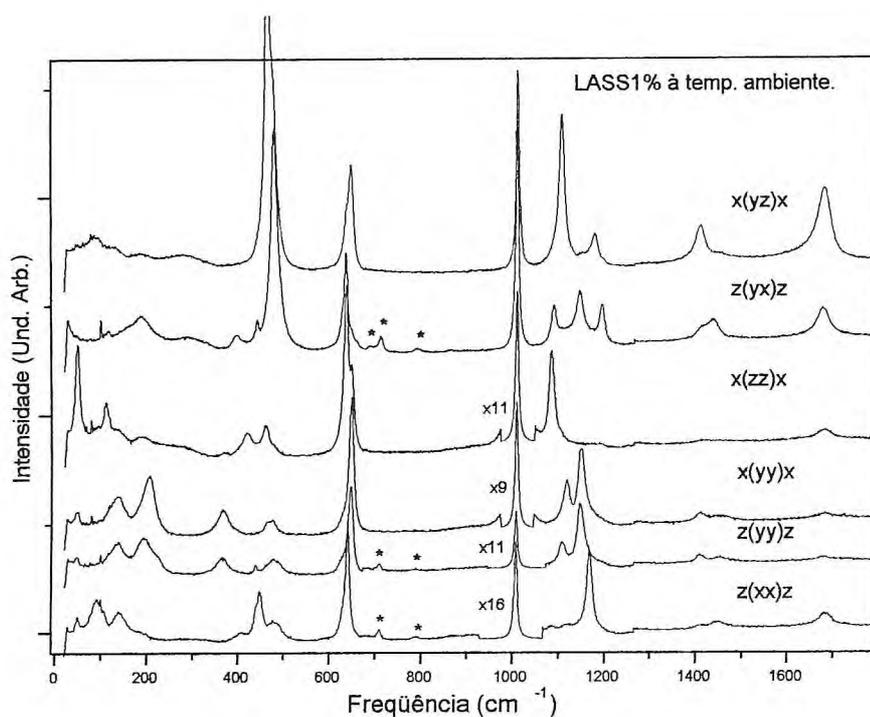


Figura 4.5- Espectros Raman do LASS1% tirados à temperatura ambiente para várias geometrias de espalhamento.

Todos os modos do LASS1% encontrados nos espectros tiradas por *backscattering* ao longo dos eixos x e z, são mostrados na Tabela 4.3.

A Tabela 4.4 mostra a relação dos modos do LASS1% nas geometrias de espalhamento tiradas por *backscattering* ao longo do eixo y. Vale ressaltar a proximidade das frequências da maioria dos modos, principalmente do modo *symmetric stretching* do SO_4 , e dos modos de baixa energia.

4.2.3 Estudos por Macro-Raman.

Foram feitas algumas medidas de espalhamento Raman a 90° nas seguintes geometrias de espalhamento:

Tabela 4.3. Relação dos modos encontrados na fase II do LASSI% para as geometrias de espalhamento ao longo dos eixos x e z.

Atribuições	No pó	$z(yy)\bar{z}$	$z(yx)\bar{z}$	$z(xx)\bar{z}$	$x(yy)\bar{x}$	$x(yz)\bar{x}$	$x(zz)\bar{x}$
T(SO ₄ ,NH ₄)	50	48		49	47	86	48
R(SO ₄)	128	137		142		130	136
	183	191	187	182	136	185	189
	204						
R(NH ₄)	262	216		276	203		
	369	365	291	316		276	280
Li-O	387						366
	414		394	406	366		418
ν_2 (SO ₄)		445	437	439	462	462	458
	472	479	475	448	474	475	477
				481			
ν_4 (SO ₄)		625	631				
	630	633	642	635	633	633	633
	642	646	684	640	646	644	647
			709				
		788					
ν_1 (SO ₄)	1012	1007	1007	1007	1008	1008	1008
ν_3 (SO ₄)	1082						
	1095		1088				
	1104	1083	1112			1105	
	1141	1114	1146	1168	1118	1150	1085
	1162	1167	1193		1150	1177	
	1186						
ν_4 (NH ₄)	1406	1418	1414	1410	1410	1408	
	1429			1449	1454	1468	
ν_2 (NH ₄)	1670	1681	1679	1684	1682	1681	1682
ν_1 (NH ₄)		2908	2908	2908		2855	2900
	3020	2970	2967	2969	2990	2910	3135
		3055	3038	3050	3060	3060	3195
ν_3 (NH ₄)	3190	3120	3165	3120	3115	3190	3360
		3370		3240	3360		

Tabela 4.4. Tabela dos modos do LASS5% tirados por backscattering ao longo do eixo y.

Atribuições	No pó	y(zz) \bar{y}	y(zx) \bar{y}	y(xx) \bar{y}	y(xz) \bar{y}
T(SO ₄ ,NH ₄)	50	47	47	48	47
		73	73	73	73
		90	91	91	91
		109	107	107	107
R(SO ₄ , NH ₄)	128	138	141	140	140
	183	184	185		186
	204				
R(NH ₄)	262	275	276	274	277
	369				
Li-O	387	404		404	
	414	417	412	418	411
ν_2 (SO ₄)	472	456	457	458	457
		478	478	477	478
ν_4 (SO ₄)	630	625	625	625	625
	642	633	633	632	633
		646	646	644	645
ν_1 (SO ₄)	1012	1007	1007	1007	1007
ν_3 (SO ₄)	1082				
	1095				
	1104	1083	1084	1084	1085
	1141	1114	1114	1116	1115
	1162	1167	1168	1165	1166
	1186				
ν_4 (NH ₄)	1406	1418	1419	1417	1419
	1429			1452	1449
ν_2 (NH ₄)	1670	1681	1681	1680	1680

$$\begin{aligned}
 y(zz)x &\rightarrow A_1^z(TO) \\
 y(zy)x &\rightarrow B_2^z(TO + LO) \\
 y(xy)x &\rightarrow A_2 \\
 y(xz)x &\rightarrow B_1^y(TO + LO)
 \end{aligned}$$

Os espectros Raman à temperatura ambiente para as quatro geometrias de espalhamento medidas na região de frequência menor que 250 cm^{-1} , são mostrados na Fig.4.6. Estes espectros correspondem à região dos modos externos dos íons na célula unitária, além dos modos internos rotacionais dos íons amônio e sulfatos, distribuídos nas representações irreduzíveis conforme visto na seção anterior.

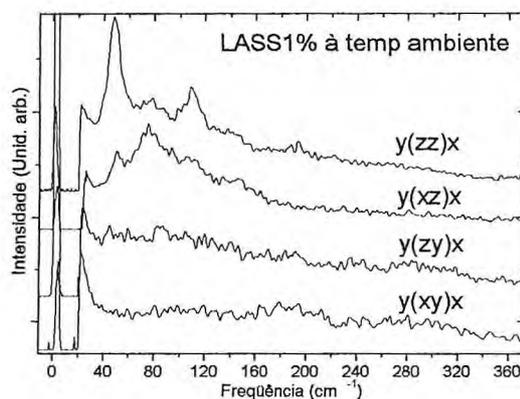


Figura 4.6- Espectros Raman do LASS1% tirados por espalhamento a 90 graus à temperatura ambiente.

Na geometria de espalhamento $y(zz)x$ correspondente à representação irreduzível $A_1^z(TO)$ do grupo C_{2v} , foram encontrados seis modos abaixo de 220 cm^{-1} com frequências de 49,75,91,112 e 140 cm^{-1} .

A geometria de espalhamento $y(zy)x$ referente à representação $B_2^z(TO+LO)$, apresentou-se com pouca resolução de modo que pouco se pôde verificar neste espectro além de dois modos de frequências 52 e 92 cm^{-1} , e uma forte radiação de fundo. Uma ra-

dição de fundo muito intensa também foi observada na representação A_2 desta fase, porém não foi possível observar com clareza nenhum modo nesta representação. Alguns autores[18] atribuem esta radiação de fundo à desordem orientacional dos íons NH_4 .

Na geometria de espalhamento $y(xz)x$ referente à representação $B_1^y(TO+LO)$, foram observados cinco modos abaixo de 220 K com frequências de 49,74,92,108 e 142 cm^{-1} . Apesar de alguns destes modos terem a mesma frequência de modos da geometria de espalhamento $y(zz)x$, eles não necessariamente são resultantes de vibrações de mesmos íons e, se forem, não necessariamente devem possuir a mesma energia de vibração, uma vez que a frequência de vibração depende da geometria de espalhamento observada. Os modos externos observados, para espalhamento a 90° , são listados a seguir.

Atribuições	No pó	$y(zz)x$	$y(zy)x$	$y(xy)x$	$y(xz)x$
Translações (SO_4, NH_4) Rot. (SO_4)	50	49			
		75	52		49
		91			77
	128	86	85	186	92
		109			108
	183	140			146
Rot(NH_4)	204				
	262		280		
	369				

4.3 LASS a altas temperaturas.

O presente trabalho não engloba um estudo rigoroso do comportamento do LASS a altas temperaturas. No entanto, são mostrados nesta seção alguns resultados do estudo da constante dielétrica (ϵ') do LASS para o intervalo de temperatura que vai da temperatura ambiente ($T = 300$ K) à temperaturas acima da fusão do LASS. Em todas as medidas de constante dielétrica realizadas neste trabalho foi utilizada a notação de Dollase [8] para os parâmetros de rede.

O LAS sofre uma transição à temperatura de 459,5 K, conforme descrito por Mitsui et al. [7], que leva o cristal, cuja estrutura possui simetria espacial pertencente ao grupo D_{2h}^{16} acima de 459,5 K, para uma estrutura com simetria pertencente ao grupo C_{2v}^9 , abaixo da temperatura de transição. Com o objetivo de investigar esta transição após a entrada do sódio, foram feitas medidas de constante dielétrica em função da temperatura ao longo do eixo a do LASS1%. Na Fig. 4.7, é vista uma anomalia no gráfico da constante dielétrica do LASS1% ao longo de eixo a , no aquecimento, que ocorre à temperatura de 453 K. Num curto intervalo de temperatura acima da transição, é visto um comportamento semelhante ao requerido pela lei de Curri [7] para transições de uma fase paraelétrica para uma fase ferroelétrica. Este resultado é muito semelhante ao obtido por Mitsui para o LAS. Foi observado também uma pequena modificação na temperatura desta transição do LASS1%, em relação ao LAS, que foi atribuída à presença do íon sódio na estrutura do LAS.

É visto na Fig. 4.7b, que para a concentração de 20% de Na, a temperatura desta transição diminui para 450 K. Assim, pode-se concluir que o aumento do dopante na estrutura do LAS tende a diminuir a temperatura desta transição. Isto indica uma diminuição na estabilidade da fase C_{2v}^9 . Este resultado pode estar relacionado à perda de pontes de hidrogênio resultantes da substituição dos íons amônio pelos íons sódio em algumas células unitárias. Outra possibilidade é a mudança da eletrovalência das ligações entre os íons SO_4^+ e o íon substituído. Uma discussão adequada deste resultado exigiria um modelo teórico feito com ajuda de dinâmica de redes. Vale registrar que a temperatura de fusão encontrada para o material LASS1% foi de 508 K.

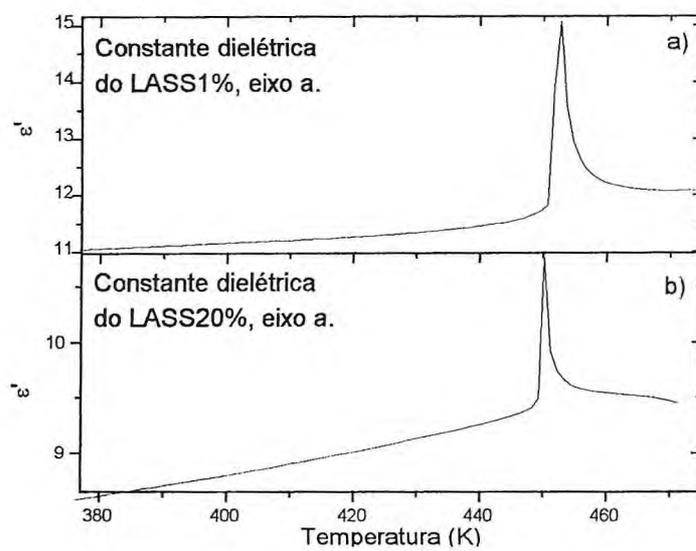


Figura 4.7- Gráfico da constante dielétrica em função da temperatura para as dopagens de: a) 1% de Na^+ e b) 20% de Na^+ .

Capítulo 5

Transição de 284 K, fase III.

Neste capítulo é enfocada particularmente a transição de fase observada a 285 K, discutindo os resultados de estudos da constante dielétrica e difratometria de pó para os materiais LASS1% e LASS20%. Também são discutidos os espectros Raman polarizados em função da temperatura e da geometria de espalhamento para o LASS1%. Esta transição foi estudada por vários autores, conforme apresentado na introdução teórica. No LAS ela ocorre a 284 K. Ela foi descrita na literatura como sendo de 1ª ordem, não destrutiva e reversível[18], levando a estrutura cristalina, com simetria C_{2v}^9 (a temperatura ambiente), para uma estrutura C_{2h}^5 (abaixo da temperatura ambiente). Inicialmente serão apresentando nossos resultados de constante dielétrica em função da temperatura, para inferir a temperatura da transição; será feito, também, um estudo por difratometria de pó, para fazer uma primeira análise da estrutura; em seguida é feita a distribuição dos 132 modos de vibração do LASS e finalmente são apresentados nossos estudos dos espectros Raman polarizados em função da temperatura e da geometria de espalhamento.

5.1 Resultados de constante dielétrica.

As medidas de constante dielétrica em função da temperatura foram realizadas no Departamento de Física da UFMG. A motivação destas medidas foi a necessidade de

se ter uma idéia mais apurada das energias de ativação na sequência de transições de fases sofridas pelos materiais LASS1% e LASS20%, e assim observar alguma possível modificação provocada pela presença do dopante na estrutura do LAS.

As medidas foram realizadas em regime de variação de temperatura tanto no sentido crescente quanto no sentido decrescente. As medidas foram feitas com diferentes valores de frequências. Na Fig. 5.1, são mostradas as curvas da constante dielétrica e da condutividade em função da temperatura para a frequência de 100 kHz, por ser esta a frequência de melhor resposta tanto da constante dielétrica quanto da condutividade. Nesta figura, são vistas descontinuidades tanto na constante dielétrica quanto na condutividade do LASS1% para a temperatura de 284 K (no resfriamento) e 288 K (no aquecimento).

Nota-se que a entrada do dopante em baixa proporção não alterou significativamente a temperatura de ativação⁵ da transição II-III. No entanto, na Fig.5.2 é visto que na amostra dopada com 20% a temperatura de transição é reduzida para 281 K. Vale ainda a análise feita para a fase de alta temperatura onde é atribuída a diminuição da temperatura de ativação à diminuição das pontes de hidrogênio pela entrada do dopante na estrutura, liberando assim os tetraedros SO_4 .

5.2 Difratometria de pó da fase III.

Nesta fase foram realizadas medidas do padrão de difração do LASS1% e do LASS 20% à temperatura de 275 K . O objetivo era de comprovar a transição observada por

⁵Entenda-se como temperatura de ativação, a temperatura necessária para ocorrer a transição.

espectroscopia Raman utilizando outra técnica, verificar a permanência da estrutura destes materiais no grupo espacial C_{2h}^5 após a transição III e investigar o comportamento de seus parâmetros de rede após esta transição.

Nas medidas é utilizado um passo de 0.02 cont/seg e radiação de cobre. O intervalo angular medido foi o mesmo do utilizado na temperatura ambiente, i.e., entre 12 e 43°. Na análise do padrão de difração com o programa *PeakFeat*, pôde-se fazer o *fitting* do difratograma tirado a 275 K com um fator de confiança igual a 0,993. Os nossos resultados são listados na Tabela 5.1, juntamente com as respectivas reflexões.

Os picos obtidos foram colocados no programa numérico *Dicvol*, na tentativa de encontrar os parâmetros de rede. O programa *Dicvol* propôs, para a temperatura de 275 K, estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede a, b e c, respectivamente iguais a 5, 25; 9, 10 e 17, 50 Å; com uma figura de mérito de 12,5. Utilizando os parâmetros de rede encontrados no programa *Dicvol* e propondo o grupo espacial C_{2h}^5 , de estrutura monoclinica, foi usado o programa *Fullprof* para refinar os parâmetros de rede com o respectivo padrão de difração do LASS1% a 275 K. Na Fig. 5.3, é mostrado o *fitting* do padrão de difração do LASS1%, obtido com um fator de Bragg de 2,68, juntamente com a indexação dos picos encontrados nesta fase. Pode-se notar que foram indexados todos os picos encontrados experimentalmente, mostrando que o LASS1% possui a mesma estrutura do LAS na fase III, i.e., estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial C_{2h}^5 . O motivo pelo qual o programa *Dicvol* propõe uma estrutura ortorrômbica ao invés de monoclinica, é o pequeno ângulo de inclinação do eixo c, da ordem de $\pm 0,03^\circ$ [10], que é pequeno demais para a precisão de nossos equipamentos. Após o refinamento pelo

programa Fullprof, os novos parâmetros de rede a , b e c obtidos foram, respectivamente, 5,26; 9,15 e 17,51 Å . O volume obtido com o dobramento seria $844,41 \text{ Å}^3$ assim o volume real deve ser de $422,2 \text{ Å}^3$.

Os difratogramas de 299 K e 275 K, são visivelmente distintos entre si. As intensidades relativas dos picos de difração apresentaram diferenças muito grandes em alguns picos, indicando o movimento de átomos na célula unitária. Observe que a intensidade do pico de difração é diretamente proporcional ao módulo quadrado do fator de estrutura, que é dado por [24] :

$$F = \sum_n f_n \exp(hx_n + ky_n + lz_n)$$

onde h , k e l são os índices de Müller de um determinado pico de difração e x_n , y_n e z_n são as coordenadas que localiza um átomo da rede. Assim, que a intensidade relativa tem relação direta com as posições atômicas, o que justifica a distinção entre os difratogramas de 299 e 275 K.

O comportamento mais evidente da transição, no difratograma da temperatura de 275 K, é o surgimento de dois novos planos em $34,5^\circ$ e $37,55^\circ$ (ver Fig.5.4), o que assegura que a esta temperatura o LASS já se encontra em outra fase. Vê-se ainda, comparando os difratogramas das fases II e III, que os picos de difração são deslocados para ângulos maiores, de modo a ser esperada uma diminuição no volume de célula unitária. De fato, o que os programas numéricos propõem é a diminuição acompanhada de dobramento da célula unitária. Este resultado é semelhante ao encontrado por Kruglik [10]. No entanto, será visto na próxima seção, que a possibilidade de dobramento é eliminada pela análise da teoria de grupos. Acredita-se que o dobramento de célula proposto pelo

Tabela 5.1. Tabela dos picos de difração do LASS1% encontrados à temperatura de 275 K.

Nº	I.Müller (h k l)	2 θ (graus)
1	0 $\bar{1}$ 2	14,182
2	0 2 0	19,564
3	0 0 4	20,461
4	0 $\bar{2}$ 2	22,082
5	0 $\bar{1}$ 4	22,677
6	1 0 4	26,614
7	1 $\bar{2}$ 2	27,912
8	0 $\bar{2}$ 4	28,38
9	0 3 0	28,447
10	0 $\bar{3}$ 2	31,265
11	0 $\bar{1}$ 6	-
12	1 $\bar{1}$ 5	32,354
13	1 $\bar{2}$ 4	33,177
14	1 $\bar{3}$ 0	34,105
15	2 0 1	34,505
16	0 $\bar{3}$ 4	36,070
17	1 2 5	36,657
18	2 $\bar{1}$ 2	37,087
19	1 $\bar{3}$ 3	37,560
20	2 2 0	39,586
20	1 3 4	40,033
22	1 $\bar{2}$ 6	40,65
23	2 $\bar{2}$ 2	40,97
24	2 $\bar{1}$ 4	41,30
25	0 0 8	41,43

raio-X, deve-se à limitação de sua resolução em relação à frequência de oscilação dos átomos da rede. Por conta disso, é possível que o raio-X esteja ”enxergando ” a média do movimento dos íons na célula resultando na proposta de dobramento.

5.3 Análise dos espectros Raman da Fase III

5.3.1 Distribuição dos modos no grupo fator C_{2h} .

Foi visto, em nossos resultados de difratometria de pó, que o LASS, acrescido com até 20% de Na, possui, na fase III, estrutura monoclinica com simetria espacial C_{2h}^5 . Será feito, agora, a distribuição dos 132 modos de vibração do LASS nas quatro representações irredutíveis do grupo pontual C_{2h} . Para isso, serão utilizadas as tabelas encontradas na Ref.[19].

Pode-se ver pela tabela 5A da Ref.[19] que o grupo espacial C_{2h}^5 só permite quatro íons de mesma espécie em sítios de simetria C_1 ou dois íons de mesma espécie em sítios de simetria C_i , como é mostrado a seguir.

$$\boxed{C_{2h}^5(P112_1/b) \infty [eC_1(4)] + [(d+c+b+a)C_i(2)]}$$

Isto significa que para que o cristal apresente oito moléculas por célula unitária, como é a proposta de Kruglik et al.[10], seriam necessários, no mínimo, dois sítios não equivalentes de simetria C_1 ou ainda quatro sítios não equivalentes de simetria C_i . A consequência destas distribuições de sítios para os íons SO_4^+ , em particular, seria a observação de dois modos *symmetric stretchings* do tipo $\nu_1(SO_4)$ para o primeiro caso (sítios C_1) ou a observação de quatro destes para o segundo caso (sítios C_i). Porém, na Fig.6.8, é observada apenas uma banda na região de modos do tipo $\nu_1(SO_4)$ para a região de temperatura da fase III. Esta observação elimina a possibilidade de dobramento de célula. A observação de uma única banda na região dos modos do tipo $\nu_1(SO_4)$ é coerente ape-

nas para as situações em que o material apresenta quatro íons de mesma espécie em sítio de simetria C_1 ou dois íons de mesma espécie em sítio de simetria C_i . O segundo caso implica numa redução do volume da célula unitária. Como não foi observada nenhuma evidência de uma diminuição de célula em nossos trabalhos de difratometria, será admitida a primeira hipótese, i.e., quatro moléculas por célula unitária em sítios equivalentes de simetria C_1 .

A partir destes dados, é visto na Tabela 5B da ref.[19] que os 12 modos translacionais dos quatro íons de mesma espécie contidos em sítios de simetria C_1 para o grupo fator C_{2h} são distribuídos igualmente entre as quatro representações do grupo C_{2h} , vistas na tabela de caracteres deste grupo pontual (ver Tab. 5.2). Resultaria então que

$$\Gamma_{trans} = 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u.$$

No entanto, como o material apresenta três tipos distintos de íons por célula unitária (Li, NH_4 e SO_4)⁶, deve-se multiplicar o resultado obtido anteriormente por três, de modo a resultar em 36 modos translacionais distribuídos igualmente entre as quatro representações do grupo fator C_{2h} , estando 9 modos em cada representação. Destes modos deve-se subtrair um modo acústico pertencente à representação A_u e dois modos acústicos pertencentes a representação B_u , conforme é visto na tabela de caracteres do grupo fator C_{2h} . Assim, esta análise resulta na seguinte distribuição de modos translacionais e acústicos:

$$\Gamma_{trans} = 9A_g + 8A_u + 9B_g + 7B_u$$

⁶Deve ser lembrado que o Na entra substitucionalmente em uma pequena parcela das células unitárias. Assim, não pode-se considerar este íon como uma unidade da célula unitária. No entanto, a presença deste íon pode eventualmente acrescentar alguma banda aos espectros Raman devido a diferença entre sua massa e a massa do NH_4 .

$$\Gamma_{acúst} = A_u + 2B_u.$$

Para os modos libracionais, é visto da Tabela 5C da ref.[19] que os doze modos pertencentes aos quatro tetraedros de mesmo tipo (SO_4 ou NH_4) são distribuídos igualmente entre as quatro representações do grupo C_{2h} . Como são dois tipos de tetraedros por célula unitária, então resulta em 24 modos libracionais distribuídos, estando seis em cada representação irredutível do grupo fator C_{2h} conforme segue:

$$\Gamma_{lib} = 6A_g + 6A_u + 6B_g + 6B_u. \quad (5.1)$$

Os modos internos dos grupos poliatômicos são distribuídos conforme a correlação do grupo T_d em sítio de simetria C_1 em grupo pontual C_{2h} . Esta correlação é mostrada na Tabela 5.2.

Os quatro grupos tetraédricos ocupando sítios de simetria C_1 distribuem seus 60 modos internos para a representação A_1 do grupo C_1 e este por sua vez distribui esses modos igualmente entre as quatro representações do grupo C_{2h} . Assim, cada representação do grupo C_{2h} recebe a seguinte distribuição de modos dos grupos T_d , passando pela representação A_1 do grupo C_1 : um modo *symmetric stretching* do tipo ν_1 vindo da representação A_1 do grupo T_d ; dois *bendings* do tipo ν_2 vindos da representação bidimensional E do grupo T_d ; três modos rotacionais vindos da representação tridimensional F_1 do grupo T_d ; três *stretchings* do tipo ν_3 , três *bendings* do tipo ν_4 e três modos translacionais vindos da representação tridimensional F_2 do grupo T_d . Assim, a distribuição de modos para um tipo de grupo tetraédrico fica conforme mostrado na tabela 5.2, e a distribuição total dos 132 modos do LASS na fase III fica como segue:

$$\Gamma_{trans} = 9A_g(3NH_4, 3SO_4 \text{ e } 3Li) + 8A_u + 9B_g(3NH_4, 3SO_4 \text{ e } 3Li) + 7B_u$$

Tabela 5.2. Tabela de correlação de um grupo tetraédrico em sítio de simetria C_1 em grupo fator C_{2h} .

4. T_d	C_1	C_{2h}	N.M
$A_1(\nu_1)$	A_1	$A_u(1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 3R, 3T)$	15
A_2		$A_g(1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 3R, 3T)$	15
$E(\nu_2)$		$B_u(1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 3R, 3T)$	15
$F_1(R)$		$B_g(1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 3R, 3T)$	15
$F_2(\nu_3, \nu_4, T)$			

Tabela 5.3 Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2h} .

C_{2h}	E	C_2^z	i	σ_h	Regras de seleção	
A_g	1	1	1	1	R_z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
A_u	1	1	-1	-1	T_z	
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	α_{xz}, α_{yz}
B_u	1	-1	-1	1	T_x, T_y	

$$\Gamma_{acúst} = A_u + 2B_u$$

$$\Gamma_{lib} = 6A_g(3NH_4 \text{ e } 3SO_4) + 6A_u(3NH_4 \text{ e } 3SO_4) +$$

$$+ 6B_g(3NH_4 \text{ e } 3SO_4) + 6B_u(3NH_4 \text{ e } 3SO_4)$$

$$\Gamma_{SO_4}^{int} = 9A_g(1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + 9A_u(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) +$$

$$+ 9B_g(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + 9B_u(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4)$$

$$\Gamma_{NH_4}^{int} = 9A_g(1\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + 9A_u(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) +$$

$$+ 9B_g(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4) + 9B_u(\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3 \text{ e } 3\nu_4)$$

5.3.2 Micro Raman do LASS1%.

Após realizadas as medidas à temperatura ambiente no LASS1%, a temperatura foi baixada gradualmente com o objetivo de verificar o comportamento da transição II para os materiais acrescidos com 1 e 20% de Na. As medidas de Micro-Raman re-

alizadas abaixo da fase ambiente ($T < 284$ K) foram tomadas por *backscattering* em várias geometrias de espalhamento, utilizando a linha do laser em 5145 \AA . Na tabela seguinte são mostradas as geometrias utilizadas nas medidas Raman, com as suas respectivas representações irredutíveis para o grupo C_{2h} , e componentes do tensor Raman segundo a notação do Porto[19].

Geometria	Representação irredutível	Componentes do tensor Raman
$x(yy)\bar{x}$	A_g	b^2
$x(yz)\bar{x}$	B_g	f^2
$x(zz)\bar{x}$	A_g	c^2
$z(xx)\bar{z}$	A_g	a^2
$z(yx)\bar{z}$	A_g	d^2
$z(yy)\bar{z}$	A_g	b^2

Na geometria $z(yy)z$ do LASS1%, foi tomado o cuidado de manter a potência de saída do laser aproximadamente constante em todas as temperaturas. O motivo disto era fazer um estudo posterior do comportamento da largura de linha e da intensidade integrada de algumas bandas de energia.

Inicialmente serão mostrados os espectros tomados na geometria $x(yz)x$ para várias temperaturas. Na Fig.5.5a, é mostrada a região dos modos externos, onde é visto o surgimento de um modo com frequência de 34 cm^{-1} a 285 K , que ganha intensidade a medida em que é baixada a temperatura. Ainda na região dos modos externos, é visto o surgimento de dois outros modos com frequências de 72 e 114 cm^{-1} . Estes modos estão bem mais visíveis à temperatura de 270 K . Nestes espectros é visto que acima de 285 K o LASS1% já se encontra em uma nova fase.

Na região dos *stretchings* do tipo $\nu_3(SO_4)$, é visto o surgimento de um modo com frequência de 1087 cm^{-1} , que já está totalmente visível à temperatura de 270 K .

Na representação $x(yy)x$ é visto o surgimento de um modo *asymmetric stretching* do tipo $\nu_3(SO_4)$, com frequência de 1198 cm^{-1} (ver Fig.5.6a). Na mesma polarização, porém na geometria $z(yy)z$, pode-se ver o surgimento de dois modos *stretchings* do tipo $\nu_3(SO_4)$ com frequências de 1094 e 1194 cm^{-1} .

Realizando o *backscattering* ao longo do eixo z , é verificado na geometria $z(yx)z$, o surgimento de três modos na região das translações dos íons da rede e rotações do SO_4 . Estes modos apresentam frequências de 44 , 92 e 135 cm^{-1} . Observa-se também, o surgimento de uma banda na região dos modos rotacionais do NH_4 , com frequência de 366 cm^{-1} . Os espectros tirados na polarização yx foram os que mais apresentaram modificações durante a transição II-III(a 285 K).

Ainda na geometria $z(yx)z$, pode-se ver na região dos modos $\nu_2(SO_4)$, o surgimento de uma banda com frequência de 459 cm^{-1} (Fig.5.7b). Esta banda surge como um *side band* de um modo à frequência de 475 cm^{-1} . A nova banda já está bem visível à temperatura de 240 K (Fig.5.7b). Na Fig.5.8a, é visto o surgimento de uma banda associada a um *bending* do tipo $\nu_2(SO_4)$ com frequência de 645 cm^{-1} pertencente à representação A_1 com geometria de espalhamento $z(yx)z$. Na Fig.5.8, observa-se o surgimento de um modo *asymmetric stretching* do tipo $\nu_3(SO_4)$ com frequência de 1113 cm^{-1} .

Na transição II-III, observa-se também muitas modificações na geometria $z(xx)z$ da representação A_g . Na Fig.5.9a, é mostrada a região dos modos externos dos íons da rede e das rotações do SO_4 para frequências menores do que 250 cm^{-1} . Nesta região observa-se o surgimento de dois modos com frequências de 26 e 72 cm^{-1} . O pico

encontrado na frequência de 99 cm^{-1} , corresponde a um dos plasmas encontrados nas geometrias tomadas ao longo do eixo z, porém não detectados em outras geometrias.

Na Fig.5.9b, é mostrada a região dos modos *asymmetric stretching* do tipo $\nu_4(SO_4)$ e onde podem ser observadas grandes modificações nos espectros Raman. Os modos de frequências de 409, 447, 485 e 640 cm^{-1} a 292 K, modificam-se dando lugar ao surgimento de modos com frequências de 418, 438, 458, 477, 433 e 446 cm^{-1} a partir de 285 K. Na mesma geometria, porém na região dos modos *asymmetric bendings* do tipo $\nu_3(SO_4)$, vê-se o desaparecimento do modo com frequência de 1168 cm^{-1} . No lugar deste modo, observa-se o surgimento de modos com frequências de 1083, 1115, 1149 e 1197 cm^{-1} .

Comparando os resultados obtidos neste capítulo com a literatura, não foi possível identificar nenhum novo pico resultante da entrada substitucional do íon *Na* na estrutura do LAS durante a transição II-III ($T = 285\text{ K}$). É interessante notar que não foram observadas modificações nas geometrias de espalhamento com polarização zz. Isto pode indicar que a transição II-III é originada por movimentos dos íons SO_4 em torno do eixo z. Desta forma a polarização ao longo do eixo z permaneceria inalterada durante a transição.

Na tabela 5.4, é mostrada a relação de todos os modos do LASS1% encontrados a temperaturas inferiores a 280 K para as geometrias tiradas por *backscattering* ao longo dos eixos z e x.

Tabela 5.4. Relação de todos os modos do LASS1% encontrados a temperaturas inferiores a 280 K para as geometrias de espalhamento tiradas por *backscattering* ao longo dos eixos z e x.

Atribuições	No pó	z(yy)z̄	z(yx)z̄	z(xx)z̄	x(yy)x̄	x(yz)x̄	x(zz)x̄ ok
T(Li,SO ₄ ,NH ₄)	50	47	45	27	47	36	50
			61	52		61	
			93	72		75	
			118	94		88	
			137	105		112	
R(SO ₄)	128	132	137	135	132	114	136
			199	195		152	193
			201	201		202	
R(NH ₄)	262	200	199		201	202	
	369	365	366		365		
Li-O	387		398	418			418
	414						
ν ₂ (SO ₄)	472	439	439	438	462	462	459
		463	460	458		462	478
		478	478	477		478	477
ν ₄ (SO ₄)	630	623	633		623	625	633
		632		633	632		638
		642		647	647		648
		647		646-	662		660
ν ₁ (SO ₄)	1012	1008,2	1008,2	1008,1	1008,7	1008,7	1008,8
ν ₃ (SO ₄)	1082	1084	1093	1083	114	1086	1084
	1095	1094		1115		1103	
	1104	1114		1149		1149	
	1141	1149		1197		1178	
	1162	1197					
	1186						
ν ₄ (NH ₄)	1406	1413	1414	1415	1415	1415	
	1429	1443	1441	1442	1444	1445	
		1472		1473			
ν ₂ (NH ₄)	1670	1687	1687	1688	1689	1685	1693

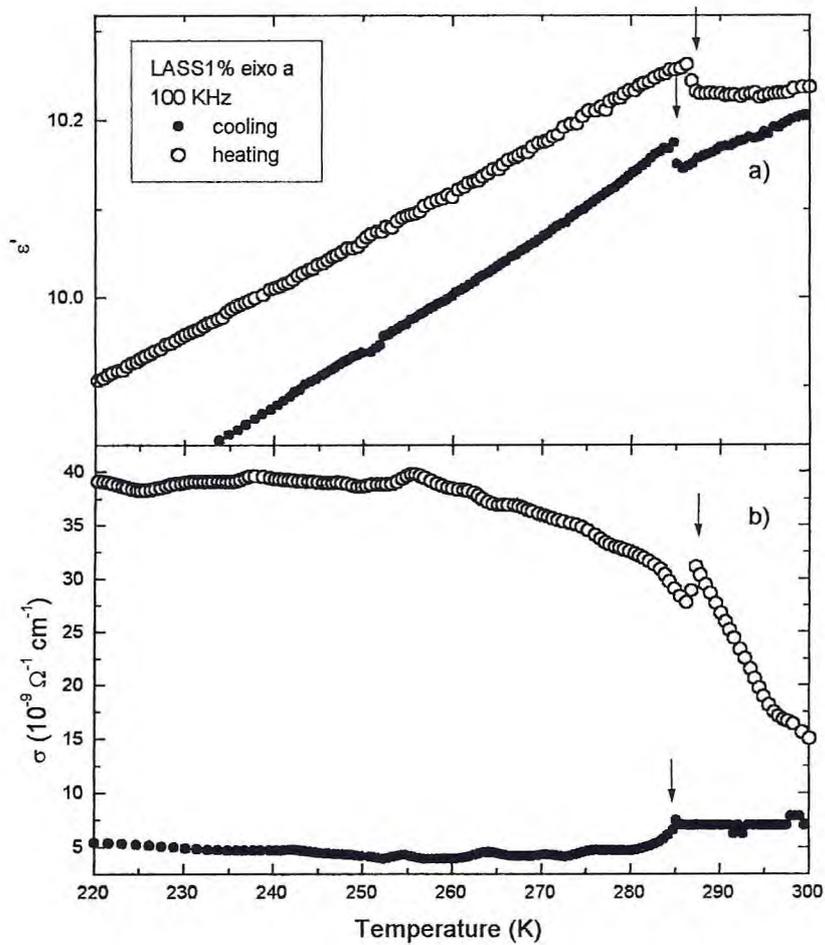


Figura 5.1- Gráficos da constante dielétrica e da condutividade iônica do LASS1%, ao longo do eixo a, variando com a temperatura para uma frequência de ressonância de 100 kHz.

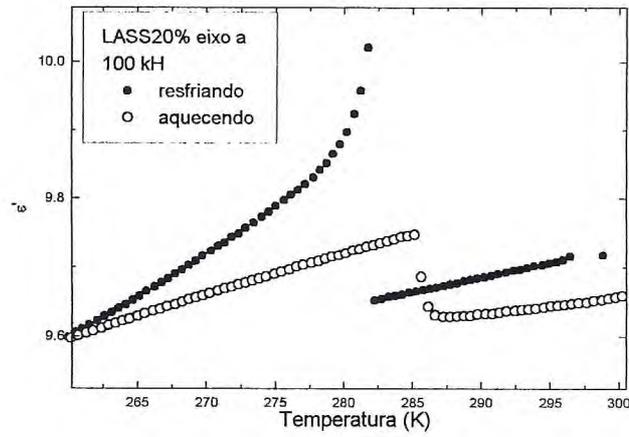


Figura 5.2- Gráficos da constante dielétrica do LASS20%, ao longo do eixo a, variando com a temperatura para uma frequência de ressonância de 100 kHz.

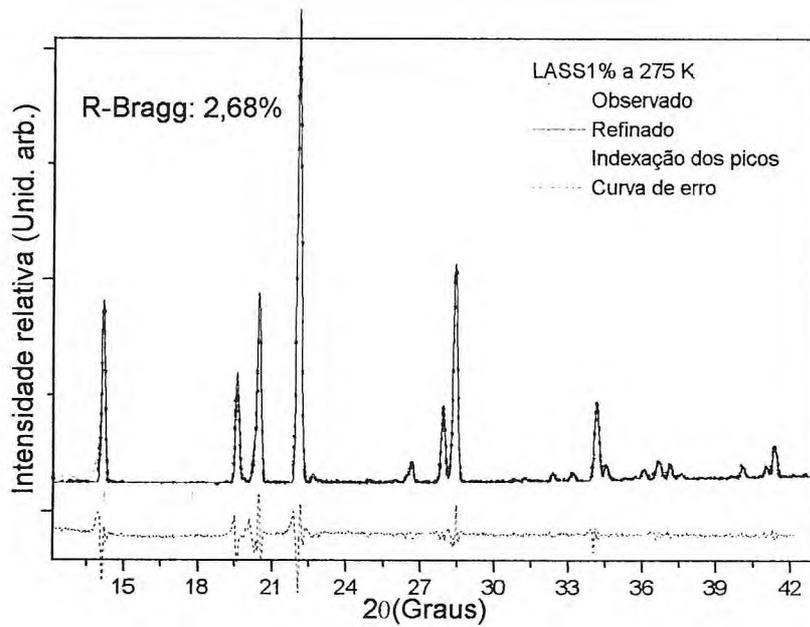


Figura 5.3- Refinamento dos parâmetros de rede do LASS1% a 275 K pelo programa *Fulprof*.

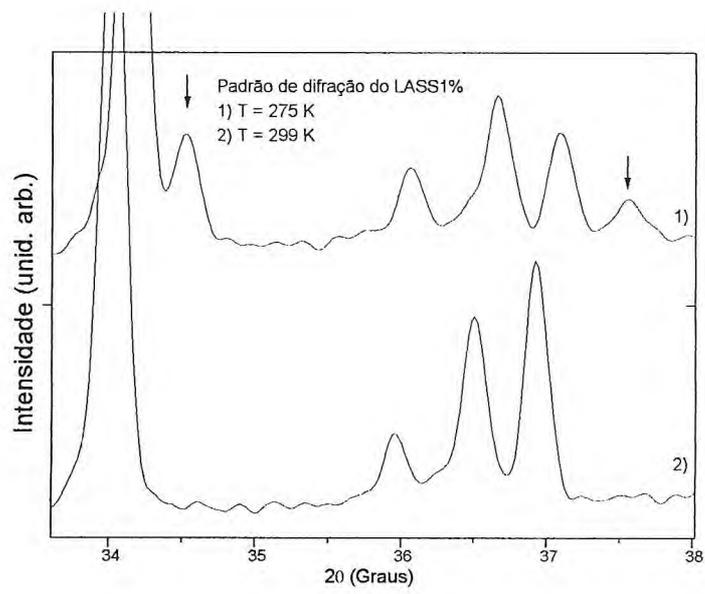


Figura 5.4- Comparação dos padrões de difração do LASS1% para as temperaturas de 275 e 299 K.

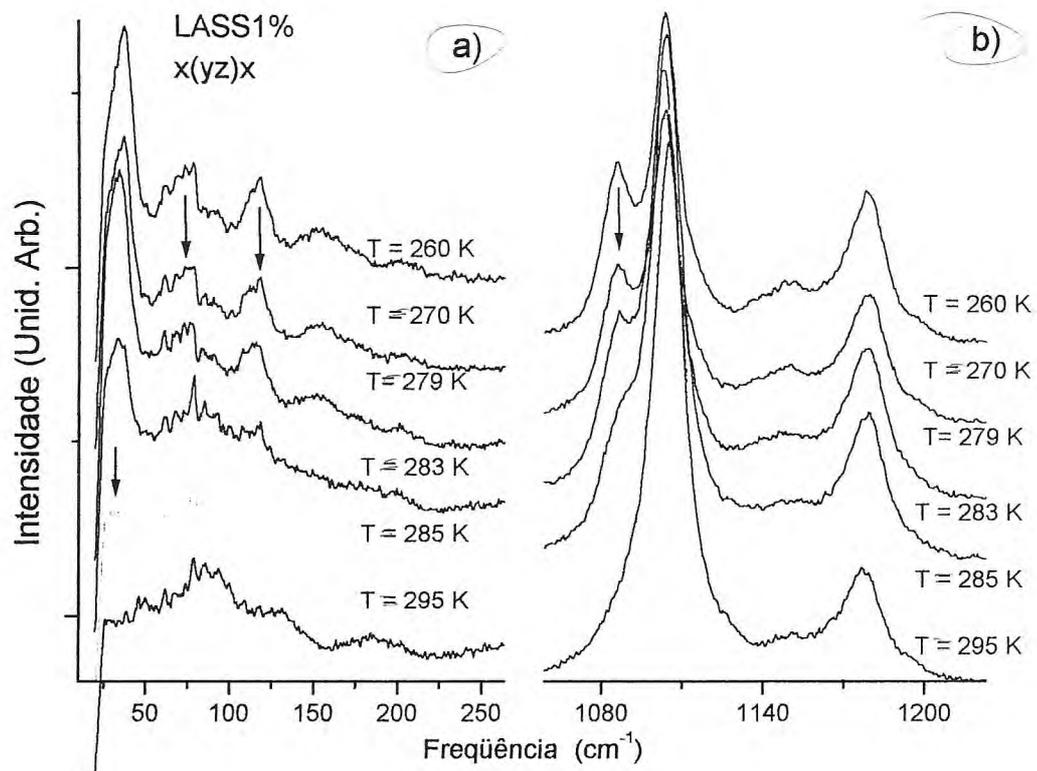


Figura 5.5- Evolução dos espectros Raman com variação de temperatura do LASS1% na geometria de espalhamento $x(yz)\bar{x}$ nas seguintes regiões: a) na região dos modos externos dos íons da rede e b) na região dos modos ν_3 do SO_4 .

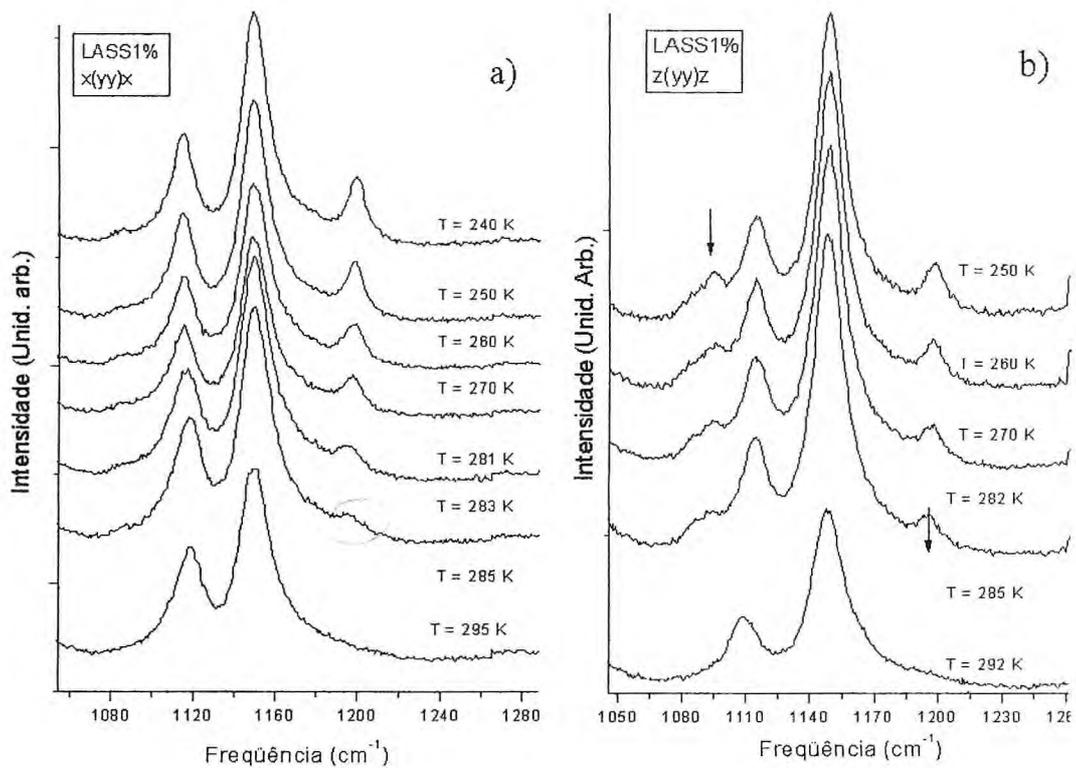


Figura 5.6- Evolução dos espectros Raman com variação de temperatura do LASS1% na região de frequência dos modos ν_3 do SO_4 nas seguintes geometrias de retro espalhamento: a) x(yy)x e b) z(yy)z.

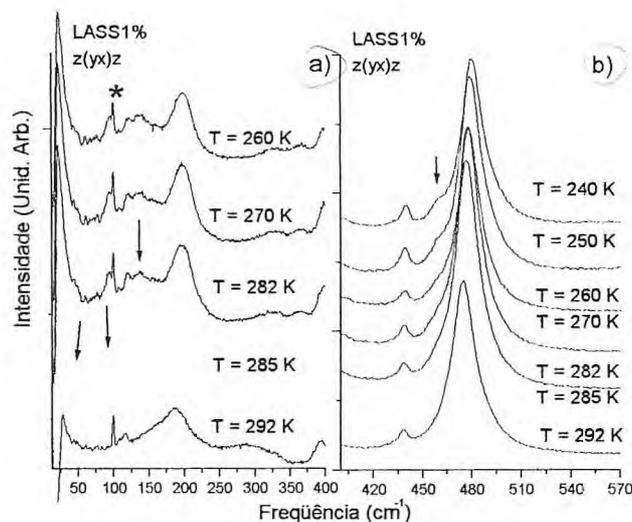


Figura 5.7- Evolução dos espectros Raman com variação de temperatura do LASS1% na geometria de espalhamento $z(yx)z$. a) na região dos modos externos dos íons da rede e b) na região dos modos ν_2 do SO_4 .

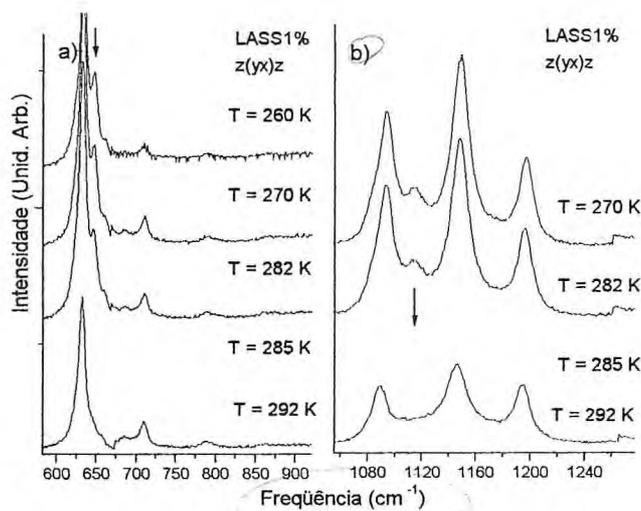


Figura 5.8- Evolução dos espectros Raman com variação de temperatura do LASS1% na geometria de espalhamento $z(yx)z$. a) na região dos modos ν_4 do SO_4 e b) na região dos modos ν_3 do SO_4 .

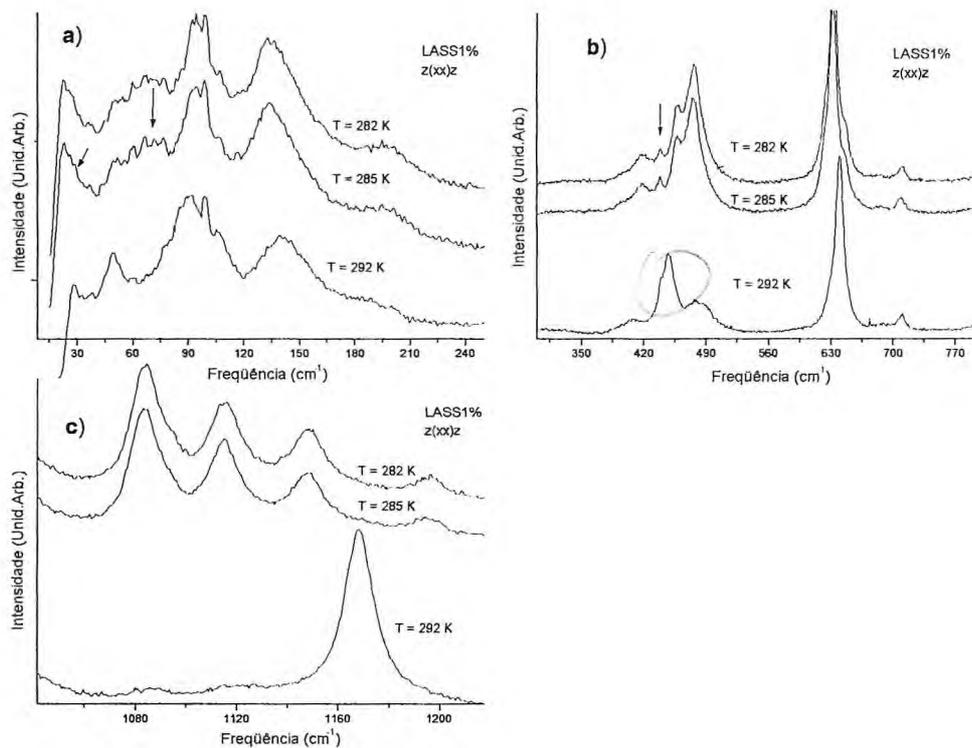


Figura 5.9- Evolução dos espectros Raman com variação de temperatura do LASS1% na geometria de espalhamento z(xx)z; a) na região dos modos externos dos íons da rede, b) na região dos modos ν_2 e ν_4 do SO₄ e c) na região dos modos ν_3 do SO₄.

Capítulo 6

Fase IV do LASS.

"...embora a ciência se construa com dados experimentais, da mesma forma que uma casa se constrói com tijolos, uma coleção de dados experimentais ainda não é ciência, da mesma forma que uma coleção de tijolos não é uma casa " (Poincaré).

A terceira transição do LAS, foi proposta por Gerbaux et al.[21] em estudos de absorção no infravermelho e medidas de constante dielétrica em função da temperatura, e confirmada por Mendes Martins et al.[11] para uma temperatura de 256 K, em trabalhos com espectroscopia Raman e medidas de constante dielétrica em função da temperatura.

Segundo Mendes Martins, esta fase pertenceria aos grupos pontuais C_2 ou C_s com oito moléculas por célula unitária. Neste capítulo será analisado o comportamento desta fase no LASS, para diferentes concentrações de Na, através de estudos de difratometria de pó, Raman polarizado em função da temperatura e da geometria de espalhamento e medidas de constante dielétrica. Será analisado o comportamento de parâmetros como temperatura de transição e parâmetros de rede, descrevendo qual a influência da dopagem sobre estes parâmetros. Também resolve-se, parcialmente, o grupo espacial desta fase e é eliminada a possibilidade de dobramento de célula como proposto por Mendes Martins. Nesta transição o LASS passa para uma nova fase polar pertencente ao grupo espacial $C_2^{1,2}$ com dois sítios C_1 não equivalentes por célula unitária. Será

apresentada também uma classificação dos modos vibracionais nas representações do grupo pontual C_2^v .

Inicialmente serão mostrados os resultados obtidos por medidas de constante dielétrica para diferentes concentrações de Na, em seguida são mostrados os resultados obtidos por difratometria de pó e finalmente é feita a distribuição dos modos de vibração e análise dos espectros Raman.

6.1 A constante dielétrica na transição III-IV

As medidas de constante dielétrica foram realizadas no LASS1% ao longo do eixo a e no LASS20% ao longo dos eixos a e c para vários valores de frequência. Para a concentração de 1% de Na, não foi possível observar nenhuma modificação significativa nos gráficos da constante dielétrica e da condutividade (Fig.6.1), em função da temperatura, na região de temperaturas próximas de 250 K. No entanto, para a concentração nominal de 20% de Na pôde-se observar, no aquecimento, uma considerável modificação nos gráficos desta grandeza (Fig. 6.1). Foram encontradas, no entanto, evidências a partir dos espectros Raman, de que esta transição continua existindo no LASS1%. A explicação dada à não observação de mudanças no gráfico da constante dielétrica em função de temperatura é que a resolução do equipamento não tenha permitido a observação desta transição no LASS1%. Pode-se ver na Fig. 6.1 que a resposta da constante dielétrica à frequência de 100 kHz, no LASS20%, só ocorre no aquecimento, não havendo resposta no resfriamento. O mesmo resultado foi observado para as outras frequências de ressonância. Este resultado pode ser atribuído, também, ao limite de res-

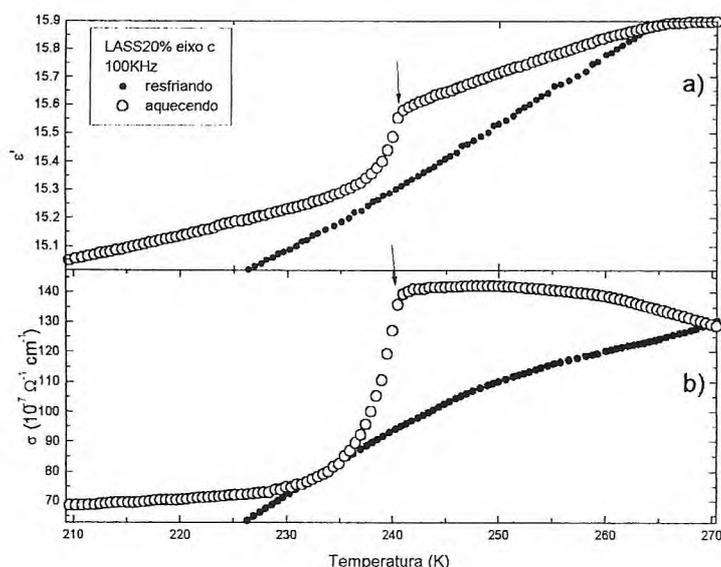


Figura 6.1- Variação (a) da constante dielétrica e (b) da condutividade iônica com a temperatura, ao longo do eixo *c* do LASS20%, para uma frequência de ressonância de 100 kHz

oluição do equipamento utilizado. Por este resultado é visto que a presença do sódio na estrutura do LAS, reduziu a temperatura de transição para 241 K, no aquecimento, em relação ao resultado encontrado por Mendes Martins[11]. Mendes Martins relata uma temperatura de 256 K para esta transição não observando nenhuma histerese térmica.

6.2 Difractometria de pó da fase IV

Para esta fase, são tomadas duas medidas do padrão de difração em modo contínuo (passo de 0,02 cont/seg.) nas temperaturas de 200 K e 100 K e duas medidas em modo *step* nas temperaturas de 245 e 180 K. As medidas em modo contínuo foram realizadas para se fazer uma triagem no sentido de se encontrar uma região média onde a fase IV, proposta por Mendes Martins[11] e confirmada pelas nossas medidas Raman, já estivesse estabilizada. Estas medidas tiveram como objetivo confirmar a transição do

LASS para a fase IV, determinar os parâmetros de rede desta fase e esclarecer o grupo espacial.

Nas medidas em modo step foi utilizada radiação de cobre e um passo de 0,02 cont./seg. O intervalo angular medido foi o mesmo utilizado nas temperaturas de 299 e 275 K, i.e., entre 12 e 43°. Através de análise do padrão de difração com o programa *PeakFit* foram determinadas as posições dos picos de difração, que são listados na Tabela 6.1.

Nos difratogramas dos materiais LAS e LASS1% tomados abaixo da temperatura de 250 K, foram encontrados todos os picos observados à temperatura de 275 K com algumas poucas modificações nas posições (Tab.6.1) como resultado de efeitos de temperatura. As linhas que aparecem assinaladas com asteriscos na Fig.6.4 são linhas provenientes da cristalização da graxa de silicone utilizada para fixar a amostra policristalina. Estas linhas foram identificadas a partir de uma medida em modo contínuo feita somente com a graxa de silicone (Fig.6.2). É importante notar que os índices de Müller apresentados na tabela 6.1 são, numa boa aproximação, os mesmos obtidos com o refinamento do programa *Fullprof*. Observou-se também que os espectros de difração para os materiais LAS e LASS1% permanecem basicamente iguais entre si, assim pode-se ver mais uma vez que a dopagem de 1% de Na ainda não é capaz de perturbar o sistema cristalino na matriz do LAS. É visto através dos espectros Raman polarizado que à temperatura de 245 K estes materiais já se encontram em uma nova fase. Conclui-se que esta nova fase preserva o sistema cristalino monoclinico da fase III.

Tabela 6.1. Tabela dos picos de difração do LASS na fase IV para diferentes concentrações de Na^+ .

Nº	I.Müller (h k l)	Literatura 2θ (Graus)	LAS a 213K 2θ (graus)	LAS1% a 245K 2θ (Graus)
1	0 $\bar{1}$ 2	14,06	14,18	14,182
2	020	19,44	19,58	19,564
3	004	20,25	20,48	20,461
4	0 $\bar{2}$ 2	21,94	21,28	22,082
5	0 $\bar{1}$ 4	22,44	22,1	22,677
6	104	26,44	26,66	26,614
7	1 $\bar{2}$ 2	27,77	27,9	27,912
8	0 $\bar{2}$ 4	28,25	28,42	28,38
9	030	29,32	29,48	29,447
10	0 $\bar{3}$ 2	31,12	31,2	31,265
11	0 $\bar{1}$ 6	32,09	-	-
12	1 $\bar{1}$ 5	32,23	32,4	32,354
13	1 $\bar{2}$ 4	33,05	33,2	33,177
14	1 $\bar{3}$ 0	34,00	34,1	34,105
15	201	34,35	34,52	34,505
16	0 $\bar{3}$ 4	35,92	36,08	36,070
17	125	36,55	36,72	36,657
18	2 $\bar{1}$ 2	36,89	37,05	37,087
19	1 $\bar{3}$ 3	37,40	37,54	37,560
20	220	39,39	39,56	39,586
20	134	39,90	40,02	40,033
22	1 $\bar{2}$ 6	40,47	40,58	40,65
23	2 $\bar{2}$ 2	40,83	40,96	40,97
24	2 $\bar{1}$ 4	41,12	41,32	41,30
25	008	41,30	41,46	41,43

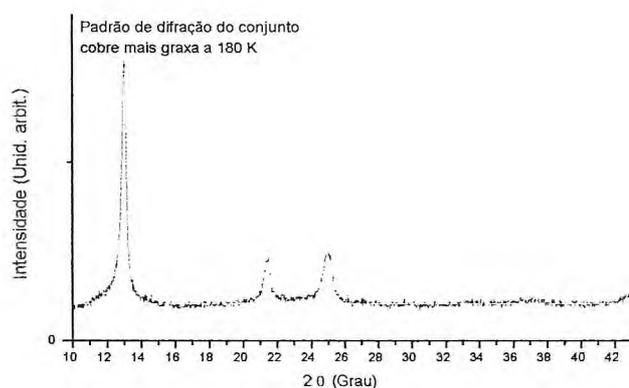


Figura 6.2- Difratoograma da graxa utilizada para fixar a amostra sobre o substrato a 180 K.

Após a determinação dos parâmetros de rede pelo programa *Dicvol*, estes dados foram refinados conforme feito para as fases II e III. Para o refinamento foi utilizado novamente o programa *Fullprof* propondo um dos grupos espaciais pertencentes à estrutura monoclinica que conseguisse indexar todos os picos de difração. Na tabela abaixo são apresentados os parâmetros de rede obtidos para as diferentes concentrações de *Na*. Estes resultados são comparados com os resultados encontrado na literatura para o LAS.

Material	Temp.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol.(Å ³)
LAS	213K	5,27	9,12	17,47	840,3
LAS(lit)	213K	5,273	9,122	17,53	843,2
LASS1%	245K	5,27	9,143	17,5	843,5

Baseados nos resultados obtidos na espectroscopia Raman, que indicaram uma transição de segunda ordem, foram consideradas, para a fase IV, as propostas de todos os subgrupos possíveis do grupo C_{2h} . Isto porque, segundo os critérios de Landau Lifshitz para transições de fase, em uma transição de segunda ordem o sistema perde simetria de modo que esta diminuição de simetria seja compensada pela introdução de

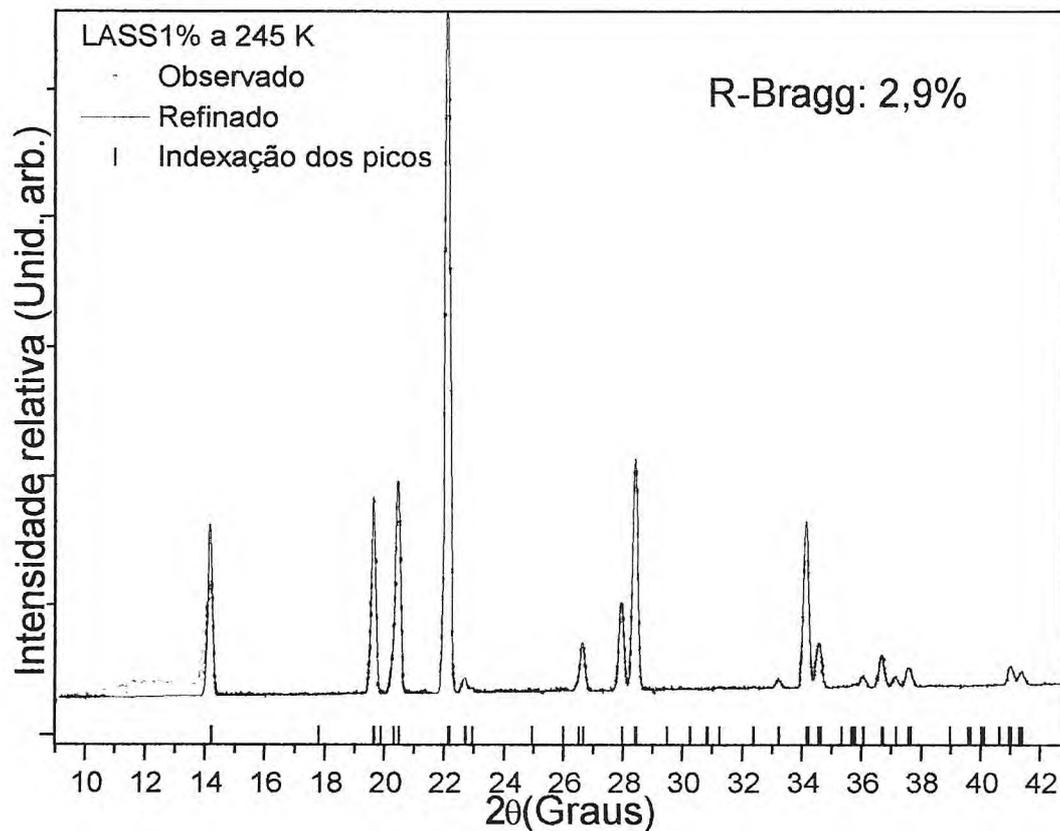


Figura 6.3- Refinamento dos parâmetros de rede do LASS1% a partir do padrão de difração a 245 K.

parâmetros de ordem. Partindo desta primícia, os candidatos à nova fase seriam os grupos $C_1^1, C_2^1, C_2^{1,2,3}$ e $C_3^{1,2,3,4}$, cujas condições de exclusão são as seguintes:

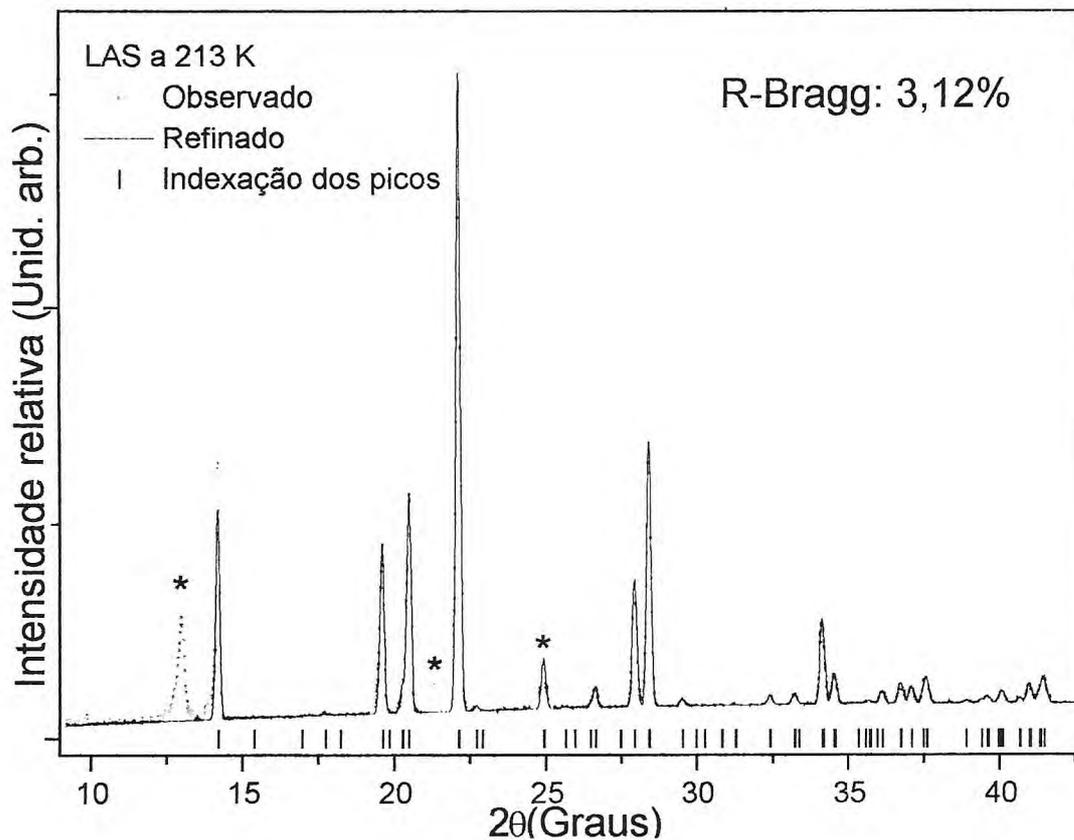


Figura 6.4- Refinamento dos parâmetros de rede do LAS puro a partir do padrão de difração a 213 K.

$C_1^1(P1), C_i^1(P\bar{1}), C_2^1(P121), C_s^1(P1m1)$	Sem condição
$C_2^2(P12_11)$	hkl : Sem condição $h0l$: Sem condição $0kl$: $k = 2n$
$C_2^3(C121), C_s^3(C1m1)$	hkl : $h + k = 2n$ $h0l$: $h = 2n$ $0kl$: $k = 2n$
$C_s^2(P1c1)$	hkl : Sem condição $h0l$: $l = 2n$ $0kl$: Sem condição
$C_s^4(C1c1)$	hkl : $h + k = 2n$ $h0l$: $l = 2n; (h = 2b)$ $0kl$: $k = 2n$

Deve-se observar que o eixo único⁷ considerado está na notação utilizada por Hildman[17]

Os cálculos das linhas permitidas, utilizando as condições de exclusão dos respectivos grupos, eliminaram as possibilidades dos grupos espaciais C_2^3 e $C_s^{2,3,4}$ pois havia picos de difração encontrados experimentalmente que não eram indexados pelos grupos citados. A dificuldade de eliminação dos demais grupos por critérios de exclusão foi que os grupos C_1^1, C_i^1, C_2^1 e C_s^1 não apresentam condições de exclusão na tabela internacional de cristalografia, e o grupo C_2^2 conseguiu indexar todos os picos de difração encontrados experimentalmente conforme é mostrado nas Figuras 6.3 e 6.4. Após a análise de grupos que será explicada com detalhes na próxima seção, conseguiu-se reduzir estas possibilidades ficando apenas com os grupos $C_2^{1,2}$ e C_s^1 .

6.3 Espectroscopia Raman da fase IV

Como dito na seção anterior, a análise dos espectros Raman, assim como os resultados de difratometria e de constante dielétrica, nos levam a crer que a transição III ($T = 251$ K) é de segunda ordem. Sendo assim, resta-nos eliminar os subgrupos do grupo C_{2h} que não aceitam o número de modos observados experimentalmente. A partir de então podere-se fazer uma análise de grupos com as possibilidades restantes.

Na referência [19] vê-se que os sítios permitidos para os cinco grupos restantes da análise por cristalografia são como segue:

⁷Eixo único é o eixo perpendicular aos outros dois eixos da célula unitária.

C_1^1 (P1)	$\infty[aC_1(1)]$
C_i^1 (P1)	$\infty[iC_1(2)] + (h + g + f + e + d + c + b + a)C_i(1)$
C_2^1 (P112)	$\infty[eC_1(2)] + \infty[(d + c + b + a)C_2(1)]$
C_2^2 (P112 ₁)	$\infty[aC_1(2)]$
C_s^1 (P11m)	$\infty[cC_1(2)] + \infty[(b + a)C_s(1)]$

Pode ser visto na Fig.6.8, que na fase IV, abaixo de 251 K, existem dois modos do tipo $\nu_1(SO_4)$. Isto indica que existem dois sítios não equivalentes para o íon SO_4 e, conseqüentemente, para toda a molécula do LASS. No entanto, deve-se notar que para os sítios que comportam uma molécula por célula unitária, como são os casos dos sítios $C_1(1)$, $C_i(1)$, $C_2(1)$ e $C_s(1)$, seria necessário uma célula com, no máximo, duas moléculas para que haja dois sítios não equivalentes. No entanto sabe-se que o LASS1% possui quatro (ou oito) moléculas por células unitária nesta fase. Assim, é descartada a possibilidade dos sítios citados para a fase IV. Como conseqüência deste raciocínio, descarta-se também a possibilidade do grupos espacial C_1^1 para a fase IV. Resta-nos então, as possibilidades de grupos C_s^1 , C_i^1 e $C_2^{1,2}$. Pesquisou-se na literatura a existência de algum sulfato com simetria pontual do tipo C_i^1 e não foi encontrado nenhuma referência. De fato, esta simetria é extremamente improvável, principalmente para a temperatura em questão que não é tão baixa para tão pouca simetria. Assim, conclui-se que a simetria do LASS1% na fase IV pertence ao grupo pontual $C_2^{1,2}$ ou C_s^1 . Esta conclusão concorda com os autores das referências [21] e [11].

Outra análise importante que pode ser feita através da teoria de grupos está relacionada ao dobramento da célula unitária. Os possíveis grupos pontuais para a fase IV, pela análise anterior, comportam apenas duas moléculas por sítio. Assim, deveria existir quatro sítios não equivalentes para comportar o dobramento que exigiria oito moléculas

por célula unitária. No entanto, quatro sítios não equivalentes implicaria na observação de quatro modos do tipo $\nu_1(SO_4)$ com frequências distintas, o que não é observado nos espectros da Fig.6.8 para esta fase. Assim, descarta-se a possibilidade de dobramento de célula unitária.

6.3.1 Distribuição dos modos do LASS1% no grupo fator C_2 .

Concluiu-se pelas análises feitas na difratometria de pó e pela análise feita na seção anterior, que a terceira transição do LASS leva a estrutura do grupo espacial C_{2h}^5 para um dos grupo $C_2^{1,2}$ ou C_s^1 . Agora será feita a distribuição dos 132 modos vibracionais do LASS nas representações irreduzíveis do grupo fator C_2 , que servirá de apoio para a análise e compreensão dos espectros Raman que serão apresentados na próxima seção.

Utilizando novamente a ref.[19], pode-se ver pela Tabela 3A que o grupo espacial C_2^2 permite apenas duas moléculas por célula unitária. Assim será proposto sítios C_1 e C_1^* , não equivalentes, de modo a resultar em quatro moléculas por célula unitária. A partir deste dado, vê-se na Tabela 3B que os 6 modos translacionais de dois íons de mesma espécie contidos em sítios de simetria C_1 , são distribuídos igualmente entre as duas representações do grupo fator C_2 . Como existem quatro íons de mesma espécie distribuídos em dois sítios C_1 não equivalentes, então resultaria em:

$$\Gamma_{trans} = 6A + 6B.$$

No entanto, deve-se lembrar que existem três diferentes tipos de íons por célula unitária. Assim deve-se multiplicar o resultado obtido anteriormente por três, de modo a resultar em 36 modos translacionais distribuídos igualmente entre as duas represen-

tações irreduzíveis do grupo C_2 , estando 18 modos translacionais em cada sítio. O próximo passo é subtrair um modo acústico pertencente à representação A e dois modos acústicos pertencentes a representação B, que não são Raman ativos. Esta análise resulta na seguinte distribuição de modos translacionais e acústicos:

$$\Gamma_{trans} = 17A + 16B$$

$$\Gamma_{acúst} = A + 2B$$

Para os modos libracionais, vê-se na Tabela 5C da ref.[19] que os doze modos pertencentes aos quatro tetraedros de mesmo tipo na célula unitária são distribuídos igualmente entre as duas representações do grupo C_2 . Como são dois tipos de tetraedros por célula unitária, então resulta em 24 modos libracionais distribuídos igualmente entre as representações irreduzíveis do grupo C_2 conforme segue:

$$\Gamma_{lib} = 12A + 12B \quad (6.1)$$

Os modos internos dos grupos poliatômicos são distribuídos conforme a correlação do grupo T_d em sítio de simetria C_1 em grupo espacial C_2 . Esta correlação é mostrada na Tabela 6.3.

Assim, cada par de tetraedros de mesma espécie, ocupando sítios de simetria C_1 , distribui seus 18 modos internos igualmente entre as duas representações do grupo C_2 , passando pela representação A do sítio C_1 . Como são dois sítios não equivalentes, devem existir 18 modos por representação. Assim, cada representação do grupo C_2 recebe a seguinte distribuição de modos do grupo T_d , passando pela representação A do grupo C_1 : dois modos *symmetric stretching* do tipo ν_1 vindos da representação A_1 do grupo T_d ; quatro *bendings* do tipo ν_2 vindos da representação bidimensional E do grupo

Tabela 6.2. Tabela de caracter do grupo fator C_2 .

C_2	E	C_2^z	Regras de seleção	
A	1	1	T_z, R_z	$\alpha_{xx}^z, \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z, \alpha_{xy}^z$
B	1	-1	$T_x, T_y; R_x, R_y$	$\alpha_{xz}^x, \alpha_{yz}^x, \alpha_{xz}^y, \alpha_{yz}^y$

Tabela 6.3. Tabela de correlação do grupo T_d em sítio C_1 em simetria C_2 .

$4.T_d$	C_1	C_2^z	N.M
$A_1(\nu_1)$		A ($2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4, 6R, 6T$)	30
A_2		B ($2\nu_1, 4\nu_2, 6\nu_3, 6\nu_4, 6R, 6T$)	30
$E(\nu_2)$			
$F_1(R)$			
$F_2(\nu_3, \nu_4, T)$			

T_d ; seis *stretchings* do tipo ν_3 e seis *bendings* do tipo ν_4 vindos da representação F_1 do grupo T_d . Para os quatro tetraedros de mesma espécie contidos na célula unitária (dois em cada sítio C_1 não equivalentes) deve resultar na seguinte distribuição de modos :

$$\Gamma_{int} = 18A(\nu_1, \nu_1^*, \nu_2, \nu_2^*, 3\nu_3, 3\nu_3^*, 3\nu_4 \text{ e } 3\nu_4^*) + 18B(\nu_1, \nu_1^*, \nu_2, \nu_2^*, 3\nu_3, 3\nu_3^*, 3\nu_4 \text{ e } 3\nu_4^*)$$

Como são duas espécies de tetraedros por célula (NH_4 e SO_4), o resultado anterior deve ser multiplicado por dois. A distribuição total dos 132 modos do LASS1% fica então:

$$\Gamma_{trans} = 17A + 16B$$

$$\Gamma_{acúst} = A + 2B$$

$$\Gamma_{lib} = 12A(6NH_4 \text{ e } 6SO_4) + 12B(6NH_4 \text{ e } 6SO_4)$$

$$\Gamma_{SO_4}^{int} = 18A(\nu_1, \nu_1^*, \nu_2, \nu_2^*, 3\nu_3, 3\nu_3^*, 3\nu_4 \text{ e } 3\nu_4^*) + 18B(\nu_1, \nu_1^*, \nu_2, \nu_2^*, 3\nu_3, 3\nu_3^*, 3\nu_4 \text{ e } 3\nu_4^*)$$

$$\Gamma_{NH_4}^{int} = 18A(\nu_1, \nu_1^*, \nu_2, \nu_2^*, 3\nu_3, 3\nu_3^*, 3\nu_4 \text{ e } 3\nu_4^*) + 18B(\nu_1, \nu_1^*, \nu_2, \nu_2^*, 3\nu_3, 3\nu_3^*, 3\nu_4 \text{ e } 3\nu_4^*).$$

6.3.2 Análise dos espectros Raman.

As medidas de micro Raman durante a transição III-IV foram tomadas em *backscattering* nas mesmas geometrias de espalhamento descritas no capítulo anterior e sob as mesmas condições experimentais. No entanto, como o LASS1% transita para uma estrutura com simetria pontual C_2 , que é um subgrupo do grupo C_{2h} , então as geometrias de espalhamento correspondem a novas representações irreduzíveis, a saber as representações do grupo C_2 . Na tabela seguinte são mostradas as geometrias utilizadas nas medidas Raman, com as suas respectivas representações irreduzíveis para o grupo C_2 , além das componentes do tensor Raman segundo notação de Porto[19].

Geometria	Representação irreduzível	Componentes do tensor Raman
$z(yy)\bar{x}$	A	b^2
$x(yz)\bar{x}$	B	f^2
$x(zz)\bar{x}$	A	c^2
$z(xx)\bar{z}$	A	a^2
$z(yx)\bar{z}$	A	d^2
$z(yy)\bar{z}$	A	b^2

Na transição III-IV, as maiores modificações observadas nos espectros Raman são vistas na representação A equivalente à componente α_{zz} do tensor Raman. Na região dos modos externos da geometria $x(zz)x$ (Fig. 6.5) pode-se ver o surgimento de um modo com frequência de 69 cm^{-1} . Este modo surge em temperaturas próximas de 240K, mostram de forma evidente a quebra da simetria translacional da estrutura cristalina dando origem a uma nova simetria translacional o que só pode ser explicado por uma transição de fase nesta temperatura. Outras evidências desta transição são vistas na regiões dos modos $\nu_4(SO_4)$, $\nu_1(SO_4)$ e $\nu_3(SO_4)$. Na figura 6.6, é mostrada a região dos modos $\nu_4(SO_4)$ e $\nu_3(SO_4)$. Nesta figura é visto o *splitting* de modos do tipo $\nu_4(SO_4)$ com frequência

de 634 cm^{-1} , dando origem a dois novos modos com frequências de 631 e 636 cm^{-1} . Ainda na Fig.6.6, é visto o surgimento gradual de um modo do tipo $\nu_3(SO_4)$, que começa a surgir como um *side band* a partir da temperatura de 270 K estando perfeitamente definido à temperatura de 240 K com uma frequência de 1097 cm^{-1} . Estes resultados indicam que a polarização do LASS1% sofre grandes modificações ao longo do eixo z , mostrando que a dinâmica desta transição tem natureza diferente da transição II-III, que mantém invariantes os espectros pertencentes à componente α_{zz} do tensor Raman. Na geometria $z(yx)z$ (Fig.6.7), também é observado o surgimento de um modo do tipo

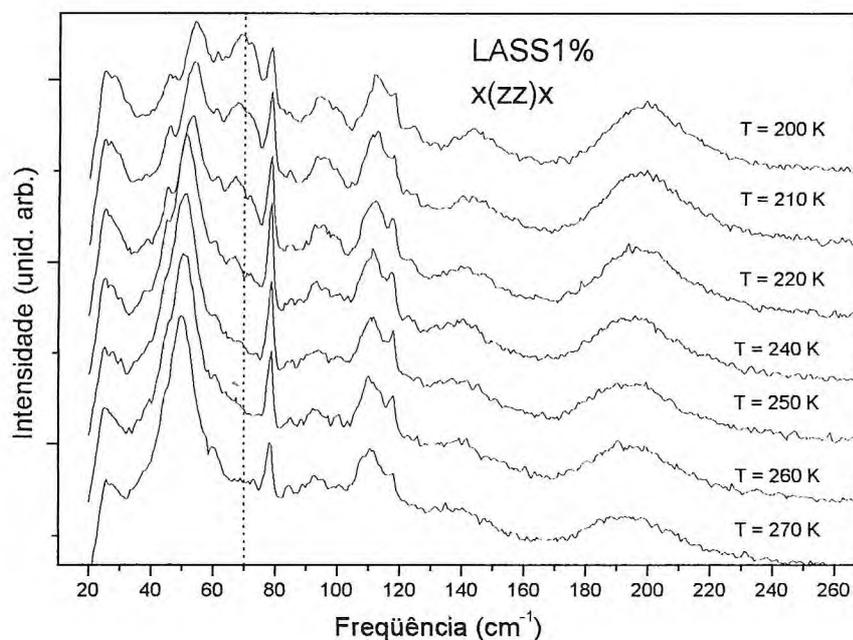


Figura 6.5- Evolução das bandas Raman do LASS1% com a temperatura para a geometria de espalhamento $x(zz)x$ na região dos modos externos do íons da rede.

$\nu_4(SO_4)$ em 623 cm^{-1} e um *side band* próximo à 631 cm^{-1} que se torna uma banda bem

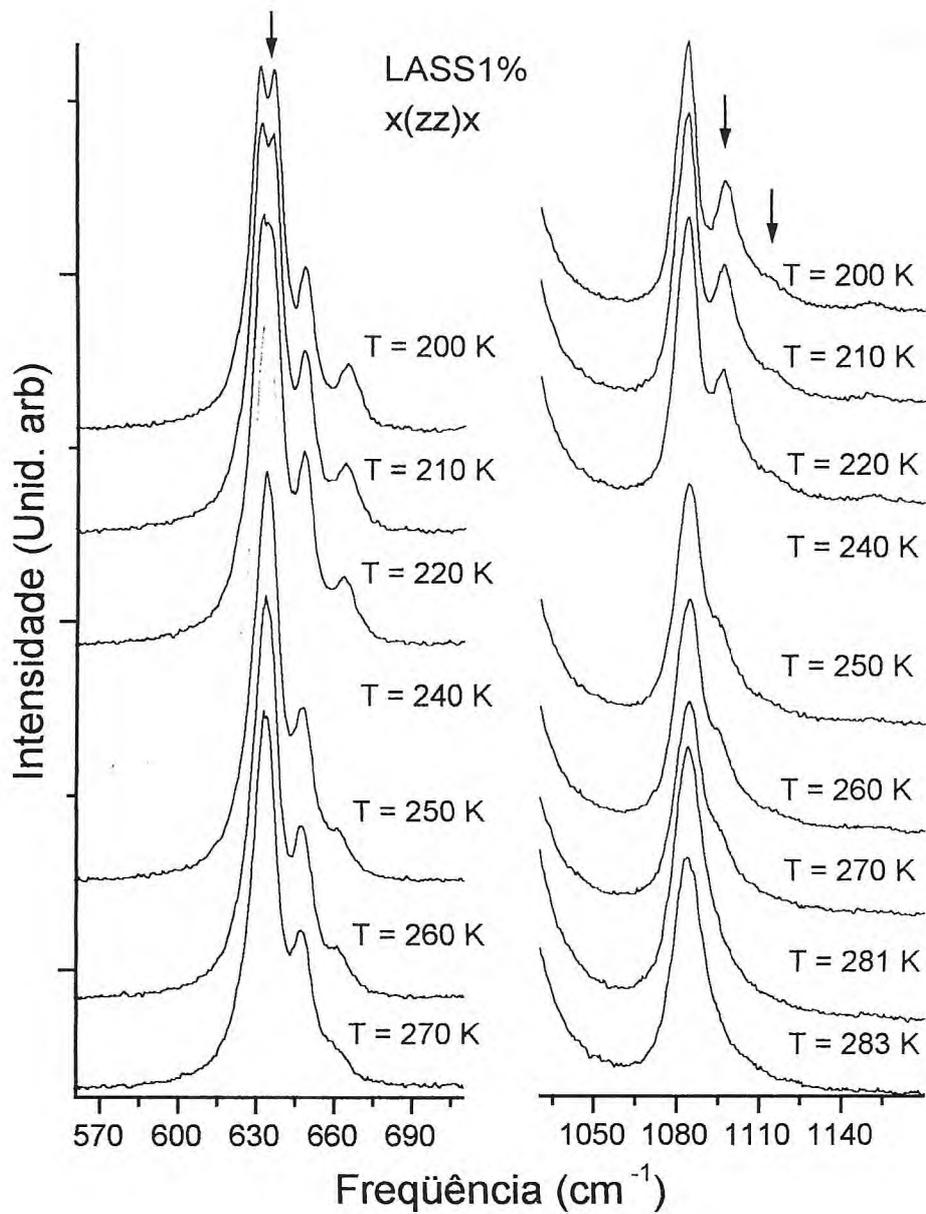


Figura 6.6- Evolução das bandas Raman do LASS1% com a temperatura para a geometria de espalhamento x(zz)x na região de frequência dos modos ν_4 e ν_3 do SO_4 .

definida para temperaturas inferiores a 200 K. Nesta região de frequência, é observado o surgimento de algumas bandas com frequências que não foram relatadas na literatura.

Na Fig. 6.8, pode-se ver a evolução, com a temperatura, de um modo do tipo $\nu_1(SO_4)$ com frequência em torno de $1008,7 \text{ cm}^{-1}$. Este modo se desdobra, dando origem a um *side band* que já pode ser visto a partir da temperatura de 240 cm^{-1} . No estudo da largura de linha destes modos, mostrado no capítulo 7, pode-se observar uma descontinuidade na evolução do modo menos intenso, próximo à temperatura de 250 K. A análise dos espectros, foi feita com a ajuda do programa *Microcal Origin*, versão 5.0, onde acompanha-se o comportamento do modo $\nu_1(SO_4)$ desde a temperatura ambiente, simulando este pico pela soma de duas gaussianas. O motivo disto, foi o de observar a temperatura onde o modo começa a se dividir, caracterizando sítios distintos para os íons sulfatos. O motivo da proposta de sítios não equivalentes foi discutido durante a distribuição dos modos de vibração. O resultado obtido concorda com o trabalho de Mendes Martins[11] que propõe uma transição, no LAS, em 256 K.

Também foi feito um estudo da intensidade integrada da banda associada ao modo *symmetric stretching* $\nu_1(SO_4)$ mais intenso da representação $x(yy)x$, localizado em $1008,6 \text{ cm}^{-1}$. Observa-se que esta banda apresenta variações significativas em sua intensidade integrada exatamente nas regiões de temperatura onde existe a transição III-IV (ver Fig.6.9). A área sobre a curva no espectro Raman deve manter-se aproximadamente constante, exceto nas transições onde a nova configuração das paredes de domínios altera a intensidade integrada de espalhamento. Foi observada uma mudança

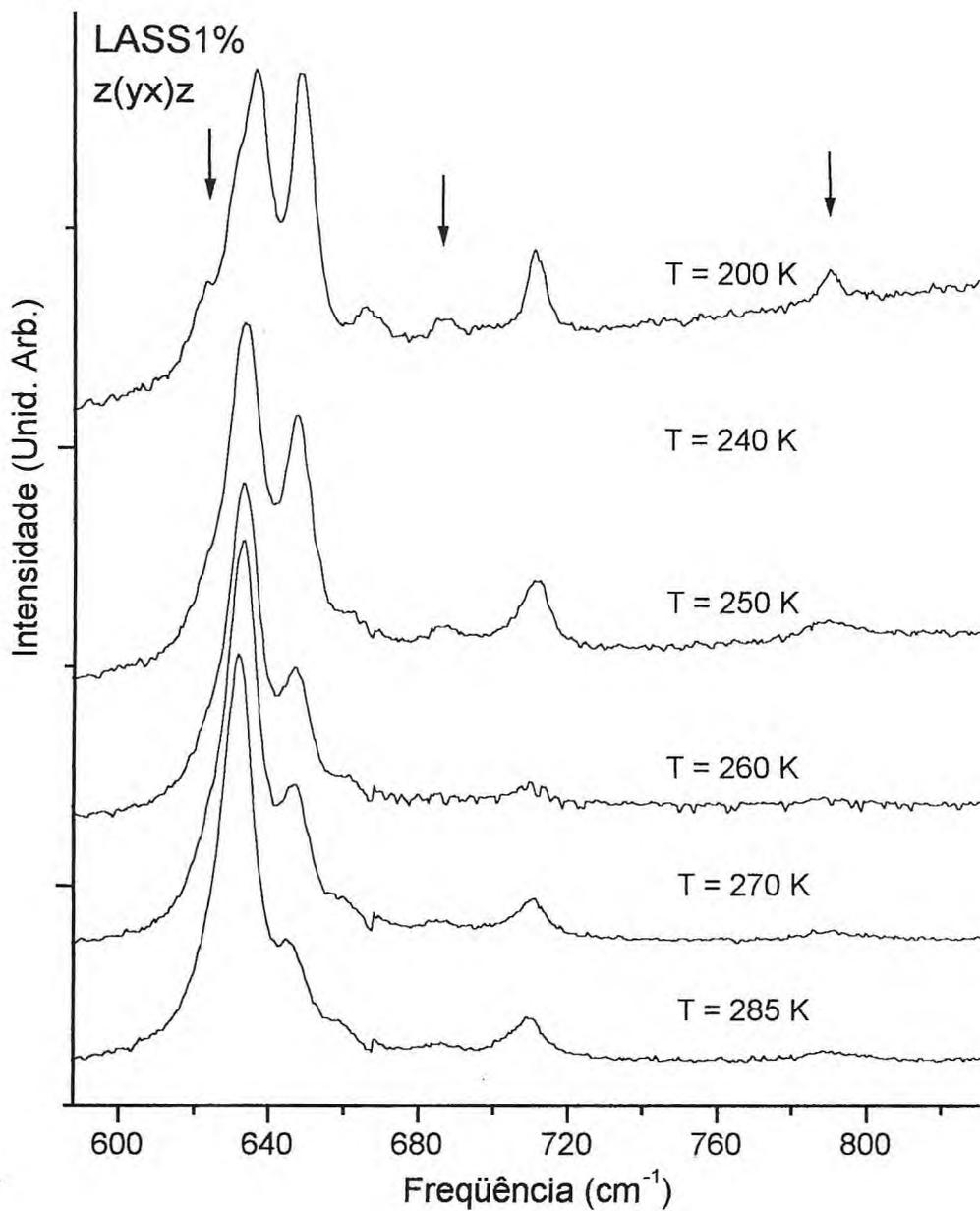


Figura 6.7- Evolução das bandas Raman do LASS1% com a temperatura para a geometria de espalhamento z(yx)z na região de frequência dos modos ν_2 do NH_4^+ .

de comportamento na intensidade integrada próximo de 250 K onde acredita-se estar a transição III-IV do LASS1%.

Todos os modos do LASS1% encontrados nas geometrias de espalhamento tiradas por backscattering ao longo dos eixos x e z são mostradas na Tabela 6.4.

Conclui-se então dos trabalhos de constante dielétrica, difratometria de raio-X e espectroscopia Raman que a transição III-IV tem características de uma transição de segunda ordem que leva a estrutura cristalina para uma simetria $C_2^{1,2}$. Este resultado concorda com os trabalhos de Mendes Martins [11], que propõe grupo fator C_2 para a fase encontrada abaixo de 256 K no LAS.

Tabela 6.4. Relação de todos os modos encontrados durante a fase IV do LASS1% com geometrias de espalhamento tiradas por *backscattering* ao longo dos eixos x e z.

Atribuições	No pó	$z(yy)\bar{z}$	$z(yx)\bar{z}$	$z(xx)\bar{z}$	$x(yy)\bar{x}$	$x(yz)\bar{x}$	$x(zz)\bar{x}$ ok
$T(SO_4, NH_4)$	50	46 52	44 51 73 97	45 72 92 134 147	45 51	42 67 74 94	54 70 94
$R(SO_4)$	128 183	130 147	124 131 148	134 147	131 144	120 150 170	112 143 197
$R(NH_4)$	204 262 369	200	201	202	203	204	
l.i-O	387 414	368 404	366 400		367 399	363	
$\nu_2(SO_4)$	472	440 465 481	440 460 481	422 440 458 481	440 461 481	461 479	423 460 483
$\nu_4(SO_4)$	630 642	622 636 649	623 636 648	622 632 649	621 631 648 665	623 632 640 648 665 710	631 637 648 665
$\nu_1(SO_4)$	1012	1008,8 1016	1008,7 1016	1008,7 1016	1008,6	1008,6 1015	1008,5
$\nu_3(SO_4)$	1082 1095 1104 1141 1162 1186	1085 1097 1114 1149 1203	1084 1096 1112 1150 1202	1084 1097 1113 1151 1202	1084 1097 1113 1148 1201	1084 1106 1150 1176 1203	1083 1098 1109 1151 1176 1205
$\nu_4(NH_4)$	1406 1429	1414 1444	1413 1444	1416 1443	1413 1479	1413 1450	1413
$\nu_2(NH_4)$	1670	1685	1686	1687	1691	1689	1694

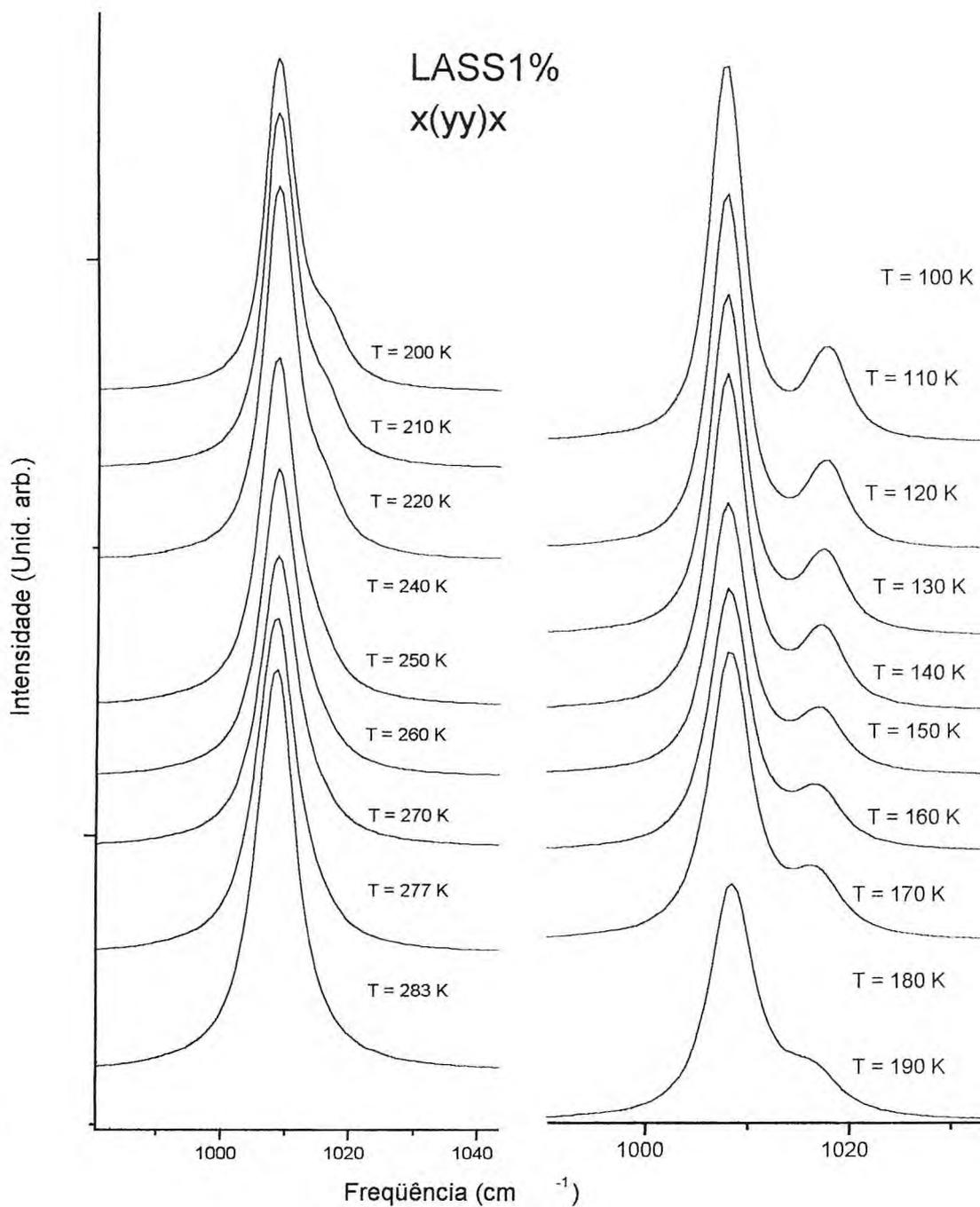


Figura 6.8- Evolução das bandas Raman do LASS1% com a temperatura para a geometria de espalhamento x(yy)x na região de frequência dos modos ν_1 do SO_4 .

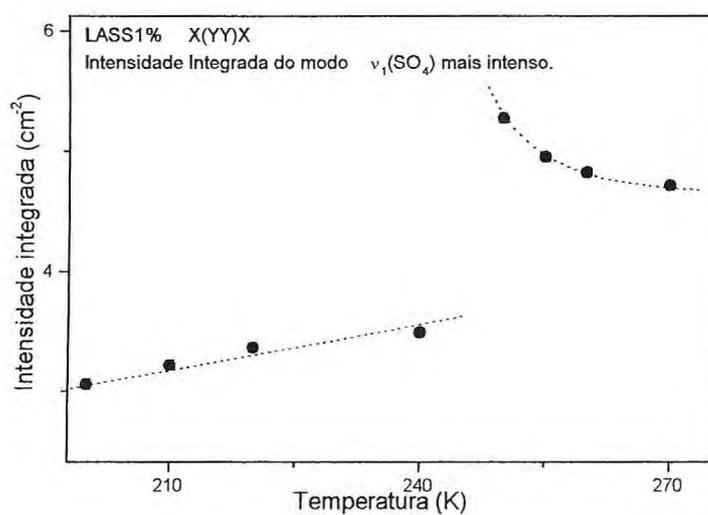


Figura 6.9- Intensidade integrada do modo $\nu_1(\text{SO}_4)$ mais intenso na geometria $x(yy)\bar{x}$ na região de temperatura da transição III-IV.

Capítulo 7

Novas fases do LASS.

"A única autoridade reconhecida como árbitro decisivo da validade de uma teoria é a verificação experimental de suas conseqüências. "(H.M.Nutssenzveig)

Até agora foi estudado o comportamento de fases do LASS1% já conhecidas pelo estudo anteriormente realizado no LAS. De agora em diante serão apresentados resultados inéditos sobre a seqüência de transições de fases apresentada pelo LASS abaixo da transição a 241 K. A importância deste capítulo reside no fato do mesmo conter informações totalmente novas a respeito de um material amplamente estudado, como é o caso do LiNH_4SO_4 .

Foi visto que próximo à temperatura de 250 K o LASS1%, que não apresenta muitas modificações em relação ao LAS, sofre uma transição de fase do grupo C_{2h} para um dos grupos C_2^2 ou C_s . A partir daí a única transição de fase estudada por espectroscopia Raman ocorre em $T = 28 \text{ K}$ [11], [32], onde o LAS passaria a possuir uma simetria C_s^4 .

Neste capítulo serão mostradas pela primeira vez duas novas transições de fase que ocorrem no LASS1% nas temperaturas de 181 e 114 K. Será mostrado também que as temperaturas em que estas transições ocorrem são alteradas significativamente pelo aumento da concentração de Na . O estudo destas transições foi motivado pelas fortes mudanças observadas durante as medidas dos espectros Raman do LASS1% na região

de temperatura próxima de 180 K durante a investigação da ação do íon Na^+ na estrutura do LAS.

Inicialmente serão analisados os resultados de constante dielétrica em função da temperatura e, em seguida, serão mostrados os resultados de difratometria de pó e espectroscopia Raman, nesta ordem de apresentação.

7.1 Estudo da constante dielétrica nas novas transições.

7.1.1 LASS1%: medidas ao longo do eixo *a*.

Como visto nas seções anteriores, a nossa preocupação foi de analisar o comportamento da constante dielétrica ao longo dos eixos *a* e *c*, por serem estes os eixos de maior resposta desta grandeza nas demais transições[11], [7].

Os indícios de possíveis transições de fase em regiões de temperaturas próximas de 180 K apontados por nossos trabalhos de espectroscopia Raman e raio-X, foram a maior motivação de se fazer um estudo da constante dielétrica do LASS com o objetivo de mostrar, com maior clareza, as novas transições de fase propostas neste trabalho.

Nossas medidas foram feitas para vários valores de frequência do campo aplicado e numa velocidade de abaixamento de temperatura de $2^\circ/\text{min}$. As modificações na constante dielétrica são atribuídas a uma nova acomodação de cargas na estrutura cristalina. Esta acomodação de cargas pode ser proveniente não só de transições de fase na estrutura cristalina, mas também de fatores relacionados a movimento de paredes de domínios.

Por este e outros motivos, o estudo isolado da constante dielétrica não pode fornecer uma posição definitiva quanto às modificações estruturais em um material. O que nos leva a propor novas transições a partir das modificações ocorridas nos gráficos da constante dielétrica e da condutividade variando com a temperatura é o apoio de técnicas poderosas neste tipo de observação como são os casos da espectroscopia Raman e da difração de raio-X.

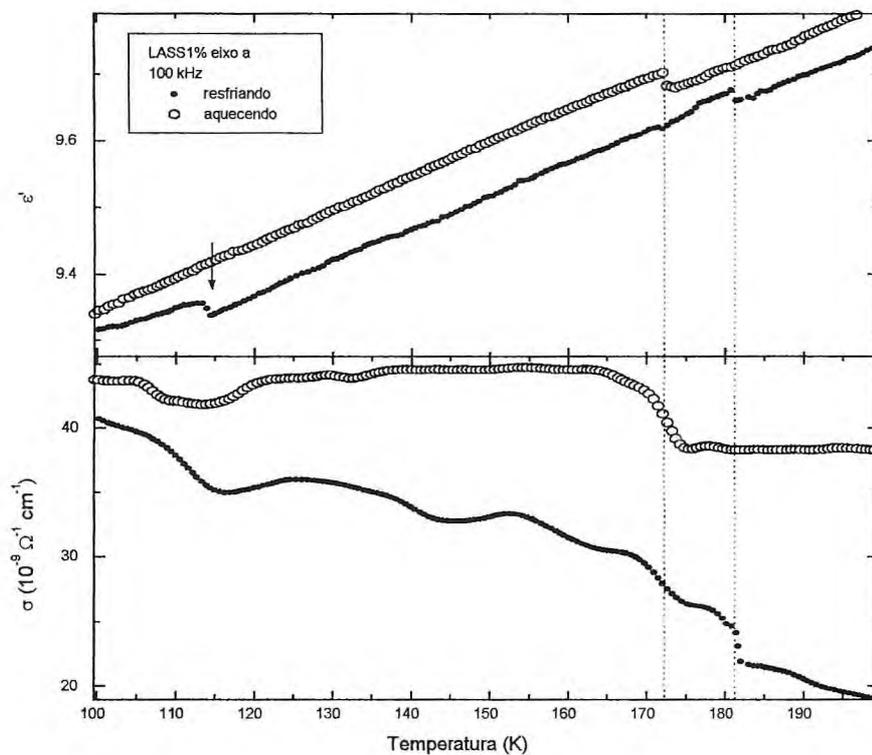


Figura 7.1- Gráficos da constante dielétrica e da condutividade iônica do LASS1% ao longo do eixo *a* variando com a temperatura para uma frequência de ressonância de 100 kHz.

Na Fig.7.1 são vistos os gráficos da constante dielétrica (ϵ) e da condutividade iônica (σ) do LASS1% ao longo do eixo *a* em função da temperatura. A região mostrada compreende o intervalo de temperatura entre 100 e 200 K. Pode-se ver claramente uma

descontinuidade destas grandezas nas temperatura de 181 K e 115 K no resfriamento e 170 K no aquecimento. Estes resultados são atribuídos a duas novas transições de fase existentes no LASS1%. De agora em diante estas novas transições serão citadas como transição IV-V, referente à transição de mais alta energia ($T = 181 K$) e transição V-VI, referente à transição de mais baixa energia ($T = 115 K$).

Dois fatos nos chamam a atenção nestes resultados. O primeiro é a observação de uma maior temperatura de ativação da transição IV-V no resfriamento (181 K) em relação à temperatura de ativação no aquecimento para a mesma transição (170 K). Este comportamento anômalo da constante dielétrica, que será chamado de anti-histerese, também foi observado no material com 20% de sódio e não se trata de um resultado isolado. No CsLiSO_4 (CLS) sob regime de pressão[33], também foi observado um comportamento semelhante. Na transição que ocorre a 0,1 kbar a 195.5 K, a constante dielétrica deste material apresenta um comportamento semelhante ao encontrado no LASS1% e LASS20%, conforme pode ser visto na Fig.7.2. Este resultado não é

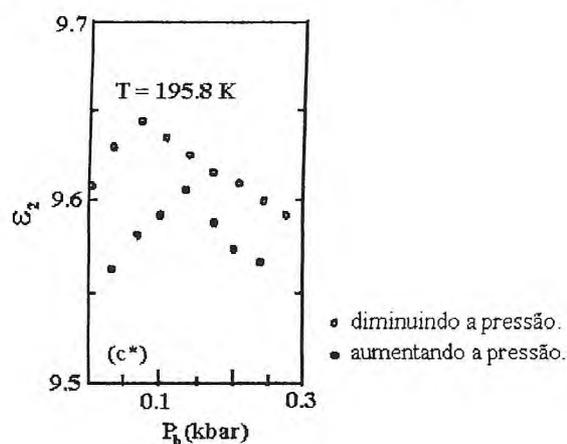


Figura 7.2- Curva da constante dielétrica do CLS versus a pressão hidrostática, segundo a Ref.[33].

comum, uma vez que a estrutura, em geral, irá resistir a qualquer transição por estar acomodada em um de seus vales de menor potencial. A temperatura de transição para tirar o material de um destes estados de mínima energia, em geral, sofre um incremento no sentido em que se caminha no diagrama de fases do material. Assim, no abaixamento seria necessário uma menor energia de ativação para a transição e no aquecimento de uma maior energia de ativação. No entanto, no LASS, assim como no CLS sob determinadas condições, é observado exatamente o contrário. Na verdade neste trabalho ainda não é apresentada uma explicação para este comportamento, mas o fato é que o mesmo comportamento é observado tanto no material acrescido com 1% de *Na* como no material com 20%. Apesar disso, ainda pode-se tentar entender este resultado por algum tipo de memória térmica. Por esta hipótese, considera-se a possibilidade destes materiais possuírem algum tipo de memória térmica que faça com que eles não definam com clareza os ciclos de transição a menos que os limites das temperaturas de aquecimento e resfriamento passem por todas as transições do material fazendo com que o ciclo seja completo [34]. Assim, é sugerido para trabalhos futuros o abaixamento da temperatura até passar pela transição de 28 K [11], para se fazer uma análise mais completa das novas transições encontradas aqui.

Outra observação que pode ser feita ao analisar os gráficos da constante dielétrica e condutividade iônica do LASS1% ao longo do eixo *a* é que a transição V-VI só é observada com clareza no resfriamento, enquanto que no aquecimento esta transição só é observada no gráfico da condutividade. Isto pode ser explicado pela resolução do equipamento utilizado que já trabalhava no limite de sua capacidade de aquisição.

Além do que a velocidade de aquisição foi relativamente grande ($2^\circ/\text{min.}$), o que pode ter impossibilitado a relaxação necessária da estrutura para a observação da reversibilidade. Vale dizer que os trabalhos de difratometria de pó no LASS20% mostraram esta transição com clareza tanto no resfriamento quanto no aquecimento. Nesta técnica, as medidas foram feitas com um longo período de relaxação.

7.1.2 A constante dielétrica do LASS20% ao longo dos eixos *a* e *c*.

A amostra com a concentração nominal de 20% de *Na* foi analisada ao longo dos eixos *a* e *c* usando-se várias frequências de ressonância. Na Fig. 7.3, é mostrado o gráfico da condutividade e da constante dielétrica ao longo do eixo *a* no intervalo de temperatura compreendido entre 100 e 220 K para a frequência de 100 kHz.

Na curva da condutividade pela temperatura pode-se ver claramente modificações em torno de 208 K e 133 K no resfriamento e em 188 K no aquecimento. Deste modo, vê-se que as transições IV-V e V-VI continuam existindo no LASS20%, porém sofrem grandes modificações nas temperaturas de transição. O mecanismo que rege a variação na temperatura de ativação em função da concentração ainda não está muito claro para nós. Nota-se que o aumento da concentração do dopante (Na^+) diminui a temperatura onde ocorrem as transições de maior ($T > 230 \text{ K}$) energia e aumenta a temperatura de ativação das transições de baixa energia ($T < 230 \text{ K}$).

Acredita-se que o aumento na temperatura de ativação das transições encontradas abaixo de 230 K se dá pelo aumento das forças de ligações iônicas devido a diminuição, em média, das distâncias interatômicas (diminuição no volume da da célula unitária)

pela entrada do íon Na^+ . Este fenômeno estaria conjugado à diminuição de temperatura de modo a cancelar, em baixas temperaturas, a liberação dos SO_4^{-2} ocasionada pela diminuição das pontes de hidrogênio⁸. Para comprovar esta hipótese sugere-se um estudo detalhado das constantes elásticas do LASS para diferentes concentrações, assim como do seu volume de célula como função da temperatura. Pode-se verificar adicionalmente que a anti-histerese apresentada pelo material acrescido com 1% de Na na transição IV-V também é observada no LASS20% ao longo do eixo a .

Ainda ao longo do eixo a a transição V-VI é claramente vista no gráfico da condutividade no regime de abaixamento de temperatura. Entretanto, no aquecimento, não é observada nenhuma modificação nestes gráficos. Este resultado também é explicado pela deficiência na resolução do equipamento, que já trabalhava no seu limite de resolução para este tipo de medida. Na curva da condutividade iônica em função da temperatura ao longo do eixo a também pode-se observar alguma anomalia próximo à temperatura de 150 K (Fig. 7.3). Acredita-se que não se trata da reversão da transição V-VI pois esta se mostra muito bem definida em nossos trabalhos de difratometria a temperaturas inferiores a 140 K. Este comportamento isolado poderia ser desprezado se não fosse pelas modificações significativas encontradas nos espectros de difratometria de pó deste material em torno de 160 K. No entanto, é importante ressaltar que ainda não existem evidências suficientemente fortes para propor uma nova transição de fase nesta região de temperatura. Mas o fato é que o aumento da concentração de íons Na^+ intensificou as mudanças observadas nesta região de temperatura.

⁸Esta hipótese é bastante razoável se for levado em conta que o material com sódio deve ser mais compressível que o puro uma vez que existe mais espaço nas cavidades hexagonais da estrutura *hcp* deixado para substituição do NH_4 . Esses espaços aumentariam a compressibilidade do material deixando seu volume mais sensível à variações de temperatura.

Na transição IV-V, a curva da constante dielétrica não apresentou nenhuma modificação apreciável ao longo do eixo *c*. No entanto, no gráfico da condutividade em função da temperatura ao longo do eixo *c* (Fig.7.4), também é observada a anti-histerese apresentada pelo material durante esta transição. Na transição V-VI, a constante dielétrica e a condutividade do LASS20% não apresentaram nenhuma resposta ao sinal de excitação ao longo do eixo *c*.

7.2 Difratometria de pó.

Uma questão que poderia ser levantada quanto aos resultados apresentados na seção anterior é se as duas transições propostas no intervalo de temperatura entre 100 e 210 K não poderiam corresponder a uma única transição com um intervalo de histerese suficientemente grande, ou ainda se a transição V-VI, no aquecimento, não ocorreria a uma temperatura menor que 100 K. No primeiro caso a transição IV-V no aquecimento seria consequência da reversibilidade da transição V-VI, porém com uma histerese térmica de 50K. Estas questões são respondidas pelos trabalhos de difratometria de pó apresentados nesta seção.

Motivados pelas suspeitas de novas transições de fase a partir dos espectros Raman, foram realizadas medidas de raio-X, para diferentes concentrações de *Na*, a temperaturas inferiores a 210 K num intervalo angular de $12^\circ < 2\theta < 43^\circ$. Também foi feito um acompanhamento, com a temperatura, de alguns picos de difração que apresentavam maior resposta à variação de temperatura nestas transições.

7.2.1 Difratometria do LASS.

Como complemento dos estudos sobre o LASS, foi feita a análise por difratometria de pó para a concentração de 20% de Na^+ e para o LAS puro. Nosso objetivo era o de investigar uma anomalia encontrada no LASS1% entre as transições IV e V, na esperança de que o aumento do dopante ajudasse a intensificar ou mesmo inibir por completo este comportamento encontrado no LASS1%. A investigação foi feita para temperaturas menores que 200 K. Inicialmente serão mostrados nossos resultados para o LASS20%.

Na Fig.7.5, são mostradas duas das reflexões estudadas nesta bateria de medidas de difratometria do LASS20% para vários valores da temperatura tanto no aquecimento como no resfriamento.

A transição IV-V, mostrada pela constante dielétrica e condutividade iônica a temperaturas superiores a 200 K no resfriamento, não é mostrada no intervalo de temperatura estudado nesta seção. No entanto, o comportamento anômalo da condutividade iônica a temperaturas próximas de 160 K também foi observado em nossos trabalhos de difratometria. Este mesmo comportamento foi observado em alguns picos de difração, como pode ser visto na Fig.7.5 para duas das reflexões estudadas. Qualquer que seja a origem desta anomalia, pode-se ver pela figura citada que é um comportamento reversível. Na Fig.7.5, é visto o comportamento da intensidade integrada com a temperatura, dos picos de difração da Fig.7.6.

Pode-se ver claramente uma modificação no comportamento da intensidade integrada dos referidos picos no intervalo de temperatura compreendido entre 160 e 170 K. Isto pode ser explicado por movimento dos respectivos planos relacionados aos picos de

difração. Este comportamento não foi observado em nossos trabalhos de difratometria feitos no LAS. No entanto, em nossos trabalhos de espectroscopia Raman, foi observada uma certa instabilidade nesta região de temperatura no LASS1% e também observou-se uma anomalia no gráfico da condutividade iônica deste material para esta região de temperatura. Acredita-se que o aumento da de Na^1 intensificou estas alterações de comportamento do LASS em relação ao LAS nesta região de temperatura. Não foi encontrado nenhum surgimento de bandas nos espectros Raman ou picos de difração de raio-X que justifiquem uma transição de fases nesta região de temperatura. No entanto sugere-se estudos futuros que esclareçam este comportamento.

Outra observação que deixa clara a diferença de comportamento entre o LASS20% e o LAS, é o surgimento de um pico de difração, durante a transição V-VI, resultante da separação de uma linha localizada próximo de $2\theta = 22^\circ$ (Fig.7.5c e Fig.7.5d). O surgimento deste plano entre as temperaturas de 130 e 150 K é atribuído a uma nova transição de fase sofrida pelo LASS20% também observada em nossos trabalhos de constante dielétrica e espectroscopia Raman. Este resultado é coerente com a anomalia apresentada pela constante dielétrica à temperatura de 133 K, confirmando assim a transição V-VI. No aquecimento observa-se que esta transição é reversível encontrando-se num intervalo entre 128 e 140K. Isto também pode ser visto pela intensidade integrada de um pico de difração localizado em $2\theta = 22^\circ$ (Fig.7.6b).

Para o LAS puro, fez -se uma análise a partir de espectros tirados a temperaturas inferiores a 210 K. Foi utilizada radiação de cobre e passo de 0,02 ctg/s em modo *step*.

Com estas medidas pôde-se observar quais os picos de difração que mais apresentaram mudanças com a temperatura.

Na Fig.7.7 é observada a evolução de dois picos de difração do LAS (localizados em $2\theta = 13,7$ e $21,6^\circ$). Pode-se ver que o *jump* sofrido pelos picos de difração do LASS20% a temperaturas próximas de 160 K não é observado no LAS. Também não foi observado o surgimento do pico de difração próximo de $2\theta = 21,6^\circ$ como observado no LASS20%. Com este resultado pode-se ver que a entrada de Na⁺ implica em mudanças no comportamento do LASS para baixas temperaturas. Fez-se também um estudo da intensidade integrada destes picos de difração, no LAS, em função da temperatura sem encontrar, contudo, indícios da transição V-VI existente nos materiais com sódio.

O estudo da intensidade integrada apresenta resultados interessantes na região de temperatura da transição IV-V. Na Fig.7.8 observa-se que a intensidade integrada dos picos de difração do LAS com localizações próximas de $2\theta = 14, 20$ e 22° apresentam descontinuidade em temperaturas próximas de 190 K. Acredita-se que a transição IV-V também possa estar presente no LAS. No entanto é necessário um estudo mais detalhado deste material para confirmar a existência desta transição no LAS.

Na Fig.7.9 é mostrado o padrão de difração do LASS1% para as temperaturas de 178 e 200 K onde LASS1% encontra-se em diferentes fases. Através do refinamento com o programa *Fulproff* encontrou-se os seguintes parâmetros de rede para o LASS1%: $a = 5,26 \text{ \AA}$; $b = 9,14 \text{ \AA}$; e $c = 17,44 \text{ \AA}$, que resulta em um volume de $838,45 \text{ \AA}^3$ para a célula unitária. Este resultado foi obtido para a proposta de grupo pontual $C_2 (P2_1)$.

Uma vez que os padrões de difração das fases IV e V possuem os mesmos picos de difração com pequenas diferenças nas posições, toda a análise feita para a fase IV continua sendo válida para a fase V. A transição IV-V deve ser muito sutil de modo a não originar outros planos de espalhamento. Assim, acredita-se que esta transição deva-se a pequenas reorientações dos grupos poliatômicos⁹. Este modelo de transição se enquadra nas transições decorrentes de inclinações relativas dos poliedros de primeira coordenação (*polyhedral tilt phase transition* [35]). Como falado no capítulo 2, neste tipo de transição geralmente há formação de domínios (*twinings*) quando se passa de uma fase de alta simetria para uma fase de mais baixa simetria. Este fato pode estar relacionado com a variação na intensidade de luz espalhada observada na espectroscopia Raman durante a transição IV-V como será visto mais adiante.

7.3 Espectroscopia Raman da nova fase.

7.3.1 LASS1%: Espectros Raman das novas transições.

Os espectros de micro Raman do LASS1%, abaixo de 220 K, foram tomados em várias temperaturas e em todas as geometrias de espalhamento ao longo dos eixos x e z , da mesma forma que nos capítulos anteriores. A série de medidas apresentadas neste capítulo, assim como nos anteriores, foram tomadas no sentido decrescente de temperatura. Os espectros medidos apresentaram diversas modificações à temperaturas

⁹Por esta hipótese o movimento dos tetraedros seria o bastante para modificar o campo cristalino dos íons da rede, dando origem (ou aniquilando) a modos externos da rede, tal qual visto em nossos trabalhos de espectroscopia Raman, Fig. 7.11.

próximas de 185 K e mais abaixo, em torno de 120 K. Inicialmente serão mostrados os resultados encontrados em representações tiradas ao longo do eixo x.

Foi observado na região dos modos externos, na representação $x(yz)\bar{x}$ (Fig.7.10), o surgimento de uma pequena banda em 39 cm^{-1} , que se torna mais evidente a partir da temperatura de 140 K. O surgimento de uma banda, na região dos modos externos, só pode ser explicado por uma mudança na simetria translacional da rede, o que implica em uma transição de fase sofrida pelo LASS1% no intervalo de temperatura estudado. Esta observação concorda com nossos resultados de constante dielétrica e difratometria de pó, conforme já visto. Também nos chamou a atenção um modo surgido em 63 cm^{-1} nesta região de temperatura. A banda associada a este modo já é bem evidente à temperatura de 140 K, embora exista a possibilidade deste modo já existir acima de 200 K. Ainda nesta representação, observou-se o surgimento de, no mínimo, duas bandas *asymmetric stretching* do tipo ν_3 do SO_4 , com frequências de 1099 e 1112 cm^{-1} , como pode ser visto na Fig.7.10. Algumas bandas pouco intensas e que aparecem na Tabela 7.1, como aquela encontrada em 93 cm^{-1} na geometria $x(yz)\bar{x}$, podem ter surgido na transição IV-V (a 185 K) ou podem, ainda, ter surgido durante a transição III-IV (a 239K), sendo insuficientemente intensas para serem notadas.

Na geometria $x(zz)\bar{x}$, observou-se o surgimento de duas bandas, na região dos modos externos, com frequências de 240 e 270 cm^{-1} (Fig.7.11). A banda de 270 cm^{-1} surge a partir de temperaturas inferiores a 200 K, aumentando gradualmente sua intensidade com o abaixamento da temperatura. Foi feito o gráfico da intensidade relativa das bandas associadas a estes modos em função da temperatura, tendo como referência a in-

tensidade de uma banda associada a um modo *asymmetric bending* do tipo $\nu_4(SO_4)$, localizado em 649 cm^{-1} (Fig.7.11). O objetivo disto foi eliminar os efeitos da variação da potência do laser na intensidade dos modos estudados. O surgimento destes modos de forma contínua mostra que esta transição tem um caráter suave possuindo características de uma transição de fase de segunda ordem. Sendo assim, a simetria da estrutura resultante deve ser subgrupo do grupo C_2 . Logo a estrutura da fase V deve possuir simetria espacial $C_2^{1,2}$ dependendo da estrutura da fase anterior. Daí a proposta de grupo C_2 para a fase IV. Se tivesse sido escolhido como proposta o grupo C_s^1 (que seria a segunda e última possibilidade) então a transição IV-V teria que ser reconstrutiva. Isto significa que maiores modificações deveriam ser esperadas em nossos resultados de difratometria e espectroscopia Raman. Neste gráfico, foi observado que na temperatura de 120 K, o modo com frequência de 270 cm^{-1} já começa a sentir os efeitos da transição V-VI, apresentando um comportamento não mais linear com a temperatura. Nesta mesma região de temperatura observou-se o surgimento da banda com frequência de 240 cm^{-1} como pode ser visto na Fig.7.11. O surgimento destas bandas deixa claro a existência das novas transições.

Na Fig.6.7 é visto o surgimento, durante a transição III-IV (a 239 K), de uma nova banda Raman associada ao modo *symmetric stretching* do tipo $\nu_1(SO_4)$, na geometria $x(yy)\bar{x}$, que aparecia da separação de outra banda associada a um modo do tipo $\nu_1(SO_4)$ com frequência de $1008,7\text{ cm}^{-1}$. Será mostrado agora que estas bandas, em especial a banda menos intensa, apresentam respostas para todas as transições abaixo de 250 K. Na Fig.7.12b, é observado o comportamento da largura de linha das bandas $\nu_1(SO_4)$

num intervalo de temperatura que vai de 295 a 53 K. A análise dos espectros foi feita com a ajuda do programa *Microcal Origin*, versão 5.0, onde acompanhou-se o comportamento da banda $\nu_1(SO_4)$ desde a temperatura ambiente, simulando-a pela soma de duas gaussianas. No decorrer da análise observou-se que a banda de menor intensidade se mostrou bastante sensível às outras transições, apresentando descontinuidade no comportamento da largura de linhas durante as novas transições.

No gráfico da Fig.7.12b é visto que a largura de linha da banda mais intensa se mostra indiferente às transições conhecidas e às novas transições. No entanto, a banda menos intensa sofre descontinuidade em torno de 250 K, respondendo a uma transição já conhecida na literatura para o LAS[11], e sofre outra descontinuidade próximo de 200 K, como resposta à transição de 181 K que já se faz sentir a partir de 200 K. A Fig.7.12a, mostra os *fittings* da banda associada ao modo ν_1 menos intenso para várias temperaturas. Nesta figura vê-se que este modo se acomoda em regiões distintas, conforme varia-se a temperatura. Este resultado é explicado pela mudança do campo cristalino "visto" pelos grupos SO_4 a cada transição. Isto faz com que os grupos sulfatos se acomodem em potenciais distintos, alterando a energia de vibração dos *stretchings* $\nu_1(SO_4)$. É importante ressaltar que a variação da intensidade absoluta pode ter origem em fatores experimentais e foi mostrada na Fig.7.12 apenas como complemento de nossa análise. No entanto a largura de linha é influenciada pela anarmonicidade do modo estudado e conseqüentemente deve ser sensível principalmente a modificações na estrutura cristalina.

É visto na Fig.7.12, que de 250 a 190 K, o *stretching* $\nu_1(SO_4)$, com frequência de 1017 cm^{-1} , é bastante largo e pouco intenso, ganhando, a partir de então, um aumento de intensidade e estreitando-se mais, conforme é visto nas curvas tracejadas da Fig.7.12a.

Neste ponto pode-se voltar à discussão sobre o mecanismo que rege a transição IV-V. Foi falado na seção anterior que esta transição deve ser muito sutil de modo a não originar picos de difração, assim, acredita-se que ela resulte de pequenas inclinações relativas dos poliedros de primeira coordenação (*polyhedral tilt phase transition*), em nosso caso tetraedros. Neste tipo de transição geralmente há formação de domínios (*twinnings*) quando se passa de uma fase de alta simetria para uma fase de mais baixa simetria. Este fato pode estar relacionado com a variação na intensidade de luz espalhada e, conseqüentemente, na intensidade integrada, observada na espectroscopia Raman durante a transição IV-V. Um dos exemplos mais claros de *polyhedral tilt phase transition* acontece com o sulfato duplo LiCsSO_4 quando ele é submetido a altas pressões [4].

Voltando à Fig.7.12a, é visto que a banda associada ao modo estudado continua ganhando intensidade até temperaturas próximas de 115 K a partir de onde sofre uma notável perda de intensidade. Daí em diante é visto no gráfico que este modo apresenta um comportamento invariante com a temperatura. Este último resultado é coerente com a proposta de uma nova fase abaixo de 120 K.

Esta análise pode ser complementada pelo estudo da intensidade integrada da banda associada ao modo *symmetric stretching* $\nu_1(SO_4)$ mais intenso da representação $x(yy)\bar{x}$, localizado em 1009 cm^{-1} . Observa-se que esta banda apresenta variações significativas em sua intensidade integrada exatamente nas regiões de temperatura onde existem as

novas transições conforme pode ser visto no gráfico da Fig.7.13. A área sob a curva no espectro Raman deve manter-se aproximadamente constante, exceto nas transições onde a nova configuração das paredes de domínios pode alterar a intensidade integrada de espalhamento [36].

Nos espectros Raman, observa-se também algumas modificações ao longo do eixo z. Na Fig.7.14 são mostrados os espectros Raman da representação $z(yy)\bar{z}$ em duas regiões de frequência num intervalo de temperatura que vai de 210 a 130 K. Nesta figura pode-se ver o surgimento de dois modos *symmetric bending* do tipo $\nu_2(SO_4)$ com frequências de 458 e 475 cm^{-1} , resultantes da transição IV (a 185 K). No espectro da Fig.7.14, pode-se também ver o surgimento de um modo *asymmetric bending* do tipo $\nu_4(SO_4)$ com frequência de 629 cm^{-1} .

Na representação $z(xx)\bar{z}$, observam-se muitas modificações que concordam com as propostas de novas transições em torno de 185 e 120 K. Na região dos modos externos, foi observado o surgimento de um pequeno modo em 29 cm^{-1} que é perfeitamente visível a 100 K. Não está claro se o surgimento deste modo resulta da transição V-VI ou se ele já existe na fase V abaixo de 185K. A intensidade desta banda é pequena demais para se tirar alguma conclusão. Observa-se também o aparecimento de um modo com frequência de 177 cm^{-1} , que já se torna claro à temperatura de 160 K.

Outra evidência da transição IV-V é o aparecimento de um modo com frequência de 209 cm^{-1} que já é perfeitamente visível a 140 K, conforme pode ser visto no espectro da Fig.7.15. Ainda nesta geometria de espalhamento e relacionado à transição IV-V, foi observado o surgimento de um modo *asymmetric bending* do tipo $\nu_4(SO_4)$, com

freqüência de 474 cm^{-1} a 140 K (Fig.7.15). Observa-se também, o surgimento de um *side band* na banda com freqüência de 486 cm^{-1} a 140 K . Este *side band* começa a se formar em 140 K , por isso não está claro qual das novas transições deu origem a ele.

Na Fig.7.16, observa-se o surgimento de uma banda associada ao modo *asymmetric stretching* do tipo $\nu_3(\text{SO}_4)$ com freqüência de 1150 cm^{-1} , entre as temperaturas de 190 e 120 K , resultante da transição IV-V. Esta banda surge da separação da banda observada com freqüência de 1149 cm^{-1} a 200 K . Na Fig.7.16, são apresentados os espectros Raman entre as temperaturas de 200 e 90 K . Observa-se que duas bandas associadas aos modos *symmetric bendings* do tipo $\nu_4(\text{NH}_4)$, localizadas em 1416 e 1444 cm^{-1} a 200 K , dividem-se dando origem a um total de seis bandas com freqüências de 1407 , 1419 , 1441 , 1449 , 1470 e 1489 cm^{-1} a 140 K , sendo que as duas últimas bandas são pouco intensas. Resultante da transição IV-V, observa-se ainda nestes espectros, o surgimento de uma banda associada ao modo *asymmetric bending* do tipo $\nu_2(\text{NH}_4)$ com freqüência de 1700 cm^{-1} que já está totalmente visível a 130 K originado da separação de uma outra banda com freqüência de 1686 cm^{-1} a 200 K . Assim, é visto claramente a existência de uma nova fase no LASS1% abaixo de 185 K .

Na Fig.7.17, é mostrada a região dos modos externos dos íons da rede e das rotações do SO_4 , para a geometria $z(\text{yx})\bar{z}$. Nela, observa-se o surgimento de um novo modo com freqüência de 209 cm^{-1} . Atribui-se o surgimento deste modo à transição IV-V. Nesta região, observa-se também o surgimento de modos com freqüências de 108 e 116 cm^{-1} a 120 K . Esta é uma região onde nota-se uma instabilidade muito grande, talvez como conseqüência de uma coexistência de fases. Por conta disso, não pode-se dizer, com

certeza, se o surgimento destes dois últimos modos citados está relacionado à transição IV-V ou à transição V-VI.

Ainda na Fig.7.17 observa-se, como consequência da transição V-VI, a fusão de duas bandas com frequências de 72 e 78 cm^{-1} a 170 K. À temperatura de 90 K já pode ser vista uma única banda com frequência de 76 cm^{-1} . Vale também ressaltar um *side band* surgindo com frequência de 149 cm^{-1} a 100 e 90 K.

Relacionado à transição V-VI, pode-se ver na geometria $z(xx)\bar{z}$ (Fig.7.15), o desaparecimento de bandas na região dos modos externos. Na Fig.7.15, observa-se que próximo de 72 cm^{-1} a 200 K existem pelo menos dois modos com energias muito próximas, de forma que as respectivas bandas ficam convolucionadas. Já na temperatura de 100 K observou-se somente um modo com frequência de 76 cm^{-1} resultante da fusão dos outros dois (ou três) modos. O mesmo ocorre com as bandas de frequências de 96 e 100 cm^{-1} a 200 K, que fundem-se, dando origem a uma única banda com frequência de 100 cm^{-1} a 100 K.

Apoiando, também, a proposta de uma nova transição em torno de 110 K, na geometria $x(zz)\bar{x}$ pode ser vista uma única banda com frequência de 62 cm^{-1} a 100 K, que é resultante da fusão de duas bandas com frequências de 53 e 61 cm^{-1} a 180 K (Fig.7.18). Além disso, observa-se nesta geometria que existem três modos com frequências de 68, 82 e 79 cm^{-1} à temperatura de 180 K, que apresentam grandes modificações ao passarem pela transição V-VI (à 115 K). Abaixo de 110 K, as bandas com frequências de 79 e 82 cm^{-1} fundem-se dando origem a uma única banda com frequên-

cia de 75 cm^{-1} , enquanto que a banda com frequência de 68 cm^{-1} perde intensidade continuando, porém, a ser visto a 100 K.

Abaixo de 185 K é observada a existência de uma banda com frequência de 108 cm^{-1} que já é perfeitamente visível a 100 K, apesar de ser pouco intensa acima desta temperatura. Duas outras bandas, pertencentes a geometria $x(\text{zz})x$, que fundem-se durante a transição V-VI, são observadas com frequências de 114 e 117 cm^{-1} a 160 K. Estas bandas dão origem a uma única banda com frequência de 116 cm^{-1} a 100 K. Este conjunto de modificações em torno das temperaturas de 185 e 120 K, juntamente com os resultados de constante dielétrica e difratometria, não deixam dúvidas a respeito da existência de duas novas fases no LASS1% nos intervalos de temperatura compreendidos entre 185 e 120 K; e abaixo de 120 K. Além desta temperatura não pode-se afirmar que as transições conhecidas no LAS continuem existindo no LASS1%, uma vez que os efeitos da entrada de sódio na estrutura não são conhecidos para baixas temperaturas.

Na Tabela 7.1, são listados todas as frequências, em cm^{-1} , das bandas observadas abaixo de 185 K. As frequências apresentadas em **negrito** referem-se a novas bandas encontradas abaixo de 120 K consideradas como pertencentes a uma nova fase do LASS1%. As frequências assinaladas com um asterisco referem-se a bandas pouco intensas, porém encontradas em vários espectros. As frequências unidas por chaves são referentes a modos que, durante a transição V-VI, se unem dando origem a um único modo. Para atribuir as frequências, foram utilizados os critérios de Acharya e Narayanan[30].

Tabela 7.1. Relação de frequência dos modos encontrados nas novas fases.

Atribuições	No pó	$z(yy)\bar{z}$	$z(yx)\bar{z}$	$z(xx)\bar{z}$	$x(yy)\bar{x}$	$x(yz)\bar{x}$	$x(zz)\bar{x}$	
T(Li,SO ₄ ,NH ₄)	50	32	32	(29*)		39	30	
		48	48	41		46	31*	
		57	55	50			48	
				61			{ 57 } 61	
				73		61		
			74	73	78		74	73
					85		79	79
				99	97		84	84
					101		92	93*
					108*		97	98
			117*		108-	108*-		
R(SO ₄)	128			127-			{ 114 } 117	
			132	133	135		124	125
			149	151	155	132	155	152
					175-	148	176	176-
R(NH ₄)	204	200	200				200	
		262	276	201	200		240	
		369	369	209-			271	
							362-	
Li-O	387	402	402	369	369	365	389	
				402	402	397	401	
ν_2 (SO ₄)	472		424	426				
			458	441	441	440	434	435
			463	461	457	462	462	462
			475	476	469*			459
			484-	484	474	476	477	477
			485	486	486	486	487	
			490-					
ν_4 (SO ₄)	630	621	621	620	620	623	629	
		629	630	630	630	631	638	
		642	638	638	-	642	-	
			648-	648	649	649	649	648
			667	667	667	667	667	
ν_1 (SO ₄)	1012	1008,7	100,8	1008,6	1008	1008	1008	
		1017	1017	10017			1017	
ν_3 (SO ₄)	1082	1084	1083	1084	1083	1079	1083	
		1095	1089	1098	1100	1083	1098	
		1104	1098	1012	1112	1099	1112	
		1141	1113	1151	1112	1107	1112	
		1162	1149	1174	1150	1148	1112	
		1186	1205	1205	1175	1149	1149	
			1205	1205	1173	1173		
					1205	1205		
ν_4 (NH ₄)	1406	1411	1414	1407				
		1445	1445	1419				
		1484	1485	1441	1410	1410	1411	
				1449	1485	1458		
			1470*					
			1489*					
ν_2 (NH ₄)	1670	1684	1687	1686	1694	1691	1692	
			1700					

Acredita-se que a descoberta destas novas transições seja de fundamental importância para se entender melhor não só o mecanismo das transição do LASS como até mesmo do material puro (LAS). Apesar de haver uma vasta literatura sobre o LAS, não existe uma teoria fechada que explique o exato comportamento destes materiais com a variação de temperatura.

Uma técnica interessante no complemento do estudo das fases de baixa temperatura no LASS seria a aplicação de pressão hidrostática. Embora a pressão e a temperatura não sejam variáveis conjugadas, o comportamento dos compostos do tipo $A'A''BX_4$ a baixas temperaturas e altas pressões possui alguns aspectos em comum, especialmente o congelamento do movimento térmico dos tetraedros BX_4 . A altas pressões a perda de liberdade do movimento em posições equivalentes é uma consequência da diminuição no volume da célula fazendo com que a energia requerida para mudar as posições dos tetraedros seja muito grande quando comparada com a energia térmica. A baixas temperaturas a energia térmica diminui, o que torna pouco provável estas mudanças de posição. Além disto, o próprio ato de diminuir a temperatura também contribui com a diminuição do volume da célula, o que provoca um aumento da energia necessária para mudar a posição dos tetraedros.

No caso dos materiais estudados no presente trabalho, certamente que a dinâmica do SO_4 deve desempenhar um importante papel. Qualitativamente pode-se enxergar as sucessivas modificações de fases, como sucessivas restrições ao movimento dos tetraedros SO_4^{-2} , "congelando-os" em determinadas direções preferenciais. Deve-se notar, entretanto, que nestes materiais uma descrição quantitativa, embora certamente pos-

sível, é muito mais complicada devido ao fato de que os íons NH_4^+ podem fazer pontes de hidrogênio com os oxigênios dos íons SO_4^{2-} . A formação destas pontes introduz um elemento adicional ao problema, elemento este inexistente no caso dos outros sulfatos duplos onde as ligações são fundamentalmente iônicas. Este elemento adicional foi constatado em trabalho recente [25] onde se observou que a introdução de uma pequena quantidade de NH_4^+ em sítios de K^+ na estrutura do LiKSO_4 , modifica bastante as transições de fase de material. Uma das perspectivas de trabalho futuro e continuidade do presente estudo será fazer uma descrição mais quantitativa destas transições, envolvendo talvez a teoria fenomenológica de Landau das transições de fase.

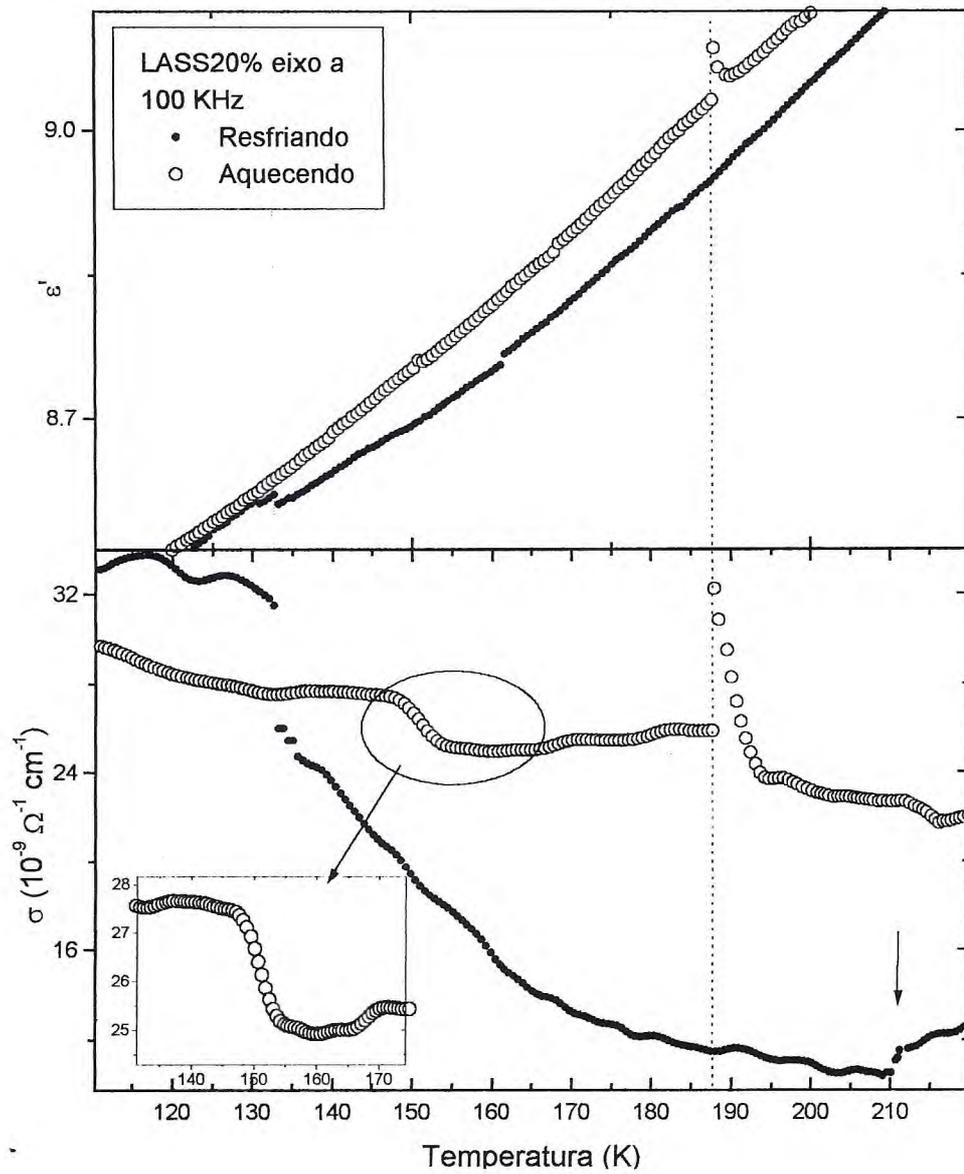


Figura 7.3- Gráficos da constante dielétrica e da condutividade iônica do LASS20% ao longo do eixo *a* variando com a temperatura para uma frequência de ressonância de 100 kHz.

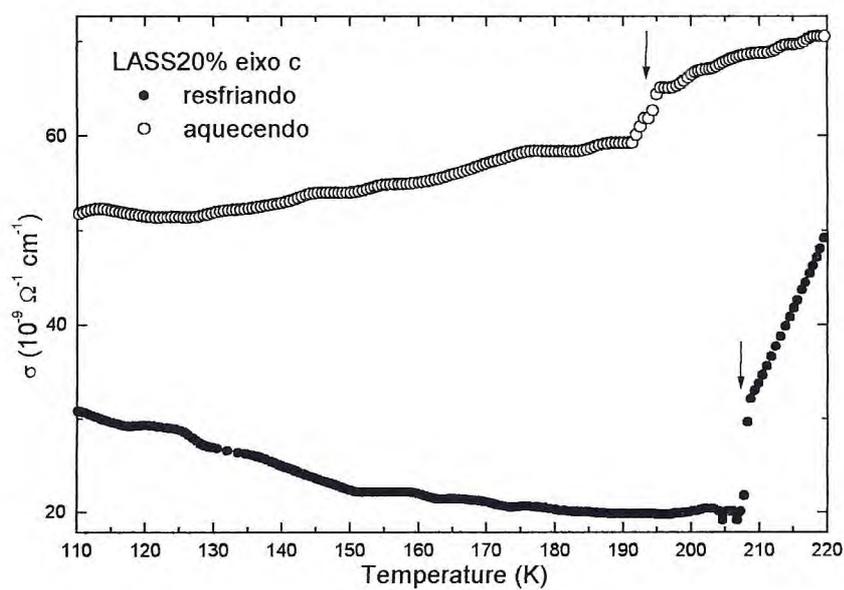


Figura 7.4- Gráficos da condutividade iônica do LASS20% ao longo do eixo *c* variando com a temperatura para uma frequência de ressonância de 100 kHz.

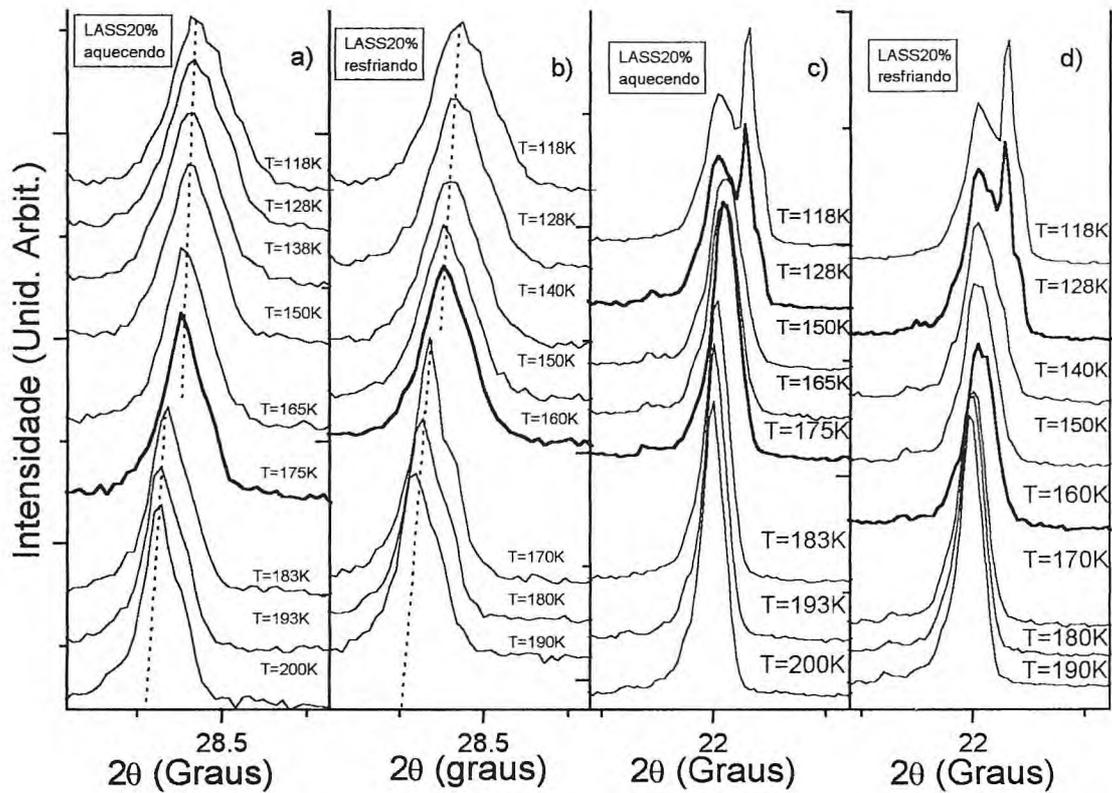


Figura 7.5- Acompanhamento do comportamento de alguns picos de difração do LASS20% variando com a temperatura.

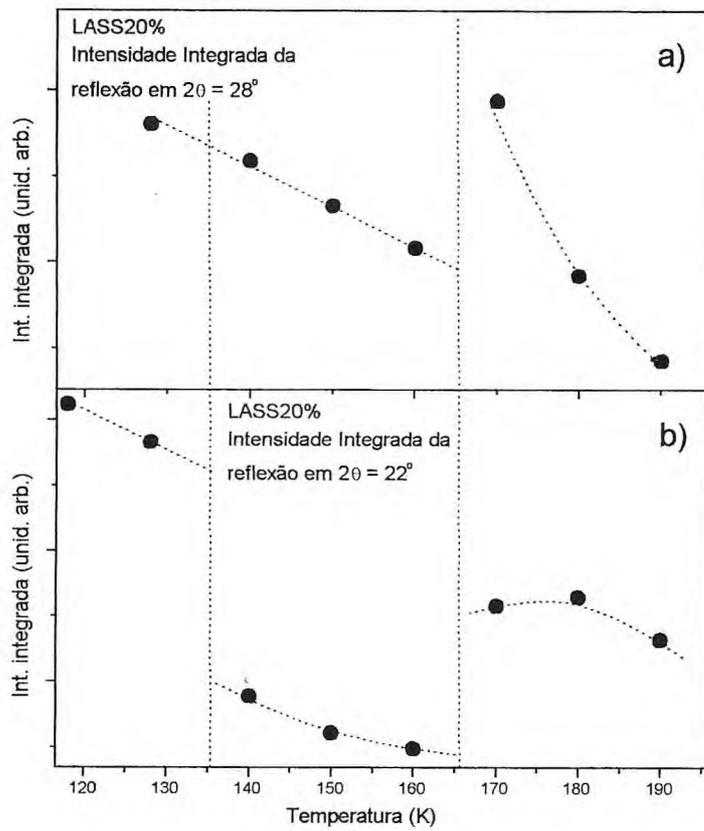


Figura 7.6- Intensidade integrada de algumas reflexões do LASS20%.

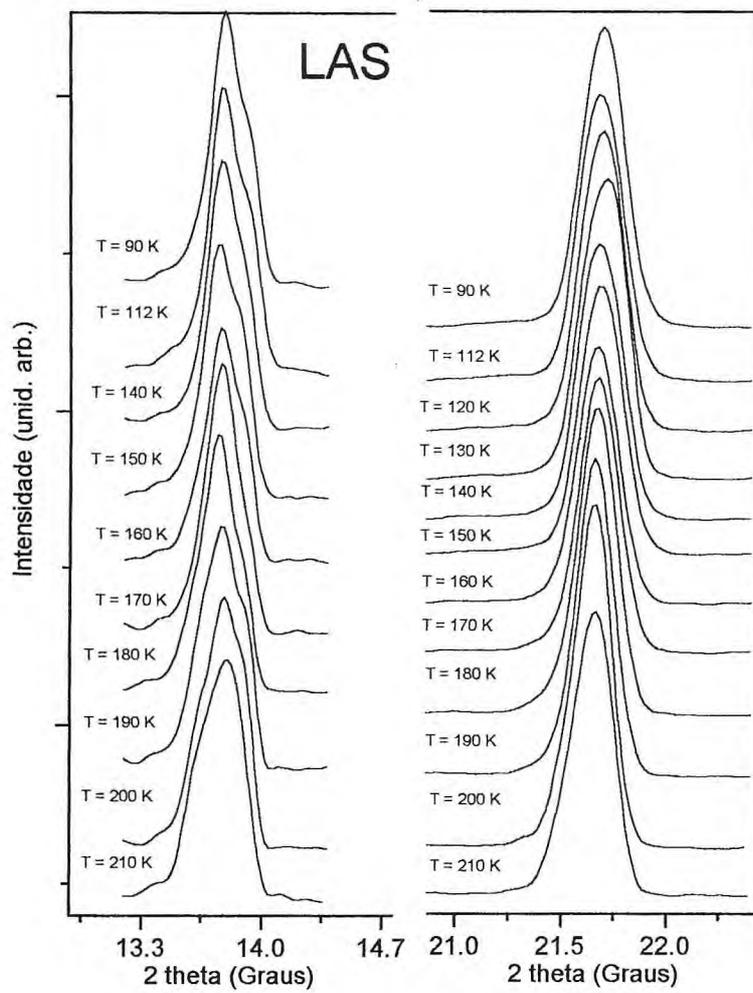


Figura 7.7- Evolução com a temperatura de picos de difração do LAS puro.

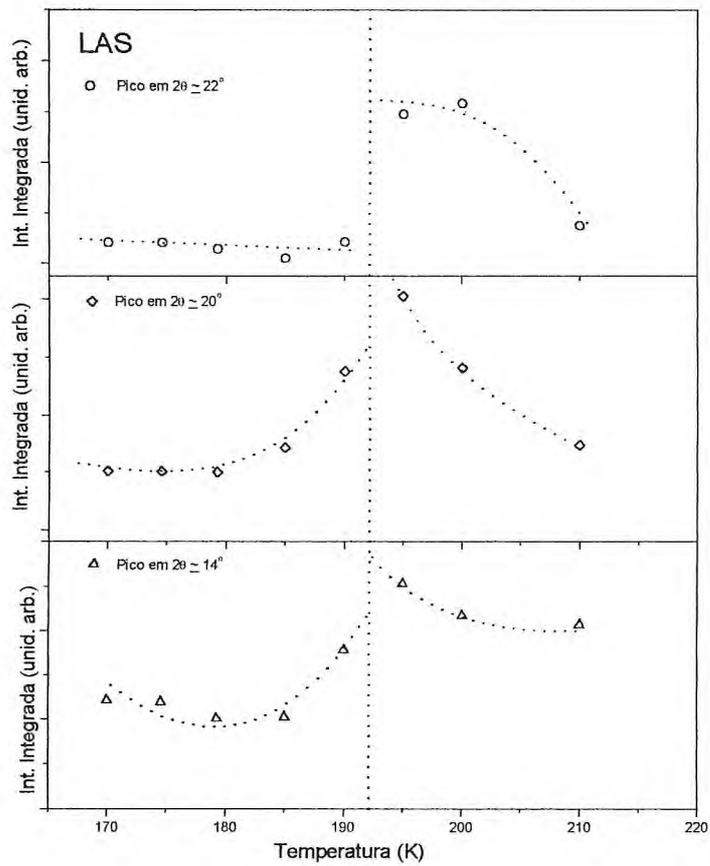


Figura 7.8- Intensidade integrada dos picos de difração do LAS puro localizados em torno de $2\theta = 14, 20$ e 22° .

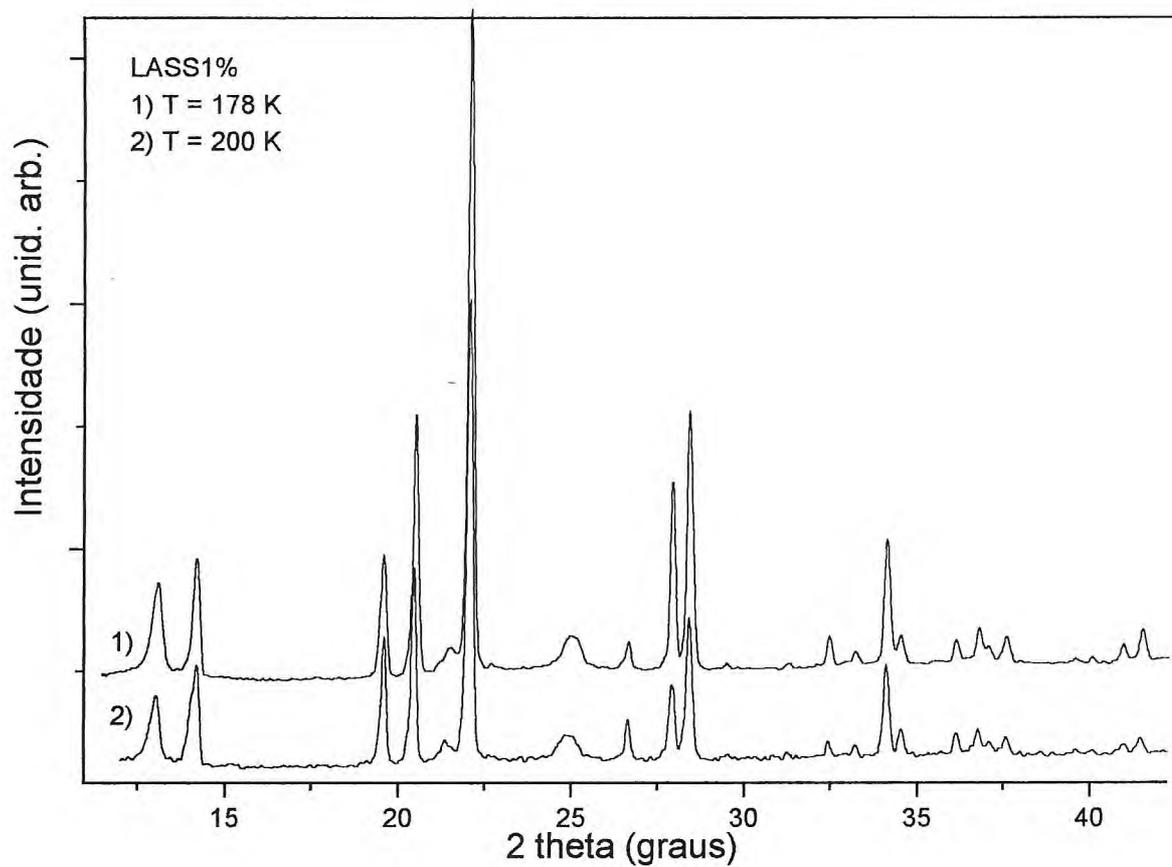


Figura 7.9- Comparação dos padrões de difração do LASS1% nas temperaturas de 200 e 178 K.

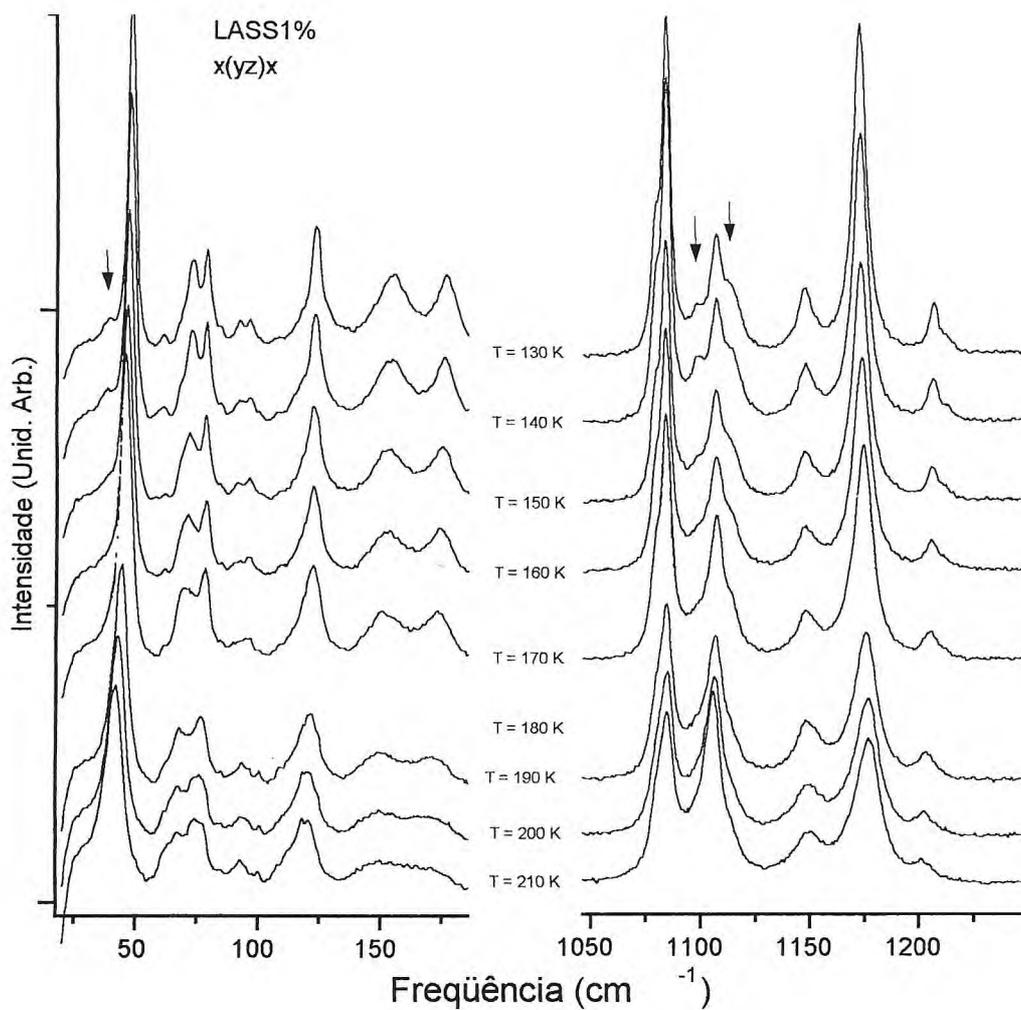


Figura 7.10- Evolução dos espectros Raman do LASS1% com a temperatura, tirados na geometria de espalhamento $x(yz)\bar{x}$ nas regiões dos modos externos dos íons da rede e na região dos modos do tipo $\nu_3(SO_4)$.

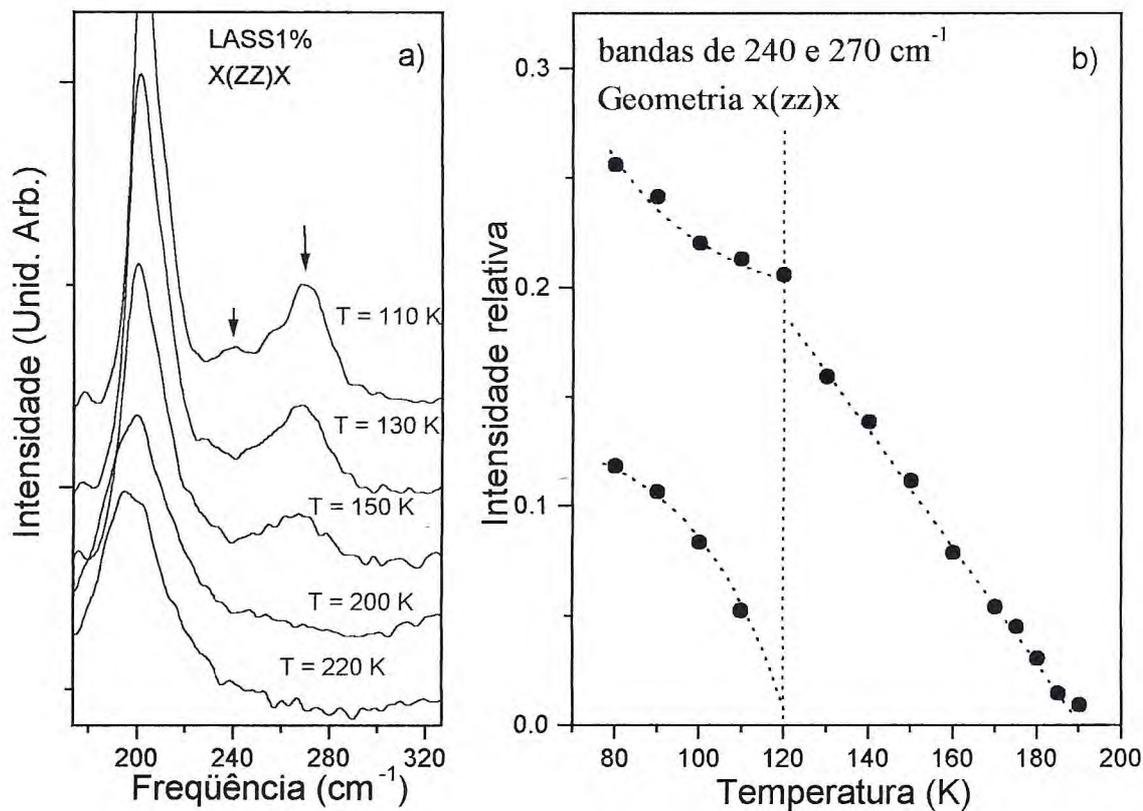


Figura 7.11- Surgimento de duas novas bandas na região dos modos externos do LASS1%, onde mostra-se: a) A evolução com a temperatura dos espectros Raman tirados na geometria de espalhamento $x(zz)x$ e b) o gráfico da intensidade integrada variando com a temperatura.

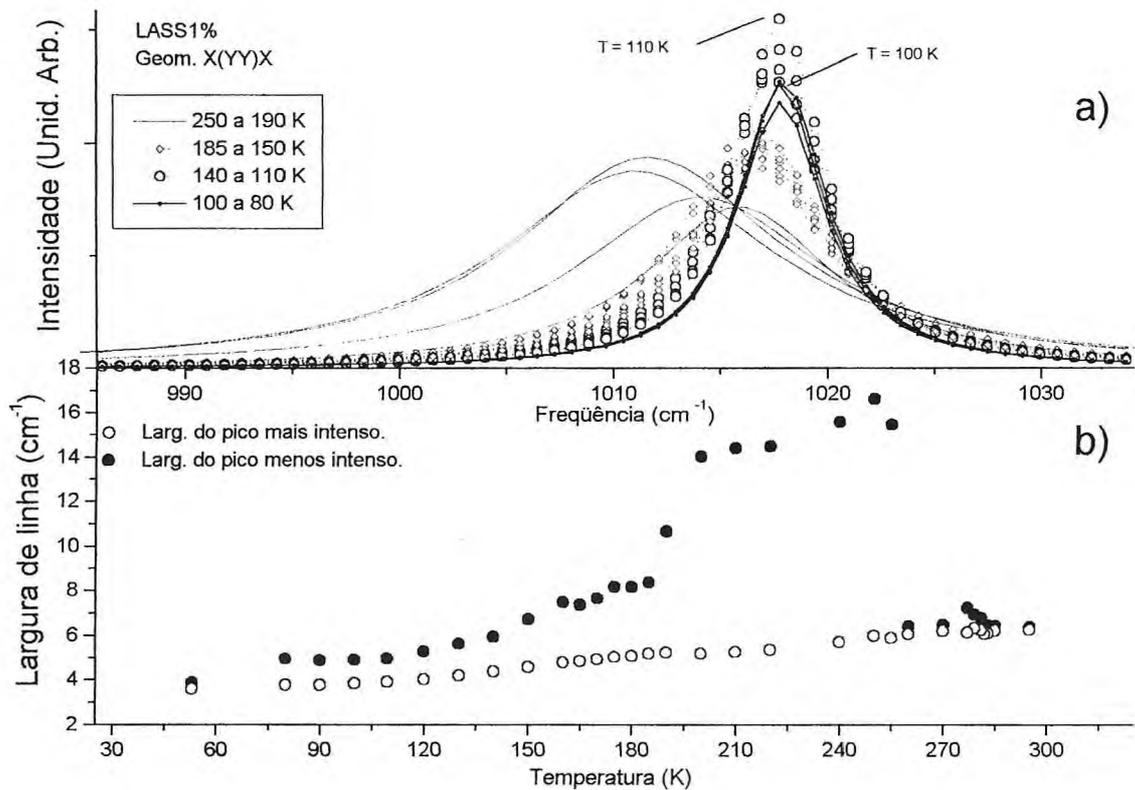


Figura 7.12- Evolução dos modos do tipo $\nu_1(\text{SO}_4)$ com a temperatura na geometria $x(yy)\bar{x}$, onde são mostrados: a) Os *finings* do modo ν_1 menos intenso para diferentes temperaturas; b) largura de linha de ambos os modos do tipo $\nu_1(\text{SO}_4)$ para diferentes temperaturas.

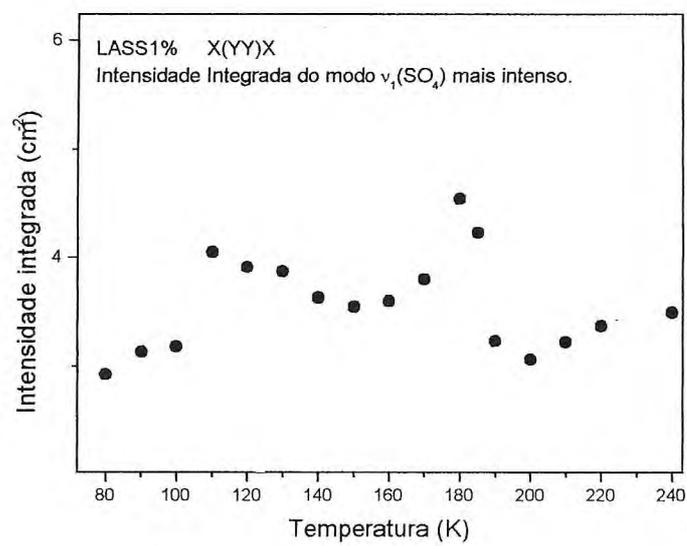


Figura 7.13- Intensidade integrada do modo $\nu_1(SO_4)$ mais intenso.

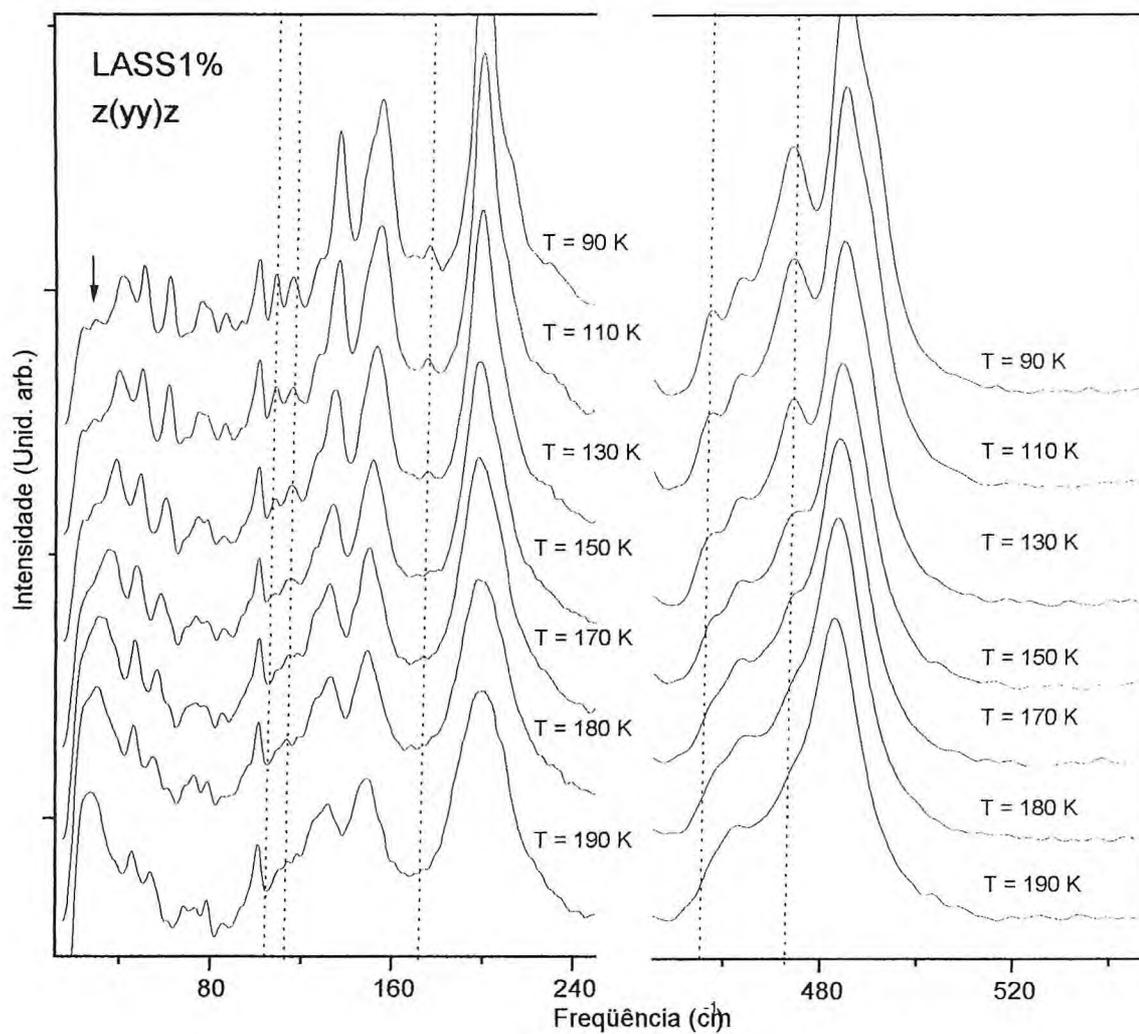


Figura 7.14- Evolução dos espectros Raman do LASS1% com a temperatura, tirados na geometria de espalhamento $z(yy)z$ na região dos modos externos dos íons da rede e na região dos modos do tipo $\nu_2(SO_4)$.

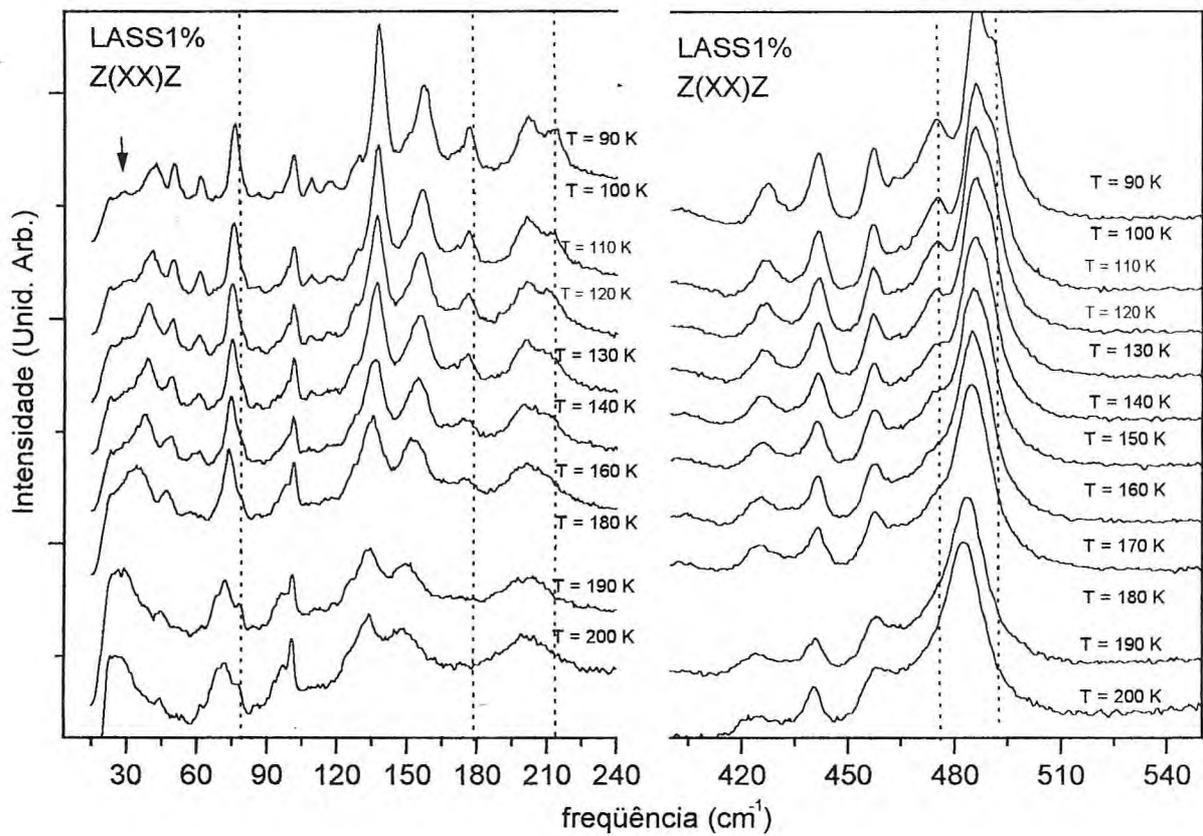


Figura 7.15- Evolução dos espectros Raman do LASS1% com a temperatura, tirados na geometria de espalhamento $z(xx)\bar{z}$ na região dos modos externos dos íons da rede e na região dos modos do tipo $\nu_2(SO_4)$.

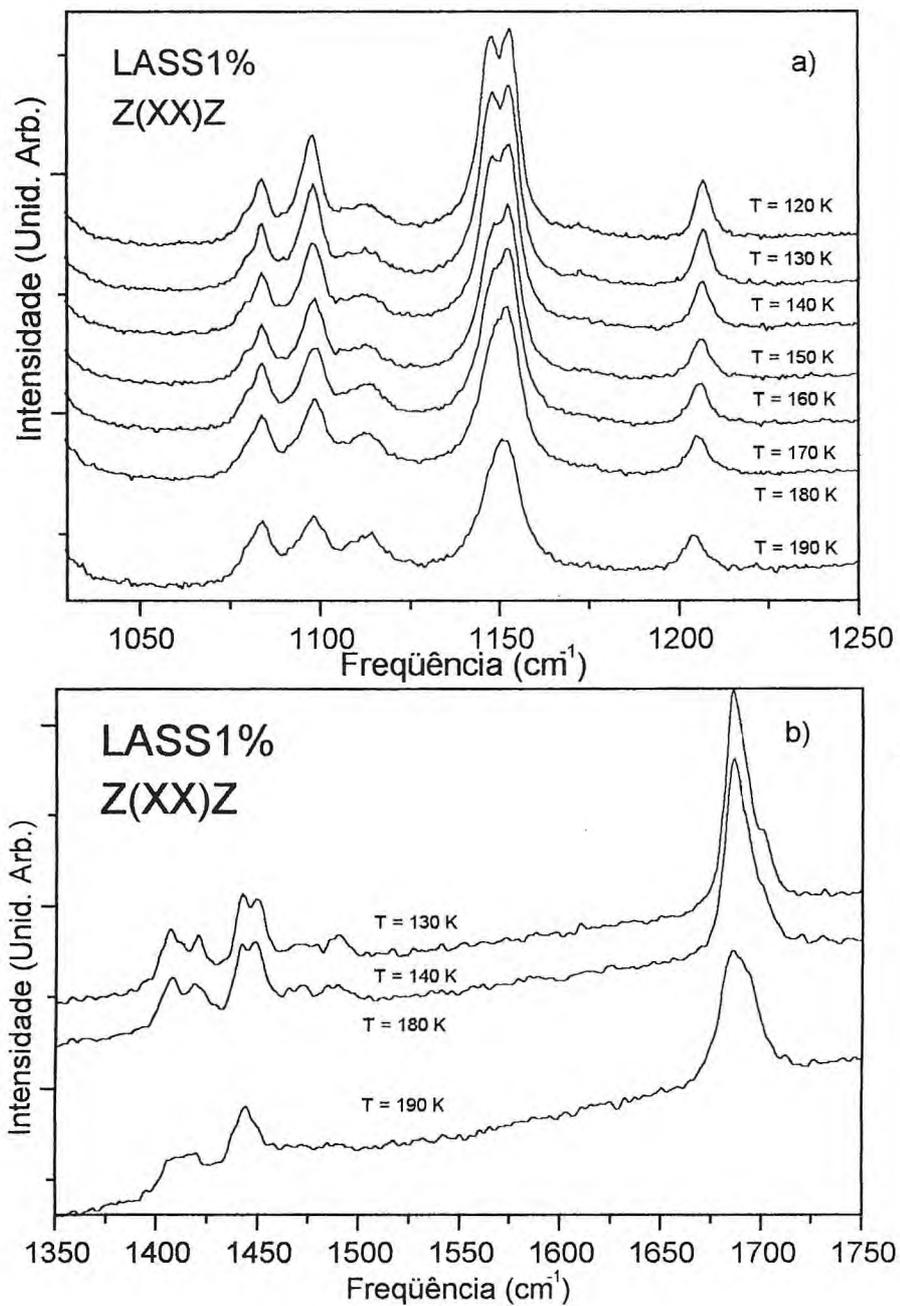


Figura 7.16- Evolução dos espectros Raman do LASS1% com a temperatura, tirados na geometria de espalhamento $z(xx)\bar{z}$: a) na regiões dos modos do tipo $\nu_3(SO_4)$ e b) na região dos modos do tipo ν_2 e ν_4 dos íons amônio.

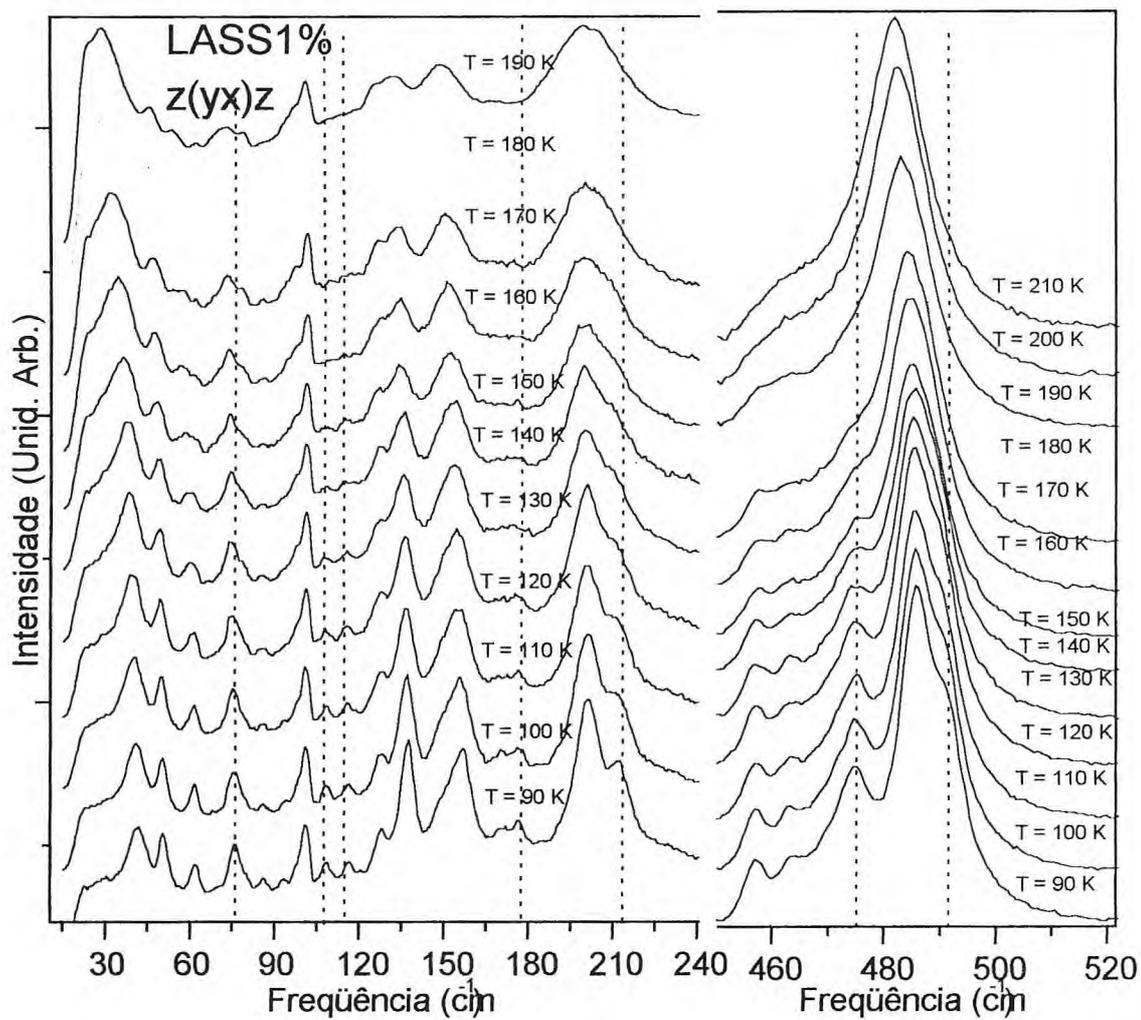


Figura 7.17- Evolução dos espectros Raman do LASS1% com a temperatura, tirados na geometria de espalhamento $z(yx)z$ na região dos modos externos dos íons da rede e na região dos modos do tipo $\nu_2(SO_4)$.

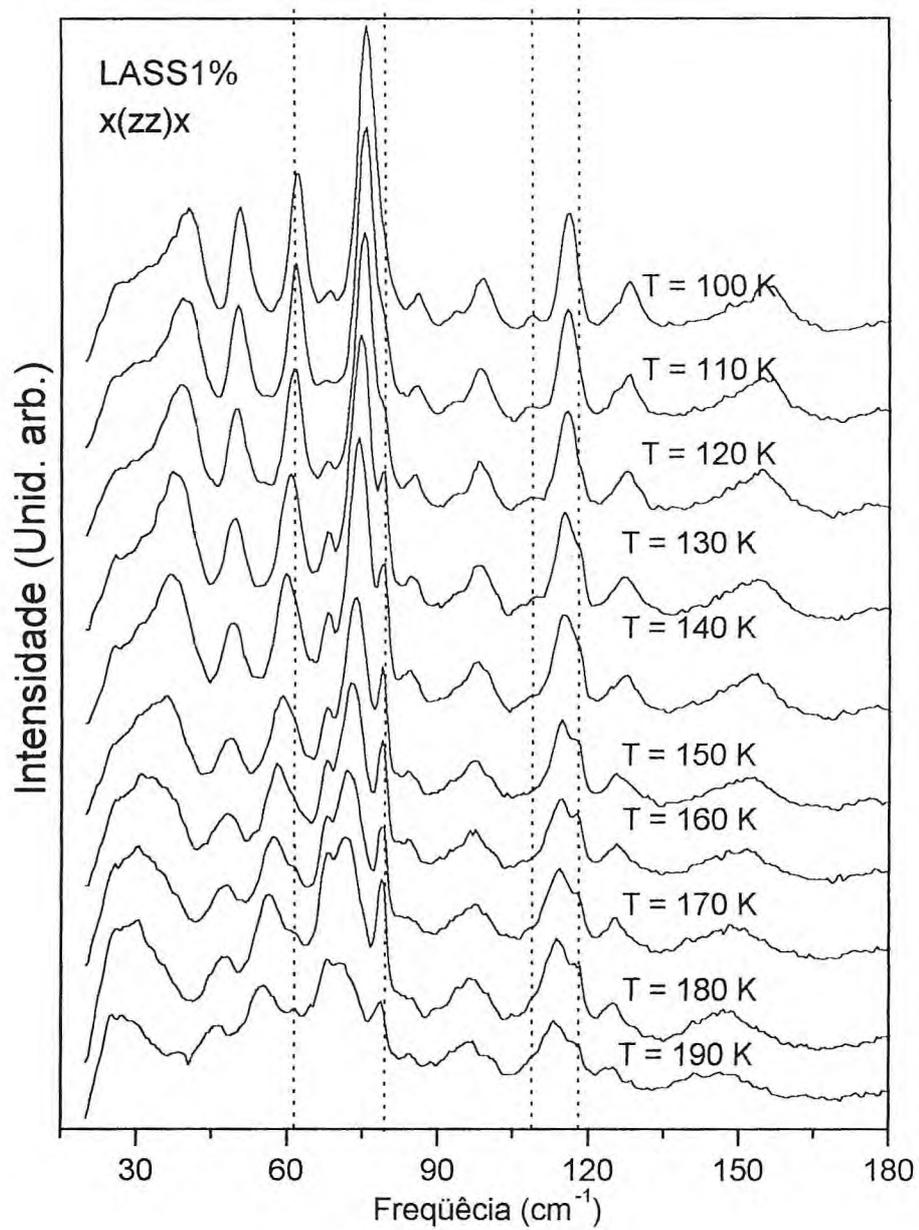


Figura 7.18- Evolução dos espectros Raman do LASS1% com a temperatura, tirados na geometria de espalhamento $x(zz)\bar{x}$ na regiões dos modos externos dos íons da rede.

Capítulo 8

Conclusões.

Neste capítulo é feito um apanhado geral dos resultados obtidos em estudos com temperatura do LASS para diferentes concentrações de Na^+ , a saber: 0,0 (puro), 1,0 e 20% de Na^+ . Entre estas concentrações, foi dado ênfase ao estudo do material com 1% de Na^+ . Para estes estudos foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman polarizado, difração de raio-X, constante dielétrica e condutividade iônica. Nossos estudos foram realizados num intervalo de temperatura entre 508 e 80 K; na região de altas temperaturas ($T > 300$ K) apenas medidas de constante dielétrica foram realizadas.

Conclui-se neste trabalho que o β - LASS experimenta um total de cinco transições de fase entre as temperaturas de 500 e 80 K. Destas transições, três são conhecidas do estudo do β -LAS e duas são totalmente inéditas. Uma das transições experimentadas pelo LASS1% ocorre a alta temperatura em $T = 453$ K (450 K no LASS20%). Esta aparenta ser uma transição ferroelétrica levando a estrutura para uma grupo C_{2v}^9 . Acredita-se que a fase de alta temperatura pertença a uma simetria espacial D_{2h}^{16} [9], [7].

A segunda transição apresentada pelo LASS1% ocorre a 284 K (281 K no LASS20%). Esta transição leva a estrutura cristalina de uma simetria espacial C_{2v}^9 com quatro moléculas por célula unitária em sítios equivalentes de simetria C_1 para uma simetria com grupo espacial C_{2h}^5 , também com quatro moléculas por célula unitária ocupando sítios equivalentes de simetria C_1 . Esta é uma transição reversível de 1ª ordem.

A terceira transição existente no LASS1% foi verificada em torno de 245 K (240 K no LASS 20 %). Esta transição leva a estrutura para o grupo espacial $C_2^{1,2}$ com quatro moléculas por célula unitária ocupando sítios não equivalentes de simetria C_1 .

Por fim encontrou-se duas inéditas transição abaixo de 210 K no LASS1% . Uma destas transições foi encontrada no LASS1% a 185 K (190 K no LASS20%). Ela aparenta ser uma transição conformacional de segunda ordem. Esta transição é reversível e leva a simetria cristalina de grupo espacial $C_2^{1,2}$ para o grupo espacial $C_2^{2,1}$. A segunda nova transição encontrada no LASS1% ocorre a 120 K (133 K no LASS20%) e ainda não existe uma proposta para a simetria desta nova fase.

Na transição encontrada a alta temperatura, a constante dielétrica do LASS1% ao longo do eixo a em função da temperatura mostra um comportamento muito semelhante ao encontrado por Mitsui et al.[7] no LAS, que observa em seu trabalho um comportamento obedecendo a lei de Curie para uma transição do tipo para-fero. Foi visto também que a temperatura desta transição diminui com o aumento de Na¹ na estrutura. No aumento da temperatura chegou-se ao ponto de fusão do LASS20% que ocorre em torno de 508 K.

No difratograma à temperatura ambiente, foi visto que o LASS, tal qual o LAS, possui simetria pertencente ao grupo fator C_{2v} , concordando com os resultados de Dollase et al. [8] . Também constatou-se que o LASS, a temperatura ambiente, possui um total de quatro moléculas por célula unitária. Para isso utilizou-se a densidade estimada pelo método de Arquimedes. Foram determinados os parâmetros de rede das concentrações estudadas e verificou-se a presença de sódio através da sensível diminuição no volume

da célula unitária com o aumento da concentração de Na^+ . Por conta das suaves modificações encontradas a temperatura ambiente, acredita-se que a fase anterior (acima de 453 K) continua pertencendo à simetria D_{2h}^{16} conforme propôs Abul et al. [9].

Nos estudos de constante dielétrica observou-se a transição que ocorre a 284 K no LASS1% e verificou-se que a temperatura desta transição diminui para 281 K no material com 20% de Na^+ . Este fenômeno foi atribuído à diminuição de pontes de hidrogênio pela substituição dos íons NH_4 . Também foi feita a distribuição dos 132 modos de vibração do LASS e observou-se que esta distribuição de modos aceita perfeitamente a proposta de grupo fator C_{2v} feita pela análise de raio X.

Nos espectros Raman do LASS1% foram encontrados alguns modos não relatados na literatura em regiões de frequências próximas de 700 cm^{-1} . Acredita-se que estes modos possam estar relacionados a vibrações dos oxigênios do SO_4^{-2} contra os hidrogênios dos íons NH_4^+ [31].

No LASS1% os espectros Raman polarizado em função da temperatura apresentaram variações muito intensas, durante a transição II-III (284 K), num estreito intervalo de temperatura, principalmente nas geometrias relacionadas às componentes α_{xy} do tensor Raman. Este resultado concorda com a proposta de uma transição de 1ª ordem. Já para as geometrias associadas à componente α_{zz} do tensor Raman não foram observadas variações nos espectros Raman durante a transição II-III. Possivelmente este resultado deva-se a uma rotação dos íons SO_4 em torno do eixo z [11], o que deixaria invariantes os espectros tirados com polarização zz. A fase III foi identificada como pertencente à simetria C_{2h} , através da qual conseguiu-se indexar todos os picos de difração obtidos ex-

perimentalmente. Este resultado concorda com os dados encontrados na literatura para o LAS [18]. Na região de temperatura da fase III foram determinados os parâmetros de rede do LASS para as diversas concentrações estudadas. Também fez-se a distribuição dos 132 modos de vibração do LASS nas representações irredutíveis do grupo C_{2h} .

A fase V, sugerida por Mendes Martins[11], foi confirmada por nossos experimentos de espectroscopia Raman a temperaturas próximas de 250 K no LASS1%. Nos experimentos de constante dielétrica verificou-se esta transição apenas no material com 20% de Na^+ a temperaturas próximas de 240 K. Em nossos trabalhos de espectroscopia Raman no LASS1%, foram observadas variações suaves nesta região de temperatura concordando com a proposta de Mendes Martins de uma transição de segunda ordem. Pelas regras de exclusão encontradas na tabela internacional de cristalografia e através da teoria de grupos conseguiu-se chegar às possibilidades de simetrias $C_2^{1,2}$ ou C_s^1 para esta fase. É interessante notar que foi eliminada a possibilidade de grupo C_s^2 deixada por Mendes Martins. Para qualquer destes grupos eliminou-se a possibilidade de dobramento de célula por teoria de grupos de onde observa-se também que as quatro moléculas da célula unitária estão distribuídas em dois sítios não equivalentes de simetria C_1 . A escolha da simetria C_2 para a fase IV foi feita pela observação de uma segunda transição no LASS1% a 185 K que acredita-se ser de segunda ordem. Para a proposta de grupo C_s^1 para a fase IV, a transição IV-V deveria ser reconstitutiva. Esta hipótese é incompatível com nossas observações. Assim a fase IV apresenta simetria pontual C_2 possuindo quatro moléculas por célula unitária ocupando sítios não equivalentes de simetria C_1 . Este

resultado concorda com o proposto por Mende Martins [11]. Para esta fase foi feita a distribuição dos 132 modos de vibração do LASS1% nas representações do grupo C_2 .

Abaixo de 210 K foram encontradas duas inéditas transições no LASS. Uma ocorre em 185 K no LASS1% (208 K no LASS20%) e a outra foi observada em 120 K no LASS1% (133 K no LASS20%). Observou-se nos estudos de constante dielétrica que a transição IV-V também é uma transição reversível.

Nos experimentos de espectroscopia Raman, foi visto que a transição IV-V é suave (Fig. 8.11) enquadrando-se no perfil de uma transição de segunda ordem. Partindo deste pressuposto e utilizando a teoria de Landau e os critérios de exclusão da cristalografia em conjunto com a teoria de grupos, conclui-se que esta transição levaria a estrutura para uma simetria $C_2^{2,1}$ dependendo da transição III-IV. Acredita-se que os grupos sulfatos sejam os maiores responsáveis pelas novas transições observadas. Por exemplo, é visto no padrão de difração tirado durante a fase V que a transição IV-V aparenta ser uma transição do tipo *polyhedral tilt phase transition* com um sutil deslocamento relativo dos grupos sulfatos, o suficiente para o não surgimento de planos cristalográficos.

A estrutura da fase VI ainda está obscura por ser muito difícil de ser analisada devido às limitações em nossos experimentos de raio-x para baixas temperaturas. Sabe-se, porém, que esta é uma transição reversível (Fig. 8.5c e d) e não destrutiva caracterizada por visíveis modificações na região dos modos externos e surgimento de um plano cristalográfico em torno de $2\theta = 21,7^\circ$.

Observou-se, também, que o aumento de Na^+ na estrutura diminui a temperatura de ativação das transições encontradas acima de 230 K e aumenta a temperatura de ati-

vação das novas transições. Este fenômeno foi atribuído à predominância dos efeitos de diminuição de volume (em baixas temperaturas) sobre a mobilidade dos íons SO_4^{-2} em relação aos efeitos da diminuição das pontes de hidrogênio que devem ser mais intensos para altas temperaturas.

Foram feitas também medidas de difratometria no LAS e não foi observada a transição V-VI. Já a transição IV-V parece estar presente causando anomalias na intensidade integrada em alguns picos de difração. É certo, no entanto, que o aumento do dopante intensifica a resposta de todas as transições encontradas no LASS1% em função da temperatura, inclusive numa região de acomodação encontrada a temperaturas próximas de 150 K. Nesta temperatura foram observados nuances na constante dielétrica e em alguns picos de difração do LASS.

Como trabalhos futuros, sugere-se que se façam medidas de difração de nêutrons em monocristais de LAS e LASS a baixas temperaturas afim de se resolver a estrutura das novas fases descobertas no LASS e verificar se estas transições são ou não induzidas pela introdução do dopante na estrutura cristalina. Também são sugeridos estudos para diferentes concentrações de LASS por técnicas como pressão hidrostática, calor específico, espalhamento Brillouin em função da temperatura, infravermelho por reflexão, e outras que possam esclarecer até que ponto o LASS mantém o padrão de comportamento do LAS e quais as possíveis modificações com a concentração.

APÊNDICE A

Tópicos de espalhamento de luz.

A.1. Espalhamento Raman.

O fenômeno de espalhamento inelástico de luz pela matéria, foi predito teoricamente em 1923 por A. Smekal. No entanto, a observação e interpretação correta foi feita pela primeira vez por C.V. Raman e K.S. Krishnan também em 1923 na Índia, onde trabalhavam com líquidos. Independente e simultaneamente na Rússia, G. Landesberg e L. Mandelstan deram contribuições semelhantes porém trabalhando com quartzo. Quando a luz atravessa um meio material, uma parte dela é refletida, uma parte é transmitida e uma pequena parte participa de um fenômeno que chamamos de espalhamento (Fig. 8.1). Este espalhamento é devido à excitação ou deformação da matéria que ocasiona alterações na polarizabilidade da amostra.

Sabemos da teoria eletromagnética que polarizações permanentes do tipo dipolar não interagem com a radiação. No entanto, dipolos oscilantes emitem ou absorvem radiação. Deste modo para observarmos o fenômeno do espalhamento, devemos trabalhar com polarizações oscilantes.

Em analogia com o fenômeno da colisão, nós podemos caracterizar os tipos de espalhamento como elástico, onde a radiação espalhada possui a mesma energia da radiação incidente (espalhamento Rayleigh, que é o pico de altíssima intensidade, denomi-

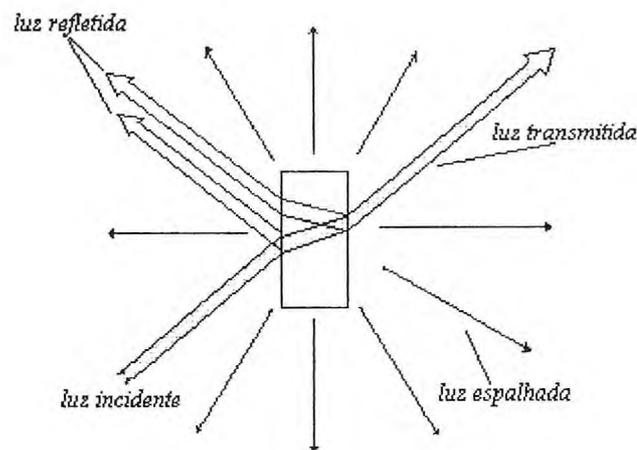


Figura 8.1- Diversos fenômeno de espalhamento que ocorrem durante o espalhamento, obtido da ref.[40]

nado de linha do laser, observado nos espectros Raman), e inelástico, onde as radiações espalhada e incidente possuem energias diferentes (espalhamento Raman).

Neste último caso a energia perdida (ganha) pela radiação incidente para a (pela) amostra deve corresponder a uma diferença entre estados energéticos do sistema. Esta é uma condição de espalhamento que veremos com detalhes mais adiante.

A.2. Espalhamento por dipolo oscilante

Como vimos, o fenômeno de espalhamento está diretamente relacionado a dipolos oscilantes, sejam estes de origem atômica, molecular ou mesmo a nível de estrutura cristalina, como é o caso da deformação de subestruturas por propagação de fônons na rede. Iremos nesta seção tratar de espalhamento por dipolo oscilante, analisando a nível atômico, onde imaginaremos pictoricamente um par de cargas representando os centros de cargas positiva e negativa da nuvem eletrônica.

No caso em que o dipolo não estiver preso a um campo cristalino, as radiações incidente e espalhada terão a mesma frequência $\omega = 2\pi/\lambda$ onde λ é o comprimento da

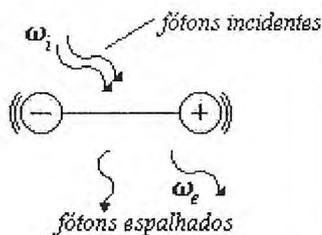


Figura 8.2- Espalhamento de luz por um dipolo oscilante.

radiação emitida pelo dipolo. Neste caso teremos um momento característico

$$\vec{M} = q \vec{r}$$

que irá também definir a direção de polarização da radiação emitida.

Se imaginamos agora esta molécula sujeita à ação de um campo oscilante do tipo $\vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ (todas as componentes oscilam em fase), então o momento da molécula tenderá a se alinhar com a polarização do campo oscilante e a molécula irá vibrar e emitir radiação com mesmas frequência e polarização da radiação incidente. Neste caso temos

$$\omega_i = \omega_e$$

Assim temos um momento dipolar induzido dado por

$$\vec{M} = \alpha \vec{E} \tag{A.1}$$

onde α é a polarizabilidade, que representa a resposta do momento dipolar ao campo aplicado. Neste exemplo, α é apenas uma constante pois \vec{M} e \vec{E} têm a mesma direção.

Agora imaginaremos que esta molécula está ligada à estrutura cristalina de modo que o campo oscilante não conseguirá mais alinhar a polarização da molécula com a sua,

apesar de agir neste sentido. Neste caso, o momento induzido e o campo incidente não estão no mesmo sentido de modo que a polarizabilidade terá que ser representada por um tensor. A mais significativa contribuição para o momento induzido, neste caso, é devida principalmente à nuvem eletrônica, uma vez que o núcleo dos íons do cristal são menos deformáveis pela radiação incidente por causa de sua grande inércia. Este fato é devido à frequência da luz incidente ser muito maior que a frequência de vibração nuclear (da ordem de 10^2 a 10^3), de modo que a polarizabilidade é de origem eletrônica[40]. Também, a frequência de vibração do dipolo não será a mesma da radiação incidente mas dependerá das forças intermoleculares que agem sobre o dipolo¹⁰. Do mesmo modo, a polarização da radiação espalhada depende da simetria a que o dipolo está sujeito. Assim, vemos que a frequência e a polarização da radiação espalhada irão conter informações preciosas acerca da posição dos íons e das forças de interação interiônica dentro da estrutura cristalina.

Os sistemas cristalinos são compostos por moléculas dispostas de modo regular na estrutura. Estas, por sua vez, são compostas por núcleos e nuvens eletrônicas que ocupam posições ou regiões de probabilidade de modo a apresentar em geral um momento dipolar característico. Estes momentos somados irão resultar na polarização espontânea da amostra cristalina. Ao aplicarmos um campo elétrico numa molécula, induzimos uma modificação na configuração do sistema e esta variação na configuração induz um novo momento dipolar nesta molécula. Assim, ao aplicarmos um campo em uma amostra obtemos um momento induzido dado também pela eq.A.1. No entanto este é

¹⁰Para os cristais reais devido às dimensões finitas, falhas, impurezas e outros fatores mais complexos, essas oscilações apresentam uma certa anarmonicidade que darão origem à largura das bandas que obtemos no espectro de frequência[40].

um novo caso em que esta relação não é linear, uma vez que o momento dipolar induzido não necessariamente está na direção do campo aplicado. Consequentemente, a grandeza que relaciona o campo com o momento induzido é um tensor de segunda ordem de origem eletrônica denominado de polarizabilidade elétrica.

É válido também observar que as moléculas que possuem átomos com mais elétrons em camadas externas e com ligações atômicas mais fracas ou ligações múltiplas, são mais facilmente deformáveis, logo possuem maior polarizabilidade.

Para moléculas não orientadas, como é o caso de gases e líquidos, as componentes do tensor polarizabilidade variam constantemente, de modo que a polarização observada, nada mais é do que uma média das polarizações das moléculas. No entanto, para estes materiais, o traço e as componentes anisotrópicas do tensor polarizabilidade independem de um referencial fixo. Portanto, grandezas associadas ao traço e anisotropia também serão independentes do referencial, tais como a intensidade de espalhamento e a constante dielétrica.

Numa rápida análise dimensional temos

$$\begin{aligned} [\vec{M}] &= QL \\ [\vec{E}] &= VL^{-1} \end{aligned}$$

onde Q é unidade de carga, L é unidade de comprimento e V é unidade de potencial.

Deste modo temos

$$[\alpha] = \frac{QL^2}{V}$$

que no sistema m.k.s. vem a ser C m²/volt.

A.3. Tipos de espalhamento

Imaginemos que incidimos um campo elétrico sobre um meio com polarizabilidade α . Induzimos assim, um momento de dipolo elétrico \vec{M} , tal que:

$$M_j(t) = \alpha_{jk} E_k = \alpha_{jk} E_{ik} e^{-i\omega t} \quad (\text{A.2})$$

onde α_{jk} é a componente jk do tensor polarizabilidade e E_k é a componente k da radiação incidente (observe que estamos usando a notação de índices repetidos).

Neste caso, $M_j(t)$ é a resposta da componente j do momento de dipolo à componente k do campo. Até agora temos tratado com grandezas microscópicas, porém estas darão origem a observáveis macroscópicos como a polarização \vec{P} sofrida pela amostra devida ao campo aplicado, e a susceptibilidade dielétrica χ_{jk} que substitui o conceito de polarizabilidade no caso macroscópico. Assim, temos as relações

$$P_j(t) = \epsilon_0 \chi_{jk} E_k$$

$$\chi_{jk} = \rho \alpha_{jk}$$

onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica do meio e ρ é a densidade de dipolos da amostra¹¹.

O sistema de átomos está em constante agitação térmica. Desta forma a polarizabilidade α_{jk} passa a ser uma função de ω e das coordenadas normais $\{X_{lm}(t)\}$ do sistema (onde temos m coordenadas normais localizando o átomo l no instante t). A de-

¹¹ Devemos notar que esta densidade é função tanto da pressão quanto da entropia do sistema (ver ref. [41]), de modo que uma flutuação do tipo:

$$\delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial P}\right)_S \delta P + \left(\frac{\partial\rho}{\partial S}\right)_P \delta S \quad (\text{A.3})$$

dará origem à variações na polarização. Esta, por sua vez, está relacionada com a interação da radiação com a matéria. A implicação direta deste processo é a origem de espalhamento de duas naturezas. O primeiro termo da equação A.3, varia com a flutuação da pressão (diretamente relacionada aos fônons acústicos), que se propagam na matéria espalhando o fóton incidente com uma frequência diferente da inicial, dando origem ao espalhamento Brillouin. O termo que varia com a flutuação da entropia na eq. A.3, dá origem ao espalhamento elástico Rayleigh.

pendência de α_{jk} em relação a ω aumenta quando este se aproxima de uma frequência de transição eletrônica. Trata-se do espalhamento Raman ressonante.

Para temperaturas próximas ou inferior à temperatura ambiente, não há um grande distanciamento dos átomos em relação à posição de equilíbrio, então expandimos α_{jk} em torno da configuração de equilíbrio $X_{lm}(0) = 0$, obtendo assim:

$$\alpha_{jk} = \alpha_{jk}(0) + \left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial X_{lm}} \right)_0 X_{lm}(t) + \dots \quad (\text{A.4})$$

onde os termos de segunda ordem em diante podem ser desprezados por possuírem dependência quadrática com $X_{lm}(t)$, que por sua vez é muito pequeno.

Para um único modo excitado(espalhamento em primeira ordem) temos :

$$X_{lm}(t) = A_{lm} \cos \omega' t = (1/2) A_{lm} \{ e^{i\omega' t} + e^{-i\omega' t} \}$$

onde A_{lm} é a amplitude máxima de oscilação do modo . Substituindo este resultado na eq. A.4 nós obtemos :

$$\alpha_{jk} = \alpha_{jk}(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial X_{lm}} \right)_0 A_{lm} \{ e^{i\omega' t} + e^{-i\omega' t} \} + \dots$$

Substituindo ainda na eq.A.2 temos

$$M_j(t) = \alpha_{jk}(0) E_{ik} e^{-i\omega t} + \left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial X_{lm}} \right)_0 A_{lm} \{ e^{i\omega' t} + e^{-i\omega' t} \} E_{ik} e^{-i\omega t} + \dots$$

onde subentende-se que o termo 1/2 entra na constante E_{ik} . Temos ainda que:

$$M_j(t) = \alpha_{jk}(0) E_{ik} e^{i\omega t} + \left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial X_{lm}} \right)_0 A_{lm} E_{ik} \{ e^{-i(\omega-\omega')t} + e^{-i(\omega+\omega')t} \} + \dots \quad (\text{A.5})$$

Notamos que o primeiro termo é um dipolo oscilante com frequência ω . Da teoria clássica enunciada por Hertz temos que todo dipolo elétrico oscilante emite radiação

com sua própria frequência de oscilação¹² de modo que este termo é responsável pelo espalhamento Rayleigh¹³, i.e., espalhamento com a mesma frequência da luz incidente. Num processo de espalhamento Rayleigh, o fóton incidente induz uma transição energética "virtual" na rede cristalina, i.e., o sistema decai para o estado energético fundamental, mas com um estado de fônon diferente do estado inicial.

O segundo termo da Eq A.5 dá origem a dois tipos de radiação ($\omega \pm \omega'$). Este termo é proporcional à derivada da polarizabilidade (tensor Raman) e é responsável pelo espalhamento Raman de primeira ordem, onde a frequência da radiação espalhada é a soma ou a diferença da frequência da luz incidente e da frequência do fônon ou modo normal de vibração da rede.

No espalhamento Raman de primeira ordem, há criação ou desaparecimento de um único fônon da rede. Para $\omega_s = \omega + \omega'$, o fóton espalhado absorveu energia de um fônon da rede, este é o processo anti-Stokes. No processo Stokes, porém, a luz incidente excita um fônon da rede, e a frequência espalhada é $\omega_s = \omega - \omega'$. O processo anti-Stokes é menos provável de ser observado para baixas temperaturas, pois a amostra não estará propensa a ceder energia. Por estas razões é que nos interessa mais o processo Stokes.

O espalhamento é denominado Brillouin se apenas fônons acústicos são envolvidos. Para o caso onde há o envolvimento de fônon ótico temos o espalhamento Raman. Os termos de ordem mais alta na eq A.5, dão origem a processos envolvendo dois ou mais fônons.

¹²As diferentes frequências destes diversos tipos de dipolos oscilantes é que são detectadas e interpretadas na espectroscopia Raman.

¹³Na atmosfera terrestre, este fenômeno é mais intenso na frequência da luz azul que na vermelha, por isso temos a impressão de azulado ao olharmos para o céu.

Para termos uma idéia da relação entre as intensidades destes fenômenos, tomando como referência a luz incidente, temos

$$\left\{ \begin{array}{l} I_i = 1 \\ I_h \approx 10^{-8} \\ I_s \approx 10^{-11} \\ I_a \leq 10^{-11}, \end{array} \right.$$

onde os índices s , h e a referem-se, respectivamente, às radiações espalhadas por efeito Raman Stokes, Rayleigh e Raman anti-Stokes.

A.4. Fônons e simetria na rede

Chamamos de fônon em um sólido, à propagação de oscilação em átomos deste sólido. Devido à forte ligação entre os átomos, uma oscilação mais intensa num íon pesado da molécula tende a se propagar por toda a estrutura da amostra cristalina, transformando-se assim num fônon¹⁴. Este conceito difere do conceito de modo normal de vibração, apenas pelo fato de que um modo de vibração comum não carrega polarização, i.e., ocorre apenas uma oscilação localizada na polarização sem se propagar pela estrutura cristalina. Um fônon é caracterizado por uma velocidade de fase discreta v , uma frequência de oscilação ω e um vetor de propagação de onda \vec{k} . A relação entre a frequência do fônon e seu vetor de onda é chamada de relação de dispersão, que apre-

¹⁴É interessante notar que nos líquidos praticamente não existem fônons de propagação devido à fraca ligação entre suas moléculas.

senta dois ramos. Um é o ramo acústico, que é em geral analisado por espectroscopia Brillouin por necessitar de uma resolução bem maior que a utilizada pelos espectrômetros convencionais. O outro ramo é o ramo ótico, que representa a curva de dispersão dos fônons estudados na espectroscopia Raman. A propagação dos fônons na estrutura cristalina carrega consigo uma polarização que será permitida ou não, dependendo da simetria da estrutura. A direção de propagação do fônion depende somente da geometria de entrada e saída da luz no material. No entanto, a direção da polarização oscilante do fônion depende da orientação do dipolo induzido e, conseqüentemente, das simetrias da molécula, do sítio que ela ocupa dentro da célula unitária, do grupo espacial do cristal e da direção de polarização da luz incidente. Assim, a existência ou não de fônions em uma dada geometria de espalhamento pode ser previamente discutida utilizando-se a tabela de caráter do grupo fator do cristal, i.e., através de uma análise de grupos, podemos determinar os fônions ativos no Raman e suas simetrias[19].

A análise da polarização dos modos de vibração do sistema relacionada à simetria do cristal, pode ser estendida aos modos não polares se considerarmos que estes também dependem da simetria do cristal para realizar determinadas vibrações. Na verdade, esta relação existe e também pode ser encontrada na tabela de caracter. Para vermos como esta relação funciona, tomemos como exemplo a tabela de caracter do grupo C_{2v} [19], onde temos uma componente xz do tensor Raman relacionada à representação irreduzível B_1 . Isto indica que os modos da representação irreduzível a que esta componente pertence (modos de uma dada geometria de espalhamento) serão ativos ao Raman.

Esta análise, está diretamente relacionado às regras de seleção para transição de níveis energéticos.

A.5. Regras de seleção básicas para o espalhamento Raman.

Os vetores de onda da radiação que se propaga no cristal devem obedecer a uma regra de seleção. Esta regra de seleção para os vetores de onda segue da conservação do momento linear para o sistema como um todo. A interação total entre os vetores de onda deve permanecer constante para uma rede periódica, com a eventual adição de um vetor da rede recíproca. Em primeira ordem, as leis de conservação para energia e momentum ficam na forma

$$\begin{aligned} \hbar\omega_s &= \hbar\omega \pm \hbar\omega' \\ n\hbar k_s \pm n\hbar k' &= \hbar k + \hbar G, \end{aligned}$$

onde n é o índice de refração do cristal; k_s , k' e k são, respectivamente, os vetores de onda da radiação espalhada, do fônon emitido e da radiação incidente e G é um vetor da rede recíproca. Todos estes vetores são expressos no espaço de Fourier. Os sinais correspondem aos processos anti-Stokes(+) e Stokes(-).

Devemos notar que os vetores de onda das radiações incidente e espalhada nas vizinhanças imediatas da zona de Brillouin (ambos na ordem de 10^5cm^{-1} para espalhamento de 90°) são pequenos se comparados com a dimensão da zona (da ordem de 10^8cm^{-1}). Desta forma, vemos que somente fônons com k muito pequeno são Raman ativos. No entanto, qualquer vetor da rede recíproca é infinitamente menor que estas ordens de grandeza, de modo que $G \cong 0$. Assim a relação entre os vetores de onda se

reduz a:

$$k = k_s \pm k'. \quad (\text{A.6})$$

Tomemos como exemplo um cristal com simetria C_{2v} . Da tabela de caracter do grupo C_{2v} (ver ref.[19]) vemos que os modos que carregam a polarização são $A_1(T_z)$, $B_1(T_x)$ e $B_2(T_y)$, todos ativos ao Raman. Isto quer dizer que se incidimos luz na direção x polarizada em z e observamos em y polarizada em z (componente zz do tensor Raman com simetria de espalhamento $x(zz)y$), então pela conservação do momento (eq.A.6), estamos observando um fônion se propagando¹⁵ no plano xy com polarização na direção z (ver Fig8.3.a). Este fônion é chamado TO (*transverse optical phonon*), caracterizado



Figura 8.3- Exemplos de geometrias de espalhamento por incidência de luz polarizada.

por ter polarização perpendicular ao sentido de propagação.

Agora se incidimos luz na direção y polarizada na direção z e observada na direção z com polarização na direção y , estaremos observando um fônion se propagando no plano yz , polarizado em y , de modo que haverá tanto componente LO (*longitudinal optical phonon*) quanto TO do modo produzido (Fig. 8.3.b).

¹⁵Observe que a direção do fônion, é consequência imediata da conservação do momento linear. No entanto, a sua polarização é obtida da tabela de caráter do grupo fator do cristal em questão.

Outra regra de seleção é obtida quando analisamos o segundo termo da equação A.5, que é responsável pelo espalhamento Raman em 1ª ordem.

$$\left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial X_{lm}} \right)_0 A_{lm} B_{ik} \{ e^{-i(\omega - \omega')t} + e^{-i(\omega + \omega')t} \}$$

De agora em diante faremos a seguinte definição

$$\alpha_{jk}(lm) = \left(\frac{\partial \alpha_{jk}}{\partial X_{lm}} \right)_0.$$

Como α_{jk} é um tensor de segunda ordem que fornece a simetria do modo a ele relacionado, então $\alpha_{jk}(lm)$ deve ser um tensor de segunda ordem. Esses são conhecidos como tensores Raman.

Se nós aplicarmos neste tensor, uma inversão que leva $l \rightarrow -l$, teríamos

$$\alpha_{jk}(lm) = \Gamma_{jj'} \Gamma_{kk'} \Gamma_{mm'} \alpha_{j'k'}(-l, m')$$

onde

$$\Gamma_{jj'} = -\delta_{jj'}$$

é a matriz de inversão da coordenada j . E ainda

$$\alpha_{jk}(lm) = -\delta_{jj'} \delta_{mm'} \delta_{kk'} \alpha_{j'k'}(-l, m') = -\alpha_{jk}(-l, m)$$

de onde vemos que para $l=0$, temos $\alpha_{jk}(0, m) = -\alpha_{jk}(0, m) = 0$. De onde concluímos que não pode haver espalhamento Raman associado a um centro de inversão

Referências

- [1] M.Iizumi, J.D. Shirane and K. Shimaoka, *Phys Rev B* **15** (1977) 4392.
- [2] A.J.Oliveira, F.A.Germano, J.Mendes Filho, F.E.A.Mello and J.E.Moreira, *Phys. Rev B* **38** (1988) 12633.
- [3] P.T.C.Freire, W.Paraguassu, A.M.R.Texeira, O.Pilla, J.M.Sasaki, J.Mendes Filho, I.Guedes, F.E.A.Mello, *Proceedings of 16th International Conference on Raman Spectroscopy*, Ed. A.M.Heynes, John Wiley & Sons, (1998) 826.
- [4] E.S.Silveira, P.T.C.Freire, O.Pilla, and V.Lemos, *Phys. Rev B* **51** (1995) 953
- [5] V.Lemos, F.camargo, A.C.Hernandes, P.T.C.Freire, *J.Raman Spectrosc.* **24** (1993)133
- [6] A.Righi, P.Bourson, M.A.Pimenta and R.L.Morcira, *Phys Rev B* **56** (1997) 10722.
- [7] Oshiharu Mitsui, Tateki Oka, Yoshihiro Shiroish, *J.Phys. Soc. Japan* **39** (1975) 845.
- [8] W.A.Dollase, *Acta Cryst.* **B25** (1969) 2298.
- [9] M.Abul Hossain, J.P.Srivastava, P.K.Khulbes, Lathika Menon & H.D.Birst, *J. Phys. Chem. Solids* **55** (1994) 85.
- [10] A.I.Kruglik, M.A.Simonove, K.S.Aleksandrova, *Kristallografiya* **23** (1978) 494.
- [11] A.R.M.Martins, F.A .Germano, J.M.Filho, F.E.A.Melo and J.E.Moreira, *Phys. Rev.B* **44** (1991) 6723.
- [12] M.Kurzynski e M.Halawa, *Phys. RevB* **34** (1986) 4846.
- [13] M.L.Bansal and A.P.Roy, *Phys. Rev B* **30** (1986) 7307.
- [14] VI. Torgashev, Yu.I.Yusuyuk, F.Sinutuy and M.Polomska, *Sov.Phys.Crystallogr.* **31**(1986)565.
- [15] R. Pepinsky, K. Vedam, Y. Okaya and S. Hoshino, *Phys. Rev.* **111** (1958) 1467.
- [16] VI. Yuzvak , L.I.Zherebtsova , VB.Shkury Aeva , e I.P.Alexandrova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **19** (1975) 480.
- [17] B.O.Hildmann , Th.Hahn , L.E.Cross e R.E.Newnham , *Appl. Phys. Lett.* **27** (1975) 103.
- [18] H.Poulet, J.P.Mathieu, *Solid State Commun.* **22** (1977) 421.
- [19] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. Raman Spetrosc.* **10** (1981) 253.
- [20] A.R.M.Martins, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1988.
- [21] X.Gerbaux, J.Maugin, A.Hadin, D.Perrin e C.D.Tran, *Ferroelectrics* **40** (1982) 53.
- [22] Myrouboff, *Bull. Soc. Fr. Min.* **3** (1880) 198.
- [23] T.N.Mendes, Relatório de Iniciação Científica PIBIC, UFC 1998 (não publicado).
- [24] L.V.Ázóroff, *Elements of x-ray Crystallography*, McGraw-Hill, (1968).
- [25] P.T.C.Freire, W.Paraguassu, A.P.Silva, O.Pilla, A.M.R.Texeira, J.M.Sasaki, J.Mendes Filho, I.Guedes, F.E.A.Melo, *Solid State Comun.* **109** (1999) 507.
- [26] B.O.Hildmann, Th.Hahn, *Institut fur Kristallographie, Technische Hochschule, Aachen, Germany, ICDD Grant-in-Aid*, (1976).
- [27] Banco de dados do arquivo de cristalografia da *Joint committee on powder Diffraction standards - JCPDF*, (1997).

- [28] G.Herzberg, *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1945.
- [29] R. Loudon, *Adv.Phys.* **13** (1964) 423.
- [30] P.K.Acharya and P.S. Narayanan, *Ind.J.Pure Appl.Phys.*, **11** (1973) 514.
- [31] A.J.D. Moreno, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1996.
- [32] T.Simonson, F.Denoer e R.Morci, *Jour of Phys.* **45** (1984) 1257.
- [33] J.A.Baier Saip, Dissertao de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 1991.
- [34] J.Mendes Filho, Tese de Professor Titular da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (1991).
- [35] R.M.Hazen and L.W.Finger, *Phase Transit.* **1**, (1979) 1.
- [36] B.Raghunatha Chary, H.L.Bhat, P.Chandrasekhar and P.S.Narayanan, *Journal of Physics* **24** (1985) 545.
- [37] Myrouboff, *Bull. Soc. Fr. Min.* **5** (1882) 36.
- [38] Myrouboff, *Bull. Soc. Fr. Min.* **13** (1890) 215.
- [39] H.Mashiyama, H.Kasano, *J. Phys. Soc. Japan* **62** (1993) 155.
- [40] D.Bermejo, *Introduccion a la espectroscopia Raman*, Secretaria Geral de la OEA, Washington, D.C.-1988.
- [41] T.C.Damen, S.P.S.Porto and B.Tell, *Phys. Rev.* **142** (1966) 570.
- [42] J.D.Jackson, *Eletrodinâmica Clássica*, 2^a ed., Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1983.