

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE BANSAL E
TOMASZEWSKI EM CRISTAIS DE $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$**

Antonio Paulo da Silva

ORIENTADOR: 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 Física.

Fortaleza, maio de 1998.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S578e Silva, Antônio Paulo da.
Estudo das transições de fase bansal e tomaszewski em cristais de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ /
Antônio Paulo da Silva. – 1998.
96 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa
de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1998.

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

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

CDD 530

**ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE BANSAL E TOMASZEWSKI
EM CRISTAIS DE $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$.**

Antonio Paulo da Silva

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

Comissão julgadora:

Paulo de Tarso Cavalcante Freire - UFC
(orientador)

Josué Mendes Filho - UFC

Marcos Gomes Eleutério da Luz - UFPR

Aprovada em 15 de maio de 1998.

Sócrates: Mas se nem os que sabem, nem os que sabem que não sabem, cometem erros, restam somente os que não sabem e julgam que sabem.

Alcebiades: É isso mesmo.

Sócrates: Então essa é a mais vergonhosa e perniciosa espécie de ignorância.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos professores Paulo de Tarso Cavalcante Freire e Josué Mendes Filho pela paciência, tolerância e compreensão que tiveram ao longo deste trabalho. Para mim eles foram uma fonte de constante estímulo e encorajamento sem a qual seria completamente impraticável os objetivos desejados.

Ao professor Sasaki do Laboratório de raio-X do Departamento de Física pelas medidas de difração.

Ao Oreste Pilla da Università de Trento pela colaboração nas medidas de Raman.

A todos que fazem o Laboratório de Química Ambiental do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da UFC em especial a Helena Becker e Sandro Gouveia pelas análises químicas das amostras.

Aos professores Erivan e Ilde pelas sugestões sempre oportunas.

Ao professor Marcos Araújo pela colaboração nas medidas de constante dielétrica.

A todos os alunos da pós-graduação em especial a Benedito Lopes, Emerson Almeida, Waldeci Paraguassu e Alexandre Magno pela participação direta ou indireta na elaboração deste trabalho.

A todos os funcionários do Departamento de Física pelo convívio agradável do dia a dia.

Aos irmãos Iuri e Fátima pela presença constante nos momentos mais difíceis.

Por fim, gostaria de agradecer aqueles mais que presentes aos quais sou sempre o último a reconhecer: meus pais, esposa e a Deus.

RESUMO:

Neste trabalho é realizada uma investigação dos modos normais de vibração de cristais de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ (KLAS) por espalhamento Raman no intervalo de temperatura entre 100 K e 300 K.

Medidas de raio - X revelaram que o KLAS é um cristal que na temperatura ambiente pertence ao grupo espacial C_6^6 , estrutura hexagonal, com duas moléculas por célula unitária. Com as medidas de espalhamento Raman foi possível mostrar que no intervalo de temperatura acima especificado, vindo de baixas temperaturas até a temperatura ambiente o cristal sofre duas transições de fase: uma a 275 K, a chamada transição Bansal, e outra a 160 K, a chamada transição Tomaszewski. No primeiro caso os resultados permitem afirmar que a nova estrutura do cristal é trigonal C_{3v}^4 e na segunda transição de fase a nova estrutura pode ser ortorrômbica C_{2v}^{12} .

Em experimentos baixando-se a temperatura observou-se que a primeira transição ocorre com histerese térmica, uma vez que a nova temperatura da transição Bansal é 260 K, enquanto que a segunda transição de fase ocorre em $T = 160$ K, portanto, sem histerese térmica. Isto mostra que a introdução de íon amônio está destruindo a histerese térmica da transição Tomaszewski, uma vez que para cristais de LiKSO_4 puros, é observada uma histerese de 21 K nesta transição.

ABSTRACT:

In this work we investigate the normal vibrational modes of de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x} \text{SO}_4$ (KLAS) by Raman scattering technique in the temperature range between 100 K and 300 K.

X- ray measurements points to a hexagonal structure (C_6^6) to KLAS with two molecules per unit cell at room temperature. With Raman measurements it was possible to show that between 100 K and 300 K, by increasing the temperature, KLAS undergoes two phase transitions – one at 275 K, the Bansal transition, and another at 160 K, the Tomaszewski transition. In the first transition KLAS goes to a trigonal structure (C_{3v}^4) and in the second phase transition, the structure is possibly orthorhombic (C_{2v}^{12}).

In the first phase transition it was observed hysteresis effect, while in the second phase transition there is no hysteresis effect. This means that the NH_4 ion is destroying the hysteresis in the crystal of LiKSO_4 , because in this material with no impurity the Tomaszewski phase transition is observed with 21 K difference by increasing and decreasing the temperature.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i	
RESUMO.....	ii	
ABSTRACT.....	iii	
SUMÁRIO.....	iv	
CAPÍTULO I – Introdução		
1.1. Origem do Problema.....	01	
1.2. Motivação do Trabalho.....	01	
CAPÍTULO II - Introdução geral ao estudo dos sulfatos		
- 2.1. Introdução.....	04	
- 2.2. O Cristal de LiNaSO ₄	07	
- 2.3. O Cristal de β-LiNH ₄ SO ₄	09	
- 2.4. O Cristal de LiKSO ₄	11	
- 2.5. O Cristal de RbLiSO ₄	15	
- 2.6. O Cristal de CsLiSO ₄	18	
- 2.7. Conclusões.....	20	
CAPÍTULO III- Descrição Experimental		
- 3.1. As amostra.....	21	
- 3.2. Constante dielétrica.....	25	
- 3.3. Espalhamento Raman.....	30	
CAPÍTULO IV- Resultados Experimentais		
- 4.1. Introdução.....	35	
- 4.2. Estrutura Cristalina.....	35	
- 4.3. Medidas de espalhamento Ramam.....	38	
- 4.4. Resultados.....	42	
4.4.1. Transição de Fase Bansal	42	
4.4.2 Transição de Fase Tomaszewski.....	73	
- 4.5. Histerese.....	80	
CAPÍTULO V- Conclusões e Perspectivas.....		88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		92

CAPÍTULO 1:

Introdução

1.1 Origem do Problema:

A aplicação de conceitos de mecânica quântica a problemas de estado sólido permitiu que se conseguisse um bom entendimento dos processos dinâmicos que ocorrem em materiais cristalinos, bem como um entendimento da configuração dos átomos, íons e moléculas em estruturas formando uma certa periodicidade espacial. Posteriormente, a introdução do laser em pesquisas de Física do Estado Sólido permitiu que o comportamento de materiais cristalinos fosse melhor observado, o que produziu uma melhor compreensão dos mecanismos que provocam as mudanças de estruturas.

Entretanto, a compreensão completa destes mecanismos ainda não existe. É por isso que dado um determinado material apenas a experiência poderá dizer se ele apresentará, sob determinadas condições externas (pressão, temperatura, campo elétrico, etc.) transição de fase, o número delas e o seu tipo.

Um grande caminho ainda precisa ser percorrido para se ter uma compreensão perfeita do que ocorre nas transições de fase.

1.2 Motivação do Trabalho:

Vários materiais cristalinos apresentam uma série de mudanças de estruturas o que faz com que, eventualmente, muitas de suas propriedades sejam modificadas. Estas

mudanças de estrutura, ou transições de fase, podem ser classificadas em dois grandes grupos: a) transições reconstitutivas; b) transições do tipo grupo - subgrupo.

No primeiro caso as ligações químicas, ou parte delas, são quebradas e o material apresenta mudanças drásticas no ponto de transição com um grande calor latente e apresentando, normalmente, histerese térmica. Neste tipo de transição os deslocamentos atômicos são da ordem do parâmetro de rede.

No segundo caso, as ligações químicas não são quebradas, havendo mudanças apenas nos comprimentos e orientações dos íons. As fases em torno do ponto de transição possuem uma relação do tipo grupo - subgrupo. Os desvios atômicos são pequenos, da ordem de 0,01 a 0,1 Å.

Entre os vários tipos de materiais cristalinos encontra-se a família dos sulfatos duplos que vem sendo extensivamente estudada em virtude de apresentar juntamente com as diversas estruturas, fases ferroelásticas, ferroelétricas, incomensuráveis, superiônicas, etc., como será visto no capítulo 2 desta dissertação. Entre algumas das questões muito interessantes relacionadas às transições de fase estão - o problema da histerese térmica; a influência das paredes de domínios das fases ferroelétricas e ferroelásticas na instabilidade das temperaturas das transições de fase; os mecanismos que fazem com que algumas das transições quando se aplica pressão hidrostática em alguns materiais ocorram com histerese, enquanto que em outras isto não ocorra; a influência da dimensão dos íons na estabilidade das estruturas e o problema da irreversibilidade de algumas transições de fase, entre muitas outras.

Além deste aspecto acadêmico relacionado com o entendimento do mecanismo das transições, a investigação de transições de fase estruturais em compostos iônicos vem sendo encorajada pelo interesse tecnológico em condutores superiônicos e

materiais ferroelétricos que possam ser utilizados em memória de massa de computadores.

A presente Dissertação está organizada na seguinte forma: no capítulo 2 fornecemos informações gerais à respeito dos principais constituintes da família de cristais de sulfatos duplos com lítio, informações estas que abordam desde estruturas cristalinas, tipos de transições de fase apresentadas com temperatura e pressão, principais estudos experimentais realizados nestes materiais até discussão de algumas questões que continuam em aberto para estes materiais.

No capítulo 3 fornecemos uma descrição detalhada da parte experimental, tanto do sistema de detecção, sistema de excitação da amostra, corte, polimento, sistema de refrigeração e controle da temperatura, alguns conceitos sobre espalhamento Raman, entre outros.

No capítulo 4 descrevemos os resultados experimentais. Neste capítulo, o mais importante do nosso trabalho, apresentamos os resultados das medidas de espalhamento Raman realizadas no cristal de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ com variação de temperatura no intervalo entre 100 K e 300 K, tanto aumentando quanto baixando-se a temperatura da amostra. À luz destes resultados fazemos uma análise detalhada das duas mudanças de estrutura observadas e que, por comparação com os resultados anteriormente obtidos para o LiKSO_4 , denominamos de transição de fase Bansal e transição de fase Tomaszewski. Uma discussão sobre a histerese térmica destas transições também é realizada.

No capítulo 5, finalmente, apresentamos as principais conclusões obtidas neste estudo e as inúmeras perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2:

Introdução geral ao estudo dos sulfatos

2.1 Introdução:

Os sulfatos duplos do tipo LiASO_4 (onde $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ou NH_4) são sistemas extremamente interessantes em virtude de vários fatores. Primeiramente porque são materiais que apresentam uma série de transições de fase, o que é útil para se confrontar vários modelos teóricos existentes com os dados experimentais [1 - 3]. Por exemplo, existe um modelo que, baseado nos estados de orientação de poliedros, prediz a ocorrência de 25 possíveis transições de fase em cristais do tipo ABCX_4 , ao diminuir-se a temperatura do material [4].

Em segundo lugar, acredita-se que algumas das transições de fase apresentadas em determinados cristais desta classe de material sejam do tipo incomensurável [5]. Destacamos que a observação de incomensurabilidade em sistemas não muito complexos é um grande atrativo para estudos teóricos e experimentais. Nestas transições, ao baixar-se a temperatura, um dos parâmetros da estrutura cristalina deixa de ser periódico e na nova fase nenhum par de átomos ao longo da cadeia distorcida distam da mesma distância de suas posições de equilíbrio [6]. Ou seja, se antes da transição, ao longo de uma determinada cadeia os átomos estavam separados uns dos outros por $n \cdot a$ ($n = 1, 2, 3, \dots$; $a =$ uma dimensão da célula unitária), após a transição as distâncias entre os átomos ao longo desta cadeia não periódica será $d \neq n \cdot a$. Baixando-se ainda mais a temperatura, no caso de existir uma fase incomensurável, o cristal sofre uma transição *lock-in* e passa a uma fase comensurável.

Mais importante ainda do que se abordar um sistema que possa apresentar incomensurabilidade é investigar sistemas que possam apresentar transições de fase de primeira ordem sem relação grupo - subgrupo. A teoria de Landau para as transições de fase, sabe-se, é uma teoria fenomenológica onde a existência da transição é um fato experimental que serve como ponto de partida [7]. É uma teoria construída usando-se dois conceitos básicos (parâmetro de ordem e energia livre) para descrever transições de segunda ordem, mas que também serve para muitas transições de primeira ordem. Na teoria de Landau classificam-se as transições de fase em relação ao parâmetro de ordem em transições de primeira ordem e transições de segunda ordem. Segundo esta classificação há uma descontinuidade no parâmetro de ordem no ponto de transição para o primeiro caso, enquanto que no segundo caso o parâmetro de ordem varia continuamente na transição [8]. É interessante destacar que existe um segundo tipo de classificação que pode ser usado na descrição de transições de fase, particularmente para os ferroelétricos. Ele diz respeito à maneira como os átomos do cristal se modificam na transição: a) tipo ordem - desordem, se a transição está associada com o ordenamento individual dos íons ou dos átomos; b) tipo deslocamento, se a transição está associada a deslocamentos de subcamadas de íons em relação a outras subcamadas.

Nas transições de fase descritas pela teoria de Landau as ligações químicas do material não são quebradas, havendo mudanças apenas nos comprimentos e nas orientações [8]. Experimentalmente, pequenas descontinuidades das grandezas físicas são observadas no ponto de transição. A mais importante característica destas transições é que uma relação de grupo - subgrupo nas duas fases, acima e abaixo da

transição, pode ser obtida, inferindo-se a evolução através de raio-X, de espalhamento de nêutrons ou, em certos casos, por espalhamento Raman.

Em determinadas transições de fase as ligações químicas, ou parte delas, são quebradas e o material apresenta mudanças drásticas no ponto da transição, mostrando, por exemplo, um grande calor latente. A transição é dita ser reconstitutiva e agora inexistente a relação entre o grupo da fase de alta temperatura e o subgrupo da fase de baixa temperatura. Em alguns cristais da família dos sulfatos duplos é observada transição deste tipo [9]. Além disto o interesse nas transições reconstitutivas extrapola o escopo dos materiais cristalinos, uma vez que elas são dominantes em fluidos, ligas e vários minerais compostos [8].

Podemos ainda dizer que o estudo nestes materiais possui um interesse tecnológico. Algumas das transições de fase observadas são ferroelétricas e ferroelásticas. Portanto, em sistemas relativamente simples como estes sulfatos duplos, é possível observar-se fenômenos tão importantes e relevantes nos nossos dias como são estes relacionados à ferroeletricidade. Estudos nos últimos anos apontam para a possibilidade de se usar materiais ferroelétricos e piezoelétricos no armazenamento de informação, em substituição aos materiais ferromagnéticos [10].

Outra perspectiva tecnológica que pode ser vislumbrada com o estudo dos sulfatos mistos é que muitos deles são superiônicos, o que faz com que possam ser usados como baterias superiônicas [11, 12]. Um bom entendimento da dinâmica vibracional em cristais desta família ajudará a explicar algumas características gerais como ferroeletricidade e superionicidade, por exemplo, e prevê-se outras propriedades em materiais com estruturas semelhantes que por ventura venham a ser fabricados.

Nas próximas seções fazemos um resumo dos principais resultados existentes na literatura sobre os sulfatos duplos do tipo LiASO_4 .

2.2. O cristal de LiNaSO_4 :

O cristal de LiNaSO_4 (LNS) pertence ao grupo espacial C_{3v}^4 com seis moléculas por célula unitária [13, 14]. Entre 518 e 615 °C, o LNS existe na configuração cúbica de corpo centrado [15]. Medidas de condutividade elétrica a várias temperaturas mostraram que esta fase de alta temperatura exhibe uma alta condutividade iônica [16 - 19]. Na Fig. 2.1 apresentamos a estrutura do LNS na temperatura ambiente.

Na temperatura ambiente os átomos de enxofre estão sobre os eixos C_3 em coordenação tetraédrica quase perfeita com os oxigênios do SO_4 . Os seis íons de lítio e os seis íons de sódio ocupam sítios de simetria C_1 . Os Li^+ se ligam a quatro oxigênios formando um tetraedro distorcido. Os íons de sódio se ligam aos oxigênios formando um antiprisma de Arquimedes conforme é mostrado na Fig. 2.1.

Para baixas temperaturas o LNS não apresenta nenhuma transição de fase. A transição apresentada é apenas a que ocorre em $T = 791 \text{ K}$ [20], onde o cristal passa para a fase superiônica.

Com pressão hidrostática foi possível identificar, observando-se os modos ν_1 do SO_4 , duas transições de fase no intervalo de pressão entre 0,0 e 100 kbar: uma em aproximadamente 20 kbar e outra em torno de 50 kbar [21]. Antes da primeira transição de fase os íons de SO_4 ocupam três sítios de simetria C_3 não equivalentes (fase α). Após a primeira transição de fase os íons de SO_4 passam a ocupar 2 sítios de simetria C_3 não equivalentes (fase β) e após a terceira transição de fase é permitido aos íons de SO_4 ocuparem apenas um único sítio de simetria não - equivalente [21].

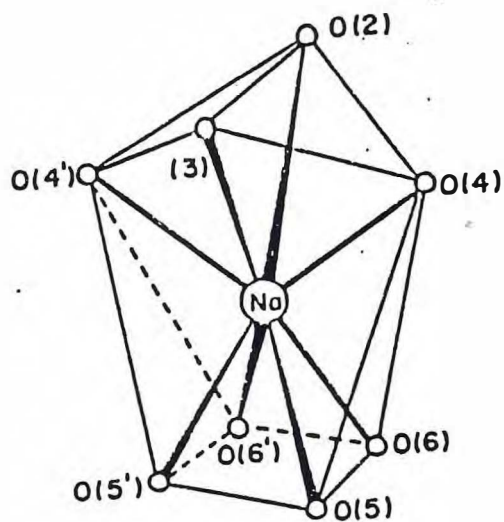
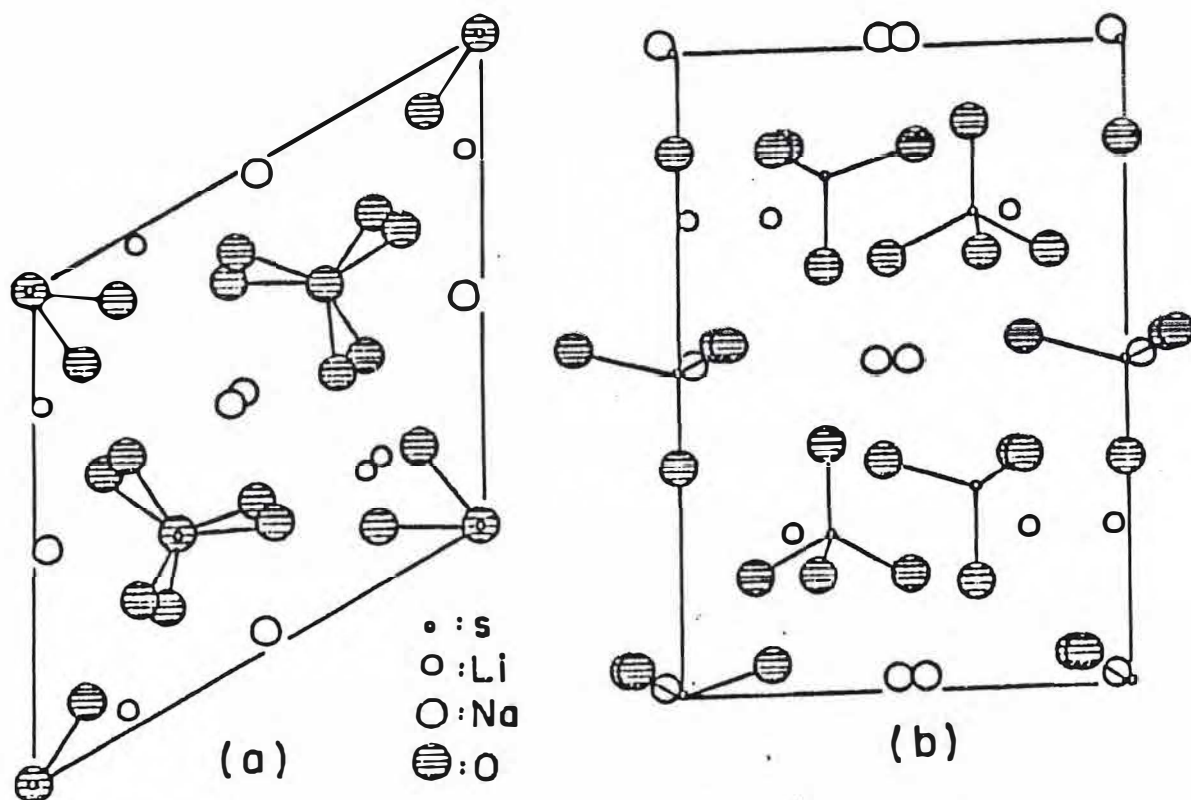


Fig. 2.1: Estrutura cristalina do LNS à temperatura ambiente. (a) vista ao longo do eixo c; (b) vista ao longo do eixo a; (c) antiprisma de Arquimedes.

2.3 O cristal de β -LiNH₄SO₄:

Um outro tipo de sulfato que tem recebido muito a atenção dos pesquisadores através de várias técnicas experimentais é o sulfato de lítio e amônia, que apresenta fases ferroelétricas e ferroelásticas [22, 23]. Mais especificamente, existem duas formas deste sulfato: o β -LiNH₄SO₄ (β -LAS) e o α -LiNH₄SO₄ [23]. As duas formas são polimorfas à temperatura ambiente, como há muito tempo é conhecido [24], com simetria Pmca ou P2₁ca para a fase α e Pc2₁n para a fase β .

As transições de fase deste material só podem ser interpretadas em termos de vários parâmetros de ordem. Um estudo de constante dielétrica do β -LAS [25] mostrou a existência de uma anomalia em 283 K. Na temperatura ambiente cada íon de enxofre e de lítio encontra-se em coordenação tetraédrica. Cada tetraedro do sulfato partilha todos os oxigênios dos vértices com os tetraedros do LiO₄. Os tetraedros do LiO₄ e do SO₄ formam uma estrutura hexagonal distorcida com os íons de amônia ocupando aproximadamente o centro dos hexágonos distorcidos, como mostrado na Fig. 2.2 [26].

Estudos realizados através de várias técnicas discutem esta transição de fase do LAS em 283 K [27] bem como uma transição de fase para temperaturas inferiores a 30 K [26]. Ou seja, para temperaturas abaixo da ambiente o LAS apresenta um total de duas transições de fase. Particularmente interessante é o fato das três fases serem, respectivamente, paraelétrica, ferroelétrica e ferroelástica.

Para altas temperaturas o LAS apresenta uma transição de fase em 459,9 K [28], que segundo alguns autores é uma transição de primeira ordem [29] e que de acordo com outros autores é uma transição de segunda ordem [28].

Com pressão hidrostática foi observado que o cristal de β -LAS sofre duas transições de fase para pressões inferiores a 82 kbar [30]. A primeira ocorre em $P = 13$ kbar e a segunda acontece em $P = 35$ kbar. No intervalo entre 13 kbar e 35 kbar observam-se mudanças contínuas nos espectros Raman, o que sugere uma reorientação dinâmica dos íons SO_4 [30].

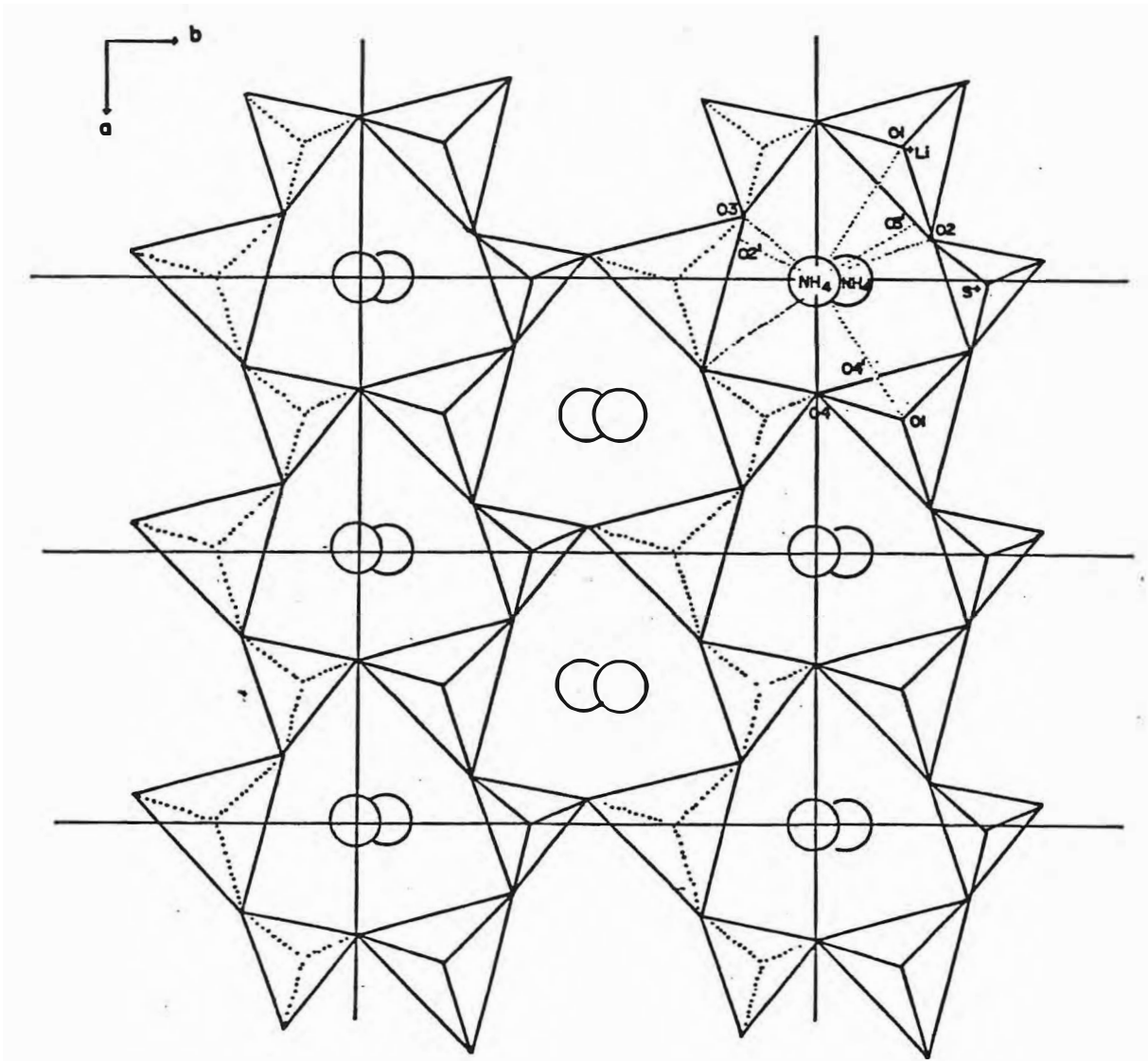


Fig. 2.2: Estrutura cristalina do β -LAS à temperatura ambiente.

2.4 O cristal de LiKSO_4 :

O KLiSO_4 (KLS), sem sombra de dúvida, é o cristal de sulfato duplo mais estudado até os dias de hoje. Este material apresenta uma complexa série de dez transições de fase com a temperatura [9, 31] e um dos objetivos desta tese é exatamente se conseguir resultados adicionais que permitam uma melhor compreensão dos mecanismos destas transições. Existe uma quase unanimidade dos autores ao afirmarem que a reorientação dos íons sulfatos seja a responsável por estas mudanças de fase. Tal afirmação possui muito de verdade. Entretanto, ela não é completa. Claramente, o íon que entra na estrutura cristalina juntamente com o SO_4^- e o Li^+ , possui uma grande influência na maneira como a transição é efetuada. Como exemplo podemos citar resultados em medidas de espalhamento Raman com pressão hidrostática para alguns cristais com fórmula LiASO_4 . Quando o íon A^+ é o sódio [21] ou o potássio [32] as transições com pressão são acompanhadas de histerese, enquanto que no caso em que o A^+ é o rubídio [33], apenas uma das transições ocorre com histerese, enquanto que no caso do cério [34] não é observada nenhuma histerese com o parâmetro pressão. Com tais resultados é possível inferir que a dimensão do íon A^+ deve desempenhar um papel relativamente importante na transição, no aspecto relacionado à histerese: íons pequenos implicariam na presença de histerese, enquanto que íons grandes estariam conjugados à não existência de histerese com pressão hidrostática.

Através de várias técnicas experimentais observa-se que o KLS apresenta dez diferentes fases, conforme pode ser visto na Tabela 1 da ref. [35]. Estas várias técnicas, entretanto, fornecem diferentes valores para as temperaturas das transições de

fase. Assim a temperatura de fusão do cristal seria de 998 K [36] ou 1008 K, segundo a ref. [37]. No estado sólido a primeira transição de fase ocorre em $T_1 = 940$ K [37] ou 948 K [36]. A segunda transição de fase ocorre em torno de $T_2 = 700$ K [37]. Em $T_3 = 333$ K foi observado uma outra transição de fase conforme o trabalho da ref. [36]. A quarta transição ocorre com histerese térmica em $T_4 = 240 - 290$ K [38, 39].

A quinta transição de fase com a temperatura ocorre em $T_5 = 160 - 192$ K [38]. A sexta transição de fase ocorreria em $T_6 = 174$ K [5]. A sétima transição ocorre em $T_7 = 53$ K [36] e $T_7 = 83$ K [5]. A oitava transição ocorre em $T_8 = 20 - 30$ K [38] ou $T_8 = 38$ K [36, 37].

Como o trabalho desta dissertação está relacionado a certas transições de fase do KLS que ocorrem para temperaturas inferiores a 300 K, vamos discutir um pouco as respectivas transições, usando para isto um modelo teórico proposto nas Refs. [38 - 40].

Nesta discussão estaremos interessados especificamente em quatro fases. Como existe uma grande ambigüidade na literatura a respeito das temperaturas de transição de fase do KLS, vamos considerar aquelas observadas nas medidas elétricas e nas medidas de espalhamento Raman realizadas nos nossos laboratórios [38 - 41]. Diagramaticamente, as fases e as respectivas temperaturas de transição são as seguintes:

FASE I (253/201 K) FASE II (191/170 K) FASE III (30/20 K) FASE IV

onde o primeiro número no parêntese representa a temperatura de transição quando a medida é realizada com a temperatura subindo e o segundo número é a temperatura de transição realizada com a temperatura descendo.

Na temperatura ambiente resultados de raio-X [42, 43] e resultados de difração de nêutrons [44] mostram que o KLS pertence ao grupo espacial $P3_6$ (C_6^6) numa estrutura hexagonal com duas moléculas por célula unitária, com todos os íons ocupando sítios de simetria C_3 . A Fig. 2.3 mostra a representação das estrutura cristalina do KLS.

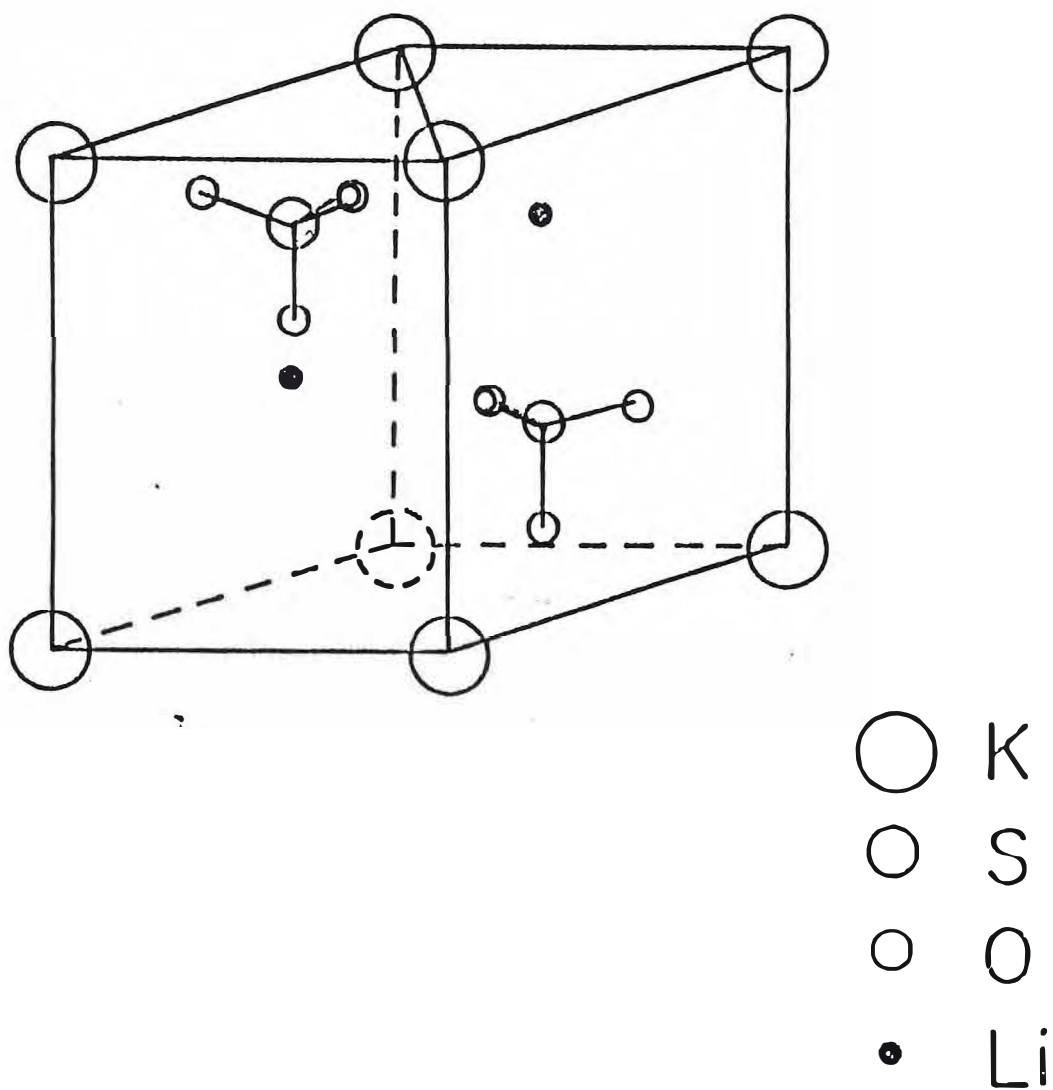


Fig. 2.3: Estrutura cristalina do KLS à temperatura ambiente.

Na primeira transição de fase os trabalhos das Refs. 45 e 46 mostram que um dos íons do SO_4 gira de 108° em torno de um eixo que passa pelo átomo de enxofre e que está contido no plano xy , com o cristal indo para um grupo C_{3v}^4 . Resultados de raio-X [42] mostram o surgimento de um plano de espelho sem o desaparecimento do eixo hexagonal, o que indicaria que a nova fase seria C_{6v}^4 . Tal transição seria devido a uma rotação de aproximadamente 27° dos íons de SO_4 em torno do eixo C_6 . Segundo a Ref. [40] ocorre, na verdade, uma troca na orientação de todos os tetraedros provocada pela rotação dos íons SO_4 em torno do eixo z de 60° , dando como resultado final uma distribuição aleatória das possíveis orientações destes íons. Os resultados de raio-X mostrariam linhas devidas às duas orientações dando um grupo espacial C_{6v}^4 , enquanto que por espalhamento Raman ambas as orientações possíveis corresponderiam a uma simetria C_{3v}^4 .

Reafirmando a não unanimidade nos resultados do KLS alguns autores acreditam na coexistência das estruturas C_{6v}^4 e C_{3v}^4 na fase II [42]. Estes autores observaram que a transição é lenta, exigindo várias horas para se completar. Uma possível explicação para esta longa variação temporal poderia ser a qualidade do cristal ou o eventual tratamento térmico [36].

Na segunda transição de fase alguns autores supõem que o KLS passa de uma simetria C_{6v}^4 para uma simetria C_{2v}^{12} devido ao congelamento de um dos íons de oxigênio no topo do tetraedro do sulfato [47]. Assim, antes da transição o íon oxigênio se movimentaria ocupando três posições ao redor do eixo C_3 dos íons sulfato. Esta transição seria provocada por rotações de aproximadamente 108° dos íons SO_4 em eixos contidos no plano xy e passando pelos enxofres. A estrutura do cristal passa de

trigonal (C_{3v}^4) para ortorrômbico (C_{2v}^{12}) continuando com duas moléculas por célula unitária.

Finalmente ocorre uma terceira transição de fase a baixa temperatura, que foi observada por intermédio de medidas elétricas e por medidas de espalhamento Raman [40]. O mecanismo desta transição é o congelamento da precessão dos oxigênios do topo do tetraedro do íons SO_4 fora do eixo de simetria destes tetraedros. Possivelmente a transição muda o cristal de KLS de uma estrutura ortorrômbica (C_{2v}^{12}) para uma estrutura monoclinica (C_s^1 ou C_s^2) com duas moléculas por célula unitária e todos os íons ocupando sítios de simetria C_1 . Nesta fase de mais baixa temperatura não existe nenhum resultado de raio-X, apenas alguns resultados de difração de nêutrons [37] indicando que a fase é ferroelástica.

Detalhes destes resultados e alguns outros, obtidos em várias experiências no cristal de KLS, serão fornecidos em capítulos posteriores à medida que os mesmos forem importantes para a compreensão do comportamento do material que foi o objeto de estudo desta dissertação, o $LiK_x(NH_4)_{1-x}SO_4$.

2.5. O cristal de $RbLiSO_4$:

O $RbLiSO_4$ (RLS) é um cristal de sulfato duplo que também apresenta uma rica seqüência de transições de fase. Estas fases podem ser resumidas como se segue [48]: a) fase I, onde a estrutura é ortorrômbica para temperaturas $T > 477$ K; b) fase II, uma fase incommensurável, que é observada entre 475 K e 477 K [49]; c) fase VII, uma fase encontrada próximo de 475 K, que é ferroelétrica e a estrutura é ortorrômbica; d) fase III, que é paraelétrica e a estrutura possui simetria monoclinica entre 458 K e aproximadamente 475 K; e) fase IV, na qual o cristal possui estrutura

monoclínica, embora o cristal apresente propriedades ferroelétricas ($439 \text{ K} < T < 458 \text{ K}$); f) fase V, uma fase que é paraelétrica com estrutura monoclínica ocorre para temperaturas inferiores a 439 K . Na Fig. 2.4 apresentamos a estrutura do RLS à temperatura ambiente.

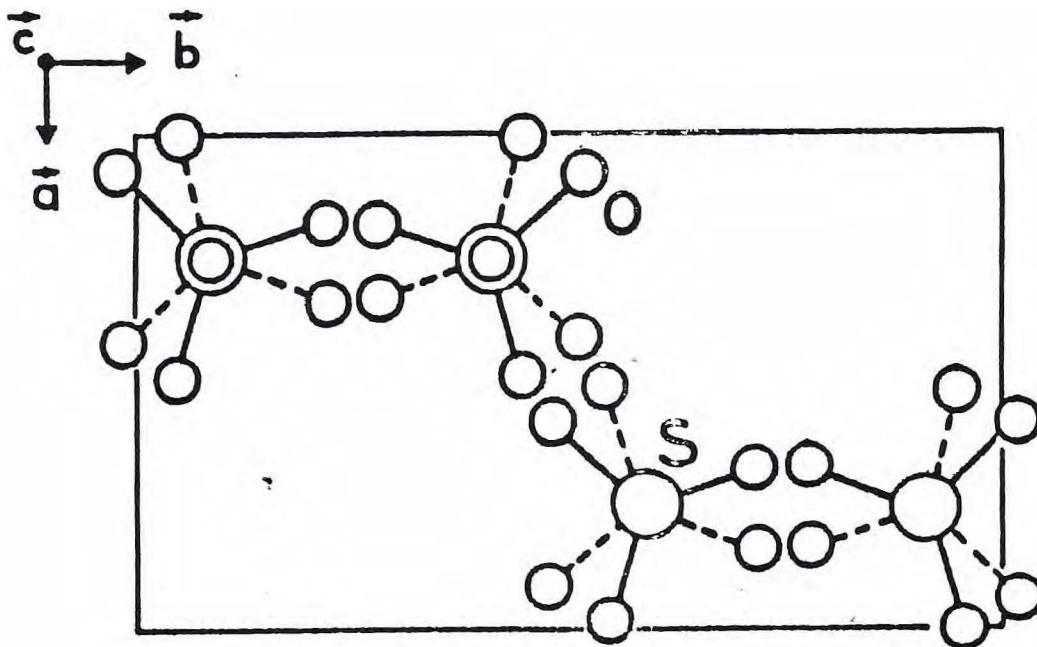


Fig. 2.4: Estrutura cristalina do RLS à temperatura ambiente.

Estas várias transições no RLS são bastante diversas umas das outras. Por exemplo, a transição em 477 K pode ser vista como uma transição do tipo ordem - desordem, enquanto que as transições em 439 K e 458 K são mais apropriadamente classificadas como transições do tipo deslocamento [48]. Assim, a fim de se derivar um parâmetro de ordem para descrever as transições de fase no RLS mais de uma descrição é necessária, como mostrado na Ref. [48].

As várias fases foram investigadas por diversas técnicas experimentais como difração de raio-X [49], espalhamento Raman [50], espalhamento Brillouin e birrefringência [48], medidas elétricas [51], espalhamento de nêutrons [52], entre outros.

Além do RLS ter sido estudado com a temperatura, também investigou-se o seu comportamento tanto com campo elétrico aplicado [53], quanto com aplicação de pressão hidrostática [33].

Com a aplicação de um campo elétrico externo foi observado a indução de uma nova fase polar (fase VI) com o grupo espacial desta nova estrutura sendo o C_{2v}^{12} [53]. Com pressão hidrostática foi observado que o cristal de RLS sofre duas transições de fase para pressões inferiores a 95 kbar. A primeira ocorre em $P = 25$ kbar e a segunda ocorre em $P = 55$ kbar [33]. A primeira das transições é irreversível, enquanto a segunda transição é reversível, sendo observada uma histerese [53]. É possível que o mecanismo microscópico destas transições com a pressão seja de deslocamento iônico. Estudos com a técnica de raio-X serão necessários para se compreender melhor estas transições de fase.

2.6. O cristal de CsLiSO_4 :

Na temperatura ambiente o CsLiSO_4 (CLS) possui simetria ortorrômbica D_{2h}^{16} ($Pnma$) com quatro moléculas por célula unitária [54]. Nesta fase os tetraedros SO_4 vibram como um todo em torno do eixo c , ocupando com igual probabilidade duas posições simétricas com respeito ao plano de simetria [55]. Quando o CLS sofre uma transição de fase na temperatura de 202 K [54] ele passa para uma estrutura monoclinica C_{2h}^5 , fase ferroelástica, permanecendo ainda quatro moléculas na célula unitária. A transição de fase para a estrutura monoclinica ocorre com uma rotação do íon SO_4 em torno do eixo- c de um ângulo de 14° , sem haver distorção dos tetraedros de SO_4 e LiO_4 [56]. A Fig. 2.5 apresenta a estrutura do CLS à temperatura ambiente.

Depois do KLS, o cristal de CLS é o material de sulfato duplo que mais possui trabalhos na literatura. Isto deve-se ao fato deste material ser simples do ponto de vista da quantidade de fases apresentadas num amplo espectro de temperatura [57]. As propriedades ferroelásticas do CLS são descritas na Ref. 58, enquanto que resultados piezo-óticos, termo-óticos e elásticos são apresentados nas Refs. 59 e 60. Já a dependência com a temperatura da birrefringência e constantes elásticas medidas nas vizinhanças da transição de fase ferroelástica é fornecida nas Refs. 61 e 62. Esta transição, segundo resultados de medidas elásticas, dielétricas e térmicas indicam que a transição é de segunda ordem [63, 64].

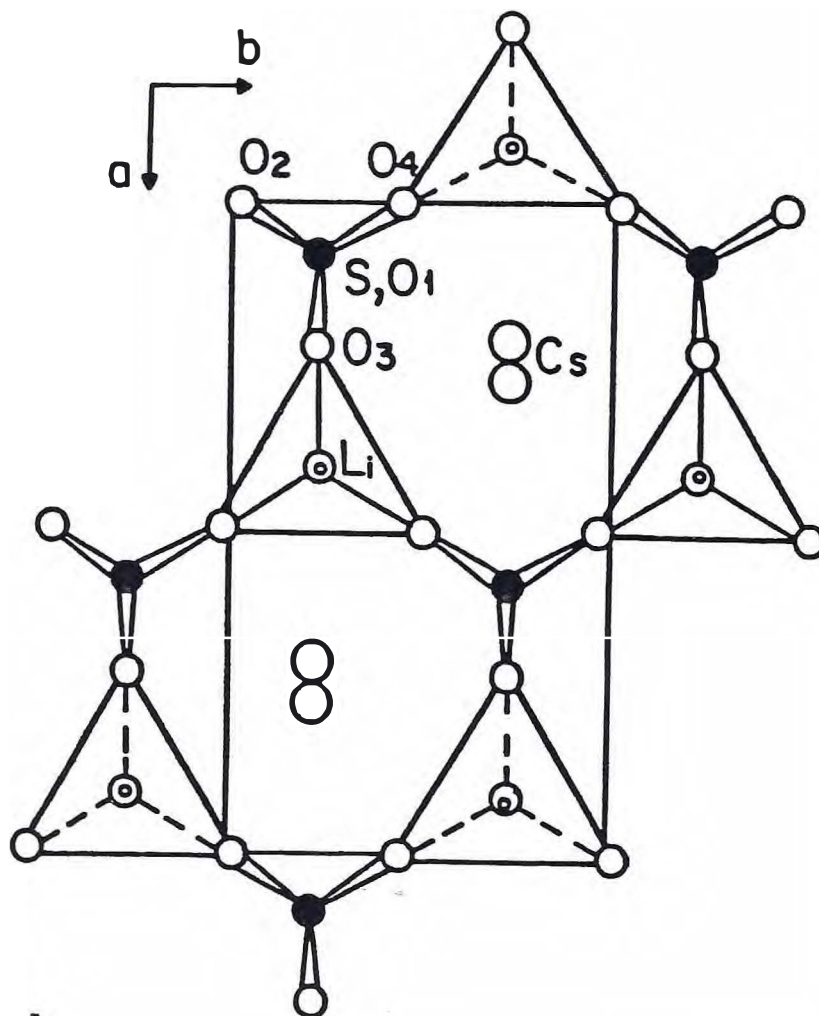


Fig. 2.5: Estrutura cristalina do CLS à temperatura ambiente.

Estudos com variação de pressão hidrostática em cristais de CLS também já foram reportados na literatura. Medidas de propriedades elétricas com a pressão variando até 0.7 GPa mostram a variação da temperatura da transição de fase [65], enquanto que medidas óticas realizadas até uma pressão de 13.5 GPa mostram que o

CLS passa para uma nova estrutura através da observação de alguns modos internos do SO_4 [34].

2.7. Conclusão:

O objetivo deste capítulo foi apenas dar uma visão do contexto no qual se insere o estudo do $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$. Como foi visto estes materiais apresentam uma complexa seqüência de transições de fase e o seu entendimento ainda não é completo. Mais estudos se fazem necessários. Isto porque a quantidade de conhecimento na área cresce a cada ano que passa. Novos resultados que abrem outras linhas de pesquisa surgem rapidamente. Para ficarmos com apenas um exemplo, podemos citar as transições de fase difusas, as fases “*glass like*” e outras propriedades menos usuais dos sólidos [66]. Um perfeito entendimento da dinâmica dos sulfatos duplos pode ser de grande ajuda na compreensão destes novos fenômenos que vêm sendo descobertos nos laboratórios.

O objetivo primordial desta tese ao estudar um sistema como o $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ é exatamente lançar à luz novos resultados que ajudem a explicar o comportamento dos sulfatos duplos sob as diversas óticas que os mesmos podem ser observados.

CAPÍTULO 3:

Descrição experimental

Neste capítulo fazemos uma descrição detalhada sobre as técnicas experimentais utilizadas para o desenvolvimento do nosso trabalho de dissertação. Inicialmente falamos a respeito do crescimento dos cristais utilizados nos experimentos. A seguir discutimos os procedimentos de orientação dos cristais, corte e polimento das amostras.

Fazemos a seguir uma discussão teórica sobre os dielétricos e discutimos como foram realizadas as medidas de constante dielétrica no nosso cristal. Por último fazemos uma rápida discussão sobre espalhamento Raman e apresentamos uma detalhada visão sobre o aparato experimental utilizado nas nossas experiências de espalhamento de luz.

3.1. As amostras:

3.1.1. Crescimento dos cristais:

As amostras usadas nas experiências descritas nesta dissertação, $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ ($x = 0,96$) foram crescidas pelo método da evaporação lenta do solvente. Neste método as quantidades estequiométricas de Li_2SO_4 , K_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ são adicionadas a uma determinada quantidade de água bidestilada, que constitui o solvente da solução. A pesagem do soluto foi feita em uma balança digital com precisão de três casas decimais para o peso medido em gramas. Após a solução encontrar-se supersaturada, o que é conseguido adicionando-se paulatinamente os sais

à água, a uma temperatura de aproximadamente 30 ° C, faz-se a filtragem da solução para retirar-se excessos de solutos, eventuais impurezas sólidas da solução, ou mesmo microcristais oriundos da cristalização do material por causa da variação da temperatura da solução durante o processo de preparação.

A temperatura de preparação das soluções de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ não ultrapassava 30 ° C porque verificou-se nos primeiros experimentos de crescimento, nos quais a temperatura era de até 35 ° C, que uma grande quantidade de amônia era perdida no aquecimento. Este fato foi verificado por causa do cheiro característico do gás amônio que era sentido durante a preparação das soluções.

Depois da filtragem as soluções foram colocadas em dois diferentes ambientes para se descobrir a melhor temperatura de crescimento. O primeiro foi uma geladeira na temperatura de 5 ° C e o segundo foi uma cuba de crescimento de cristais a uma temperatura de 28 ° C. Verificou-se que no primeiro caso os cristais nem sequer cresciam (num período de aproximadamente 6 meses). No segundo caso as amostras obtidas, de uma maneira geral, eram de boas qualidades no que se refere à cristalinidade e homogeneidade dos cristais. Entretanto, verificou-se que apesar da temperatura ser de 7 ° C abaixo da temperatura na qual se observou a evaporação do gás amônio, a quantidade de íon NH_4 que entrou como impureza em todos os cristais crescidos era inferior à quantidade colocada na preparação da solução. Isto pode estar significando que tanto a temperatura de preparação de 30 ° C seja alta para provocar a evaporação do gás amônio quanto a temperatura de crescimento de 28 ° C ainda seja alta para que mais gás amônio evapore do que os outros constituintes da solução.

De qualquer modo os cristais crescidos com 4 % de impureza amônio em relação ao potássio foram preparados com uma porcentagem de pureza inicial de 20%. Acreditamos que este seja um dado importante para futuras preparações de soluções para crescimento de cristais de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ com diversos valores de x .

3.1.2. Preparação das amostras:

A primeira etapa da preparação das amostras consistiu na orientação dos cristais por meio de raio-X e por meio da observação da luz transmitida num microscópio com polarizadores. Através de difração de raio-X realizada no Laboratório de Difração de Raio-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará verificou-se que a estrutura cristalina básica do $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ com 4 % de amônio é aquela do LiKSO_4 , o que indica que o íon amônio está ocupando sítios que deveriam ser ocupados por átomos constituintes do sulfato de lítio e potássio. Uma vez que as dimensões iônicas dos íons K^+ e NH_4^+ são aproximadamente iguais, então certamente o íon amônio entra na estrutura do LiKSO_4 nas posições que deveriam ser ocupadas por íons de potássio.

A etapa seguinte à orientação dos cristais é o corte das amostras. Para proceder ao corte das amostras é necessário que o cristal seja colado numa base metálica e levado à máquina de corte. Geralmente as amostras são coladas nesta base com cera de carnaúba ou cera de abelha e, após o corte, descoladas aumentando-se a temperatura da base aço inoxidável. Entretanto, no processo de derreter a cera e no processo de descolar a amostra da base a temperatura pode chegar até a 60 ou 70 ° C, o que provocaria a perda da amônia do interior da estrutura cristalina. Para evitar-se

este dano irreversível nas nossas amostras colamos os cristais nas bases com cola “superbonder” e após os cortes descolamos as amostras submergindo-as em acetona.

Os cortes foram feitos numa máquina de fio diamantado fabricado no próprio Departamento de Física da U.F.C. A pressão do fio sobre a amostra, que define o tempo gasto no processo do corte, bem como a qualidade da superfície obtida, é definida pela quantidade de pesos colocadas num braço de alavanca da máquina de corte. Geralmente quando se coloca muito peso o corte sai mais rápido mas a qualidade da superfície obtida é pior, chegando às vezes até a quebrar o cristal. Ou seja, deve haver um compromisso entre a qualidade da superfície a ser obtida no corte e o tempo em que o corte deve ser efetuado.

Durante o corte lubrificou-se a amostra e o fio diamantado com óleo “Singer” de modo a diminuir o calor sobre a amostra provocado pelo atrito entre os dois elementos.

Como última etapa de preparação das amostras para os experimentos, fazíamos o polimento das amostras. O polimento dependia de se a amostra seria usada em experimentos de constante dielétrica ou em experimentos de espalhamento Raman. No primeiro caso fazia-se um desbaste das superfícies cortadas com lixas de números 400, 600, 1000 e 1200. Para amostras a serem usadas em experimentos de espalhamento Raman, além dos desbastes com as lixas acima citadas fazíamos um polimento nas superfícies com pasta de diamante com granulações de 6, 3, 1 e $\frac{1}{4}$ μm fornecidas pela Arotec S.A. sobre panos de feltros também da Arotec S.A., que eram acondicionados sobre placas de vidro. Este polimento com pastas de diamantes com

várias graduações das granulações tinha o objetivo de se obter uma superfície perfeitamente polida e, como consequência, se conseguir um ótimo sinal Raman. O polimento era realizado com extremo cuidado, de tal forma que entre a colocação de uma pasta de diamante e outra (em panos de feltro distintos) as superfícies eram limpas de tal sorte que os grãos de diamante de maior granulação não contaminassem o pano usado com pasta de outra granulação.

3.2. Constante Dielétrica:

3.2.1. Discussão Teórica:

Os dielétricos são materiais ou meios que apresentam um momento de dipolo elétrico. Ele é caracterizado por uma polarização \mathbf{P} (que é o momento de dipolo por unidade de volume) dado por: $\mathbf{P}(\mathbf{x}) = \sum N_n \langle \mathbf{P}_n \rangle$, onde \mathbf{P}_n é o momento de dipolo do n-ésimo tipo de molécula do meio e N_n é o número médio por unidade de volume do n-ésimo tipo de molécula no ponto \mathbf{x} .

Existe dois tipos de polarizações: A primeira é a “espontânea” que é aquela que existe sem campo externo aplicado. Esta resulta da existência de dipolos microscópicos permanentes em certos cristais em consequência de suas estruturas cristalinas particulares. Como exemplo temos os materiais ferroelétricos e os materiais piezoelétricos. Um segundo tipo de polarização e também mais comum é aquela que ocorre induzida pela aplicação de um campo elétrico exterior \mathbf{E} num material isolante. Se o campo não for muito forte teremos uma proporcionalidade entre \mathbf{P} e \mathbf{E} ,

ou seja, $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$ em que χ é a susceptibilidade elétrica ou o parâmetro que descreve a resposta do meio ao campo elétrico.

Na escala atômica e molecular devemos considerar a existência de vários fenômenos que contribuem à polarização do meio e, portanto, da susceptibilidade χ . Primeiramente os átomos são polarizáveis pelo campo elétrico porque as cargas positivas dos núcleos e as cargas negativas dos elétrons são submetidas a forças em sentidos opostos. Elas se deslocam em sentidos opostos formando dipolos. É a polarização eletrônica.

Uma segunda polarização provém de moléculas que apresentam um momento dipolar permanente (a molécula da água , por exemplo). Neste caso o campo elétrico tende a alinhar os momentos dipolares individuais das moléculas para criar um momento dipolar macroscópico. É a polarização de orientação.

Para os cristais iônicos surgem as chamadas polarizações iônicas em consequência das deformações dos cristais, causadas por um campo elétrico.

Na caracterização de um dielétrico, além da susceptibilidade elétrica χ utiliza-se também a constante dielétrica ϵ definida por:

$$\epsilon = 1 + \chi$$

A polarização de um cristal produzida por um campo elétrico é um exemplo de uma propriedade anisotrópica (depende da direção de propagação do campo). Numa aproximação linear a polarização e campo elétrico estão relacionados por um tensor polar de segunda ordem, pois ambos são vetores polares. No caso de incluirmos termos não lineares teremos que introduzir tensores de ordem maior.

O efeito de uma polarização induzida por um campo elétrico equivale a uma densidade volumétrica de carga $-\nabla \cdot \mathbf{P}$ mais uma densidade superficial de carga no dielétrico igual a $\mathbf{n} \cdot \mathbf{P}$. Da lei de Gauss na forma diferencial (para um dielétrico sem excesso de carga) temos que:

$$-\nabla \cdot \mathbf{E} = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P}$$

ou ainda $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$

onde $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$ é o deslocamento elétrico [67].

Uma questão que levantamos é como chegar a estas constantes, a partir de algumas propriedades já conhecidas do material. O campo macroscópico no interior de um material dielétrico (\mathbf{E}) está relacionado com o campo aplicado (\mathbf{E}_a) por $\mathbf{E} = \mathbf{E}_a + \mathbf{E}_c$ onde \mathbf{E}_c é definido como o campo de despolarização. No caso de um dielétrico na forma de uma placa fina temos $\mathbf{E}_c = -4\pi \mathbf{P} = -4\pi \chi \mathbf{E}_a$. Este campo origina-se da densidade de carga induzida na superfície do dielétrico. Temos então que $\mathbf{E}_a = (\mathbf{1} + 4\pi \chi) \mathbf{E}$, ou seja, o campo elétrico \mathbf{E}_a entre as placas do capacitor e o dielétrico é igual ao vetor de deslocamento \mathbf{D} . Se o “gap” entre as placas e o dielétrico for pequeno então $|\mathbf{E}| \cong V/d$, onde V é a tensão aplicada e “d” a espessura do dielétrico.

Dependendo da frequência do campo incidente sobre um cristal, os núcleos do átomo ou íons, poderão ou não responder. Por exemplo, se um campo de alta frequência incide sobre determinado cristal, os núcleos não responderão a este campo, pois eles têm uma inércia muito grande. Já os elétrons executam um movimento perturbado e a nuvem eletrônica original é distorcida. Se a frequência for

baixa, os núcleos acompanharão o campo executando um movimento harmônico cuja amplitude dependerá da intensidade do campo elétrico aplicado e da constante elástica (derivada segunda do potencial) associada a este movimento.

Podemos agora dizer que a polarização eletrônica mede a distorção da nuvem eletrônica, enquanto a separação dos íons que está associada aos movimentos de dipolos induzidos na estrutura cristalina é o que definimos por polarizabilidade iônica. No caso de campo de alta frequência, apenas a polarizabilidade eletrônica entra no cálculo da polarizabilidade total, a qual pode ser obtida medindo-se o índice de refração do material. Numa boa aproximação teremos que $\epsilon \cong n^2$. Em baixas frequências ambas contribuem para a polarizabilidade total. O cálculo desta é feito medindo-se a constante dielétrica.

3.2.2. Aparato Experimental

Para a realização das medidas de constante dielétrica usou-se uma ponte de capacitância da General Radio Co. modelo 1615-A, um detetor de nulo modelo 1232-A, também da General Radio Co. e um oscilador externo da Hewlett-Packard modelo 33120-A.

O modelo 1615-a da ponte de capacitância é um modelo padrão para medidas de constante dielétricas em laboratórios. O chamado modelo de três terminais (dois dos quais possibilitam a medida, enquanto que o terceiro serve de blindagem à

capacitância a ser medida) foi o utilizado para se medir a capacitância de nossa amostra. Esta consistia numa placa de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ com 4% de amônio com uma espessura de 0,7 mm com tinta prata pintada nas duas superfícies, formando o chamado “wafer”.

O conjunto composto pela amostra mais as duas placas metálicas com a cola de prata ficam isolados do resto do sistema por duas pastilhas de polímero. Para a medida de temperatura utilizou-se um termopar de cobre-constantan que era soldado em uma das placas que estava em contato, via a cola de prata, à amostra em estudo.

A calibração do termopar era realizada sempre antes e depois das medidas de modo que tivéssemos a certeza de que nem antes e nem durante a medida, tivesse ocorrido algum problema com o nosso sistema de aferição de temperatura. Para isso medíamos a temperatura do nitrogênio líquido e a temperatura de fusão do gelo com o termopar.

A refrigeração das amostras nas medidas de constante dielétricas foram feitas com um criostato “Supervaritemp” para hélio líquido da Janis Research Company, modelo 8 DT operando com nitrogênio líquido. Durante as medidas a temperatura era mantida constante, dentro de $\pm 0,2\text{K}$ por meio de um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronic modelo 805.

3.3: Espalhamento Raman:

3.3.1. Discussão Teórica:

Sabe-se que quando luz com uma frequência de onda bem definida atinge um material, ela pode sofrer vários processos: ser refletida, ser transmitida, ser absorvida pelo meio através de mecanismos de multipolos ou espalhada, como pode ser visto na ref. [67].

O espalhamento consiste na indução de multipolos elétricos e magnéticos por um campo eletromagnético (a luz de um laser, por exemplo) incidente sobre o sistema e na irradiação de energia por este sistema em direções diferentes daquela de incidência da luz. Nesta tese estaremos interessados particularmente no espalhamento a 90° , devido às informações que obteremos por espalhamento Raman.

O espalhamento Rayleigh acontece quando o mesmo é verificado com a frequência da luz sendo igual à frequência da luz incidente e no caso em que a frequência da luz espalhada é diferente da frequência da luz incidente, temos o espalhamento o chamado espalhamento Raman [68, 69].

O espalhamento Raman vem sendo observado em diversos tipos de materiais desde a sua descoberta em 1928. Com o advento do laser, porém, o número de estudos utilizando o efeito Raman aumentaram impressionantemente. Isto se deve ao fato de que a seção de choque efetiva para o espalhamento pelos fônons é da ordem de 10^{-27} cm^2 por célula unitária, o que implica que para se observar alguma coisa relevante numa experiência de espalhamento é necessário usar-se fontes de radiação bastante intensas.

A principal diferença entre o espalhamento inelástico vibracional em líquidos e em sólidos é que em líquidos a luz é espalhada pelas variações de polarizabilidade associadas com um modo vibracional da molécula. Nos sólidos, por exemplo num cristal iônico da forma A^+B^- , os pares iônicos oscilam; uma vez que a ligação entre os mesmos é muito forte, um dos íons A^+ induz um correspondente movimento de todos os íons B^- numa reação em cadeia contínua. Isto faz com que a molécula perda a sua identidade e a vibração torna-se uma onda que se propaga por todo o cristal. Esta onda é um modo normal de vibração do cristal, o fônon.

Processos Raman de primeira ordem envolvem fônons do centro da zona de Brillouin, enquanto processos de ordem superior envolvem fônons da fronteira da zona de Brillouin. Os experimentos e os resultados mostrados nesta tese referem-se a fônons do centro da zona de Brillouin.

3.2.2. Aparato Experimental:

Para obtermos os espectros Raman usamos um conjunto de aparelhos que basicamente era constituído de: um laser, um espectrômetro duplo conectado a uma fotomultiplicadora, um eletrômetro e um microcomputador, além de uma geladeira a hélio líquido e um sistema de vácuo para permitir as medidas de baixas temperaturas, Fig. 3.3. Além destes aparelhos utilizamos um conjunto de periféricos que consistia,

entre outros: espelhos, lente focalizadora, rodador de polarização, íris, polarizadores e prismas.

O laser utilizado como excitação da amostra foi um laser de argônio da Spectra Physics, modelo 170, operando na linha 514,5 nm com a potência de saída do tubo entre 600 mW e 1200 mW. Quando a luz saía do laser ela incidia num prisma que desviava o seu percurso de 90° e, novamente após percorrer aproximadamente um metro sobre a mesa a luz era desviada de 90 ° por um espelho. A seguir a luz passava por um rodador de polarização. A finalidade deste rodador de polarização era seleccionar a primeira componente do tensor Raman (P_2), que dependendo da orientação do cristal no dedo frio poderia ser as direções cristalográficas X, Y ou Z.

É importante destacar que a notação que será usada na descrição de todos os espectros Raman é a chamada notação de Porto $P_1 (P_2 P_3)P_4$, onde P_1 representa a direcção da luz que entra no cristal, P_2 representa a direcção da polarização da luz que entra no cristal, P_3 representa a direcção do campo eléctrico que sai do cristal, que é seleccionada colocando-se um polarizador na entrada do espectrômetro e, P_4 é a direcção em que a luz deixa o cristal [70].

Usávamos, a seguir, mais dois outros espelhos que conduziam a luz até a uma lente focalizadora e desta, finalmente, a luz entrava por uma janela de quartzo do dedo frio, atingindo a amostra em estudo.

Para a análise da luz espalhada pela amostra utilizamos um monocromador duplo da Spex, modelo 1402, equipado com uma fotomultiplicadora operando com uma tensão DC de 1500 V. Após a saída da fotomultiplicadora o sinal ($\sim 10^{-9}$ A) era lido num eletrômetro da Keithley Instruments, modelo 610C Solid State. Depois disto o sinal era enviado a um microcomputador que em tempo real o mostrava na tela. Simultaneamente o sinal era armazenado num arquivo em ASCII. A análise dos dados foi feita utilizando-se um microcomputador Pentium de 32 Mb de Ram, através do programa gráfico “Origen”, versão 3.5.

Para a realização das medidas a baixas temperaturas utilizamos um sistema de refrigeração de hélio a ciclo fechado da Air Products and Chemicals Inc., modelo CSA - 102, tipo CG1. Para a calibração da temperatura usamos um termopar do tipo cromel vs ouro - 0,07 % de ferro com um controlador de temperatura produzido no nosso laboratório. A leitura da temperatura era feita num multímetro digital da Hewlett - Packard, modelo 3465 - A, que permitia uma leitura em milivolts com quatro algarismos significativos. A referência do termopar era o ponto de fusão do gelo.

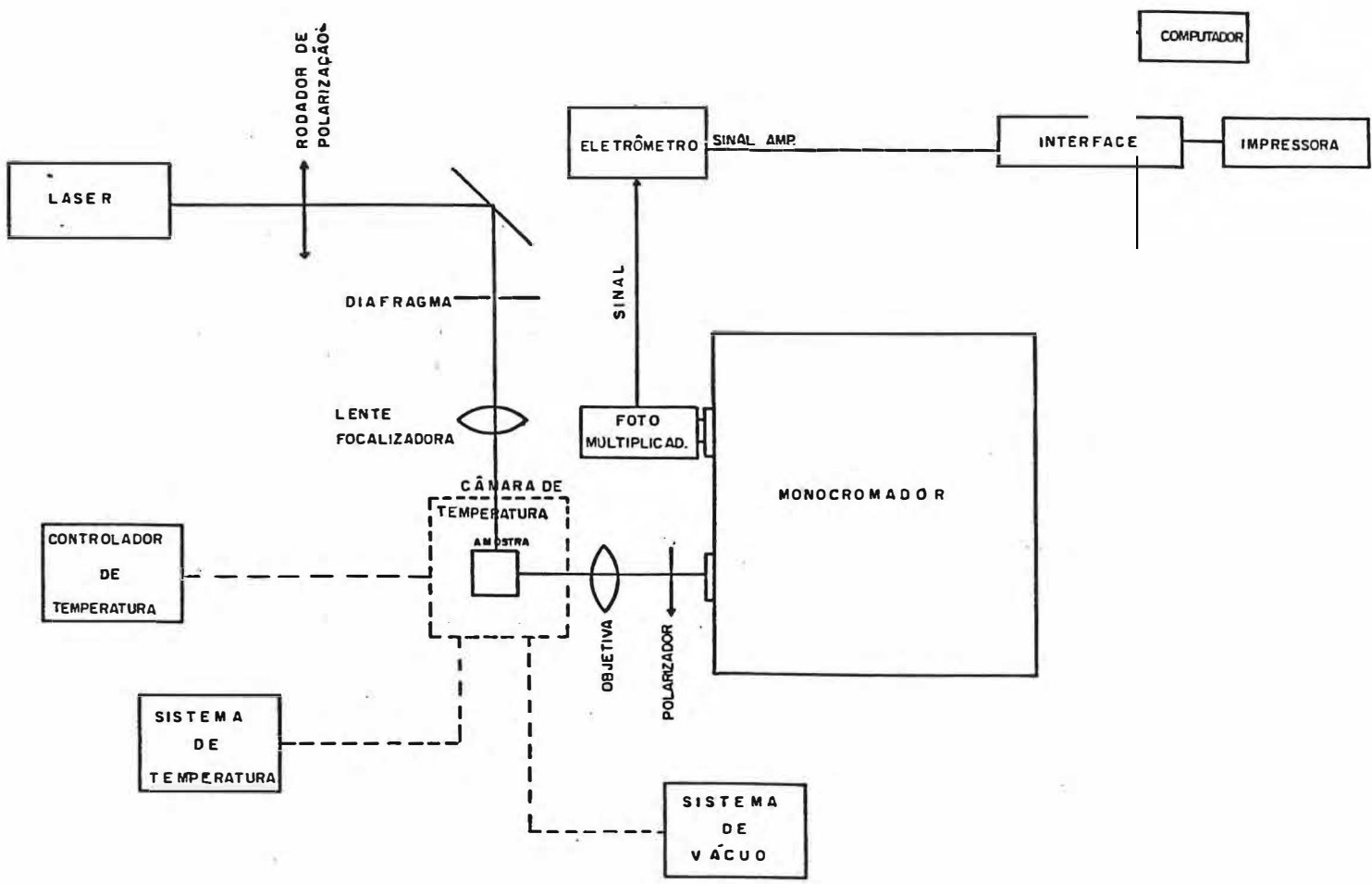


Fig. 3.1 Esquema da montagem experimental para a realização das medidas de espalhamento Raman

CAPÍTULO 4:

Resultados Experimentais

4.1. Introdução:

Neste capítulo discutimos detalhadamente os resultados de espalhamento Raman obtidos com os cristais de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ (KLAS), com $x = 0,96$. A análise é feita baseada numa comparação entre os nossos resultados e aqueles existentes na literatura sobre o LiKSO_4 (KLS). Um estudo de teoria de grupo servirá como embasamento teórico para a análise e compreensão dos resultados experimentais, bem como para a interpretação do que ocorre nas duas transições de fase apresentadas pelo novo material de KLAS no intervalo de temperatura entre 100 e 300 K.

4.2. Estrutura Cristalina:

O material utilizado nas experiências de espalhamento Raman foi o KLAS com uma percentagem de amônio de 4 %. A análise foi realizada no Laboratório de Química Ambiental do Departamento de Química Analítica e Físico - Química da U.F.C. sob responsabilidade dos Profs. Sandro Gouveia e Helena Becker, pelo método *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 1995, 18 th, APHA-AWWA-WPCF, da American Public Health Association, de Washington (não entraremos em detalhes da análise porque não é relevante no nosso estudo).

Com um pedaço do cristal no qual se retirou uma amostra para as medidas de espalhamento Raman realizamos uma medida de difração de raio - X no pó do material. Este difratograma foi gentilmente feito no Laboratório de Raio - X do

Departamento de Física da U.F.C. pelo Prof. Sasaki e é mostrado na Fig. 4.1. Nesta figura os círculos abertos representam os dados experimentais, enquanto que a linha cheia é o ajuste teórico.

Na obtenção deste difratograma usou-se uma radiação de cobalto com $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$. As medidas à temperatura ambiente mostraram que o cristal de KLAS possui uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3 (C_6^6)$ com duas moléculas por célula unitária, exatamente como acontece com o KLS. Os parâmetros da célula unitária são os seguintes:

$$a = b = 5,1426 \text{ \AA}$$

$$c = 8,6323 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ .$$

Na determinação da estrutura observou-se que o ajuste teórico difere do resultado experimental em 13,21 %.

Como as estruturas do KLS e do KLAS são iguais, isto significa que os íons de Li, K e SO_4 estão ocupando sítios de simetria $| (a+b) C_3 (2) |$, com dois íons por cada sítio de simetria C_3 . Uma vez que o NH_4 está entrando na estrutura cristalina do KLS como impureza na posição do íon potássio (os íons K^+ e NH_4^+ possuem aproximadamente as mesmas dimensões iônicas) então o NH_4 também ocupará sítios de mesma simetria dos outros íons do material KLS.

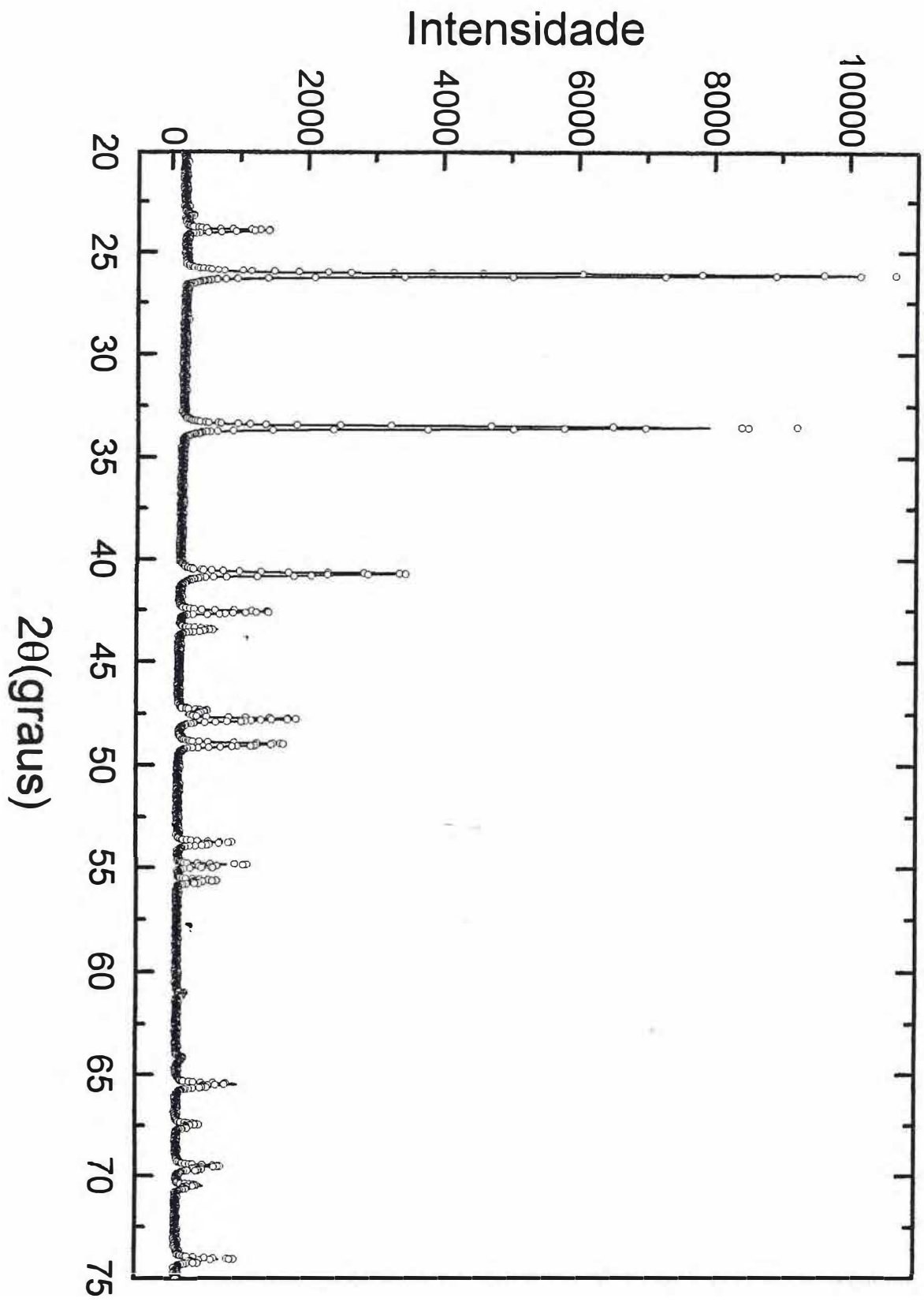


Fig. 4.1: Difratoograma de raio-X do cristal de KLAS.

4.3. Medidas de espalhamento Raman:

A determinação do número de modos normais de vibração de um material pode ser feita através de vários métodos. O que utilizaremos aqui é o método de correlação entre o grupo de simetria do íon isolado e o grupo de simetria do sítio ocupado pelo íon no cristal, conhecendo-se o grupo fator deste último. Os detalhes deste método são descritos minuciosamente na Ref. 71.

Os quatro íons de Li e K em dois sítios, na célula unitária, contribuem com doze modos translacionais distribuídos no grupo fator com a seguinte representação:

$$\Gamma_{\text{LiK}} = 2A + 2B + 2E_1 + 2E_2$$

O íon SO_4^- contribui com bandas no espectro Raman devido a seus modos internos. Seria esperado que também o íon NH_4^+ contribuísse com modos internos nos espectros Raman. Isto deve ser verdade, pelo menos nos casos em que o cristal de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ possuir uma grande quantidade de íons amônio, digamos, $1 - x > 0,3$. No caso do cristal que se discute nesta dissertação, a quantidade de íon amônio é muito pequena ($1 - x = 0,04$), o que implica que a contribuição para os modos internos do referido íon é praticamente nula. Além disto, existe o agravante de que a seção de choque de espalhamento do NH_4 é muito pequena e mesmo em cristais do tipo LiNH_4SO_4 os modos internos do íon amônio são observados com dificuldade [26]. Portanto, é praticamente impossível se observar modos internos do NH_4 no cristal que será discutido abaixo.

Isto não significa que o íon amônio não esteja dando contribuição alguma à dinâmica do cristal. De fato, veremos que as temperaturas das transições de fase do

crystal de KLS bem como as suas histereses são modificadas pela introdução do íon amônio, o que implica que toda a dinâmica do novo cristal é diversa daquela do KLS.

Os modos de vibração, translação e rotação do íon SO_4 podem ser obtidos fazendo-se a correlação entre o grupo e o sítio de simetria ocupado pelo caroço. Para isto faz-se necessário conhecer o grupo de simetria pontual da molécula isolada, no caso do SO_4 é T_d , os sítios de simetrias ocupados pela referida molécula no cristal de KLAS, no caso C_3 , e finalmente a simetria do grupo fator do cristal, no caso C_6 . A correlação completa é fornecida na Tab. 4.I.

Tabela 4.I

Correlação para o íon SO_4 no cristal de KLAS.

simetria do íon isolado - $2T_d$	Sítios de simetria C_3	simetria do grupo fator C_6
$A_1(V_1)$	A	$A(V_1, V_3, V_4, T_z, R_z)$
$E(V_2)$		$B(V_1, V_3, V_4, T_z, R_z)$
$F_1(R)$	E	$E_1(V_2, V_3, V_4, T_x T_y, R_x R_y)$
$F_2(V_3, V_4, T)$		$E_2(V_2, V_3, V_4, T_x T_y, R_x R_y)$

A teoria de grupo prevê para próximo do centro da zona de Brillouin ($k \cong 0$, que é válido para o método de correlação que estamos usando) a existência de um ramo A, um ramo B, um ramo E_1 e um ramo E_2 . As regras de seleção para o grupo fator C_6 mostram claramente que as representações irreduzíveis A, E_1 e E_2 são ativas no Raman (comportamento das componentes do tensor polarizabilidade), enquanto que as representações A e E_1 são ativas no infra - vermelho (IV) (comportamento das

translações, uma vez que o IV relaciona-se com o vetor momento de dipolo $\mathbf{p} = q \mathbf{r}$ [70]. Isto é apresentado na tabela de caracteres do grupo C_6 (Tab. 4.II). É mostrado com um certo detalhe na Ref. 72 uma discussão a respeito do cálculo dos modos normais de vibração de uma estrutura cristalina. Este cálculo é feito através da tabela de caracteres usando o número de átomos invariantes numa determinada operação de simetria, número de grupos estruturais, número de grupos mono - atômicos e poliatômicos invariantes sob uma determinada operação de simetria, caráter de uma representação, etc.,

Tabela 4.II

Tabela de caracteres para o grupo C_6

C_6	E	C_6	C_6^5	C_2	C_3	C_3^2	Regras de seleção
A	1	1	1	1	1	1	$T_z, R_z; \alpha_{xx}^z + \alpha_{yy}^z, \alpha_{zz}^z$
B	1	-1	-1	-1	1	1	
E_1	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	ε	ε^*	$T_x, T_y; R_x, R_y;$ $(\alpha_{xz}^x, \alpha_{yz}^y), (\alpha_{xz}^y, \alpha_{yz}^x)$
	1	$-\varepsilon$	ε^*	-1	ε^*	ε	
E_2	1	ε^*	ε	-1	ε	ε^*	$(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy})$
	1	ε	ε^*	-1	ε^*	ε	

$$\varepsilon = 2\pi i/6$$

Para cada modo normal apenas certas componentes da polarizabilidade variam durante a vibração: para o grupo C_6 os tensores polarizabilidade são dados por [68]:

$$A(z) = \begin{bmatrix} a & & & \\ & a & & \\ & & & b \end{bmatrix}$$

$$E_1(x) = \begin{bmatrix} & & c & \\ & & d & \\ c & & d & \end{bmatrix}$$

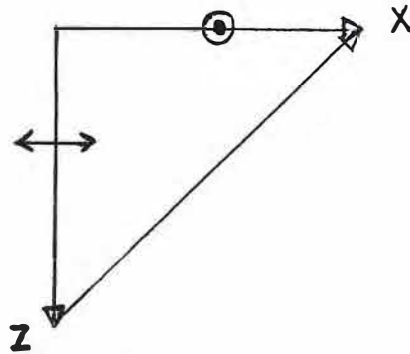
$$E_1(y) = \begin{bmatrix} & & -d \\ & & c \\ -d & & c \end{bmatrix}$$

$$E_2 = \begin{bmatrix} e & f \\ f & -e \end{bmatrix}$$

Obviamente, as informações à respeito do tensor polarizabilidade já estão contidas na tabela de caracteres do grupo fator C_6 (Tab. 4.II) de uma forma sucinta e elegante.

Como falamos no capítulo 3 a notação que será usada para descrever as geometrias de espalhamento é a notação de Porto $\mathbf{a}(\mathbf{bc})\mathbf{d}$, onde a letra \mathbf{a} simboliza a direção de propagação da luz incidente no cristal, a letra \mathbf{d} a direção de propagação da luz espalhada pelo cristal, a letra \mathbf{b} a direção de polarização da luz incidente e a letra \mathbf{c} a direção de polarização da luz espalhada.

Para exemplificar as idéias discutidas até este ponto consideremos um feixe de luz incidente e espalhado no cristal de KLAS na seguinte geometria de espalhamento $Y(XY)Z$. A luz incidente está propagando na direção Y com polarização X , é espalhada por um fônon do cristal saindo polarizada em Y e na direção Z . Neste processo devem ser conservados a energia e o momentum, ou seja, $\omega_f = \omega_i - \omega_s$ e $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$, onde ω refere-se à energia, \mathbf{k} ao vetor momentum e os índices f , i e s referem-se a fônon, luz incidente e luz espalhada (*scattered*, do inglês). Temos o seguinte esquema para os vetores momentum envolvidos no processo de espalhamento que ocorre na geometria de espalhamento $X(YX)Z$:



Esquema ilustrando a conservação do momentum para a geometria de espalhamento X(YX)Z para um cristal de KLAS.

Os trinta modos do íon SO_4 são, finalmente, distribuídos segundo as representações irredutíveis do grupo fator C_6 como:

$$\Gamma_{\text{SO}_4} = 5A + 5B + 5E_1 + 5E_2 ,$$

o que mostra que a distribuição dos modos do KLAS, contando as vibrações do Li, K e SO_4 é a seguinte:

$$\Gamma_{\text{KLAS}} = 7A + 7B + 7E_1 + 7E_2$$

Uma vez que os modos acústicos estão distribuídos como $\Gamma^{\text{acúst.}} = A + E_1$, chegamos com facilidade ao resultado que a distribuição dos modos óticos para o KLAS é:

$$\Gamma_{\text{KLAS}}^{\text{ótico}} = 11A + 12B + 11E_1 + 12E_2 .$$

4.4. Resultados:

4.4.1. Transição de Fase Bansal:

Lembrando a discussão empreendida no capítulo 2, foi mostrado através de estudo de raio-X [42, 43] e difração de nêutrons [44] que o KLS na temperatura ambiente cristaliza-se no grupo C_6^6 com duas moléculas por célula unitária. Quando se vai da temperatura ambiente para mais baixas temperaturas o cristal sofre uma mudança de fase na temperatura de 201 K, que é a chamada *transição Bansal*, nome

devido a um dos autores que mais minuciosamente estudaram esta transição de fase. Quando se passa de baixa temperatura para a temperatura ambiente a transição ocorre em $T = 253 \text{ K}$. Nesta transição de fase um dos íons do SO_4 gira de 108° em torno de um eixo que passa pelo átomo de enxofre e que está contido no plano xy , com o cristal indo para um grupo C_{3v}^4 [45, 46]. Resultados de raio-X [42] mostram o surgimento de um plano de espelho sem o desaparecimento do eixo hexagonal, o que indicaria que a nova fase seria C_{6v}^4 . Tal transição seria devido a uma rotação de aproximadamente 27° dos íons de SO_4 em torno do eixo C_6 . Segundo a Ref. [40] ocorre, na verdade, uma troca na orientação de todos os tetraedros provocada pela rotação dos íons SO_4 em torno do eixo z de 60° , dando como resultado final uma distribuição aleatória das possíveis orientações destes íons. Os resultados de raio-X mostrariam linhas devido as duas orientações dando um grupo espacial C_{6v}^4 , enquanto que por espalhamento Raman ambas as orientações possíveis corresponderiam a uma simetria C_{3v}^4 .

Também como já falado anteriormente alguns autores acreditam na coexistência das estruturas C_{6v}^4 e C_{3v}^4 na fase II [42]. Estes autores observaram que a transição é lenta, exigindo várias horas para se completar. Uma possível explicação para esta longa variação temporal poderia ser a qualidade do cristal ou o eventual tratamento térmico [36].

No KLS foi observado que na temperatura da transição Bansal os espectros da geometria $Y(ZZ)X$ da representação $A(\text{TO})$ não são afetados, o que indica que o movimento dos íons ocorre principalmente no plano XY . Este plano é o plano de base dos tetraedros do SO_4 . Destacamos que em pelo menos dois outros cristais da família dos sulfatos duplos acontece movimento de íons apenas no plano de base do SO_4 e os espectros da geometria $Y(ZZ)X$ não são afetados: o β -LAS [30] e o CLS [56].

As Figs. 4.2 e 4.3 apresentam os espectros Raman do cristal de KLAS para a geometria de espalhamento Y(ZZ)X no intervalo de temperatura entre 110 K e 300 K numa experiência na qual a temperatura do cristal era aumentada. A região coberta por estas duas figuras corresponde ao intervalo entre 0 e 600 cm^{-1} . O espectro tomado na temperatura de 252 K não possui uma boa relação sinal/ruído mas foi colocado apenas por motivo de comparação, uma vez que aparecerá em espectros de outras representações.

No intervalo de temperatura entre 242 K e 300 K não se observa nenhuma mudança relevante nos espectros Raman na geometria de espalhamento acima descrita. Neste intervalo de temperatura, sabe-se, acontece a chamada transição de fase Bansal no KLS.

Nas Figs. 4.4 e 4.5 apresentamos a evolução dos espectros Raman para o intervalo de temperatura entre 110 K e 300 K para a região de frequência entre 550 cm^{-1} e 1250 cm^{-1} , onde aparecem as bandas relacionadas ao *bending*, deformação simétrica ν_4 , os *stretching*, estiramentos simétricos e anti-simétricos, ν_1 e ν_3 respectivamente.

No espectro da temperatura ambiente (Fig. 4.3) observamos modos com frequências aproximadas de 127, 203, 372, 446 e 467 cm^{-1} no intervalo entre 0 e 600 cm^{-1} . No KLS [40] as mesmas bandas são observadas com energias que valem 128, 205, 370 cm^{-1} , respectivamente. De uma maneira mais ou menos geral modos com frequências inferiores a 500 cm^{-1} estão associados a vibrações da rede [70, 72 - 74], enquanto que modos com frequências superiores a 500 cm^{-1} estão associados com vibrações internas das moléculas que formam o composto. No caso do KLS o SO_4 possui duas vibrações do tipo estiramento (*stretching*), denominadas de ν_1 e ν_3 , e duas

vibrações do tipo deformação (*bending*), ν_2 e ν_4 . No íon livre as vibrações internas do SO_4 aparecem com as seguintes frequências [75]: $\nu_1 = 981 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 451 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 1104 \text{ cm}^{-1}$, e $\nu_4 = 613 \text{ cm}^{-1}$.

No KLS o modo em 128 cm^{-1} está associado ou a uma libração do SO_4 ou a uma translação do íon K [40]. O modo em 370 cm^{-1} está relacionado a uma vibração do Li - O [40]. Isto significa que no KLAS os modos observados em 127 e 372 cm^{-1} certamente corresponde a libração (ou translação) do SO_4 e vibração do tipo Li - O.

Os espectros da Fig. 4.3 no intervalo de temperatura entre 242 K a 300 K não mostram nenhuma mudança qualitativa, o que não nos permite inferir qualquer mudança na estrutura do cristal. Na Fig. 4.6 apresentamos um gráfico da frequência em função da temperatura para os modos que aparecem nos espectros da geometria X(ZZ)Y. Observa-se claramente que não existe nenhuma mudança no número de modos entre as temperaturas de 250 e 300 K, onde no KLS ocorre a transição de fase Bansal. Na Tab. 4.III apresentamos os modos observados em $T = 200 \text{ K}$ e $T = 300 \text{ K}$.

Tabela 4.III: Bandas do KLAS observadas na geometria Y(ZZ)X.

Y(ZZ)X		
T = 200 K	T = 300 K	Identificação
134,7	127,1	ext.
208,8	203,0	ext.
378,0	372,3	ext.
444,0	446,7	Li - O
468,6	466,7 *	ν_2
622,1	622,1	ν_4
1015,4	1013,5	ν_1
1123,0	1121,4	ν_3

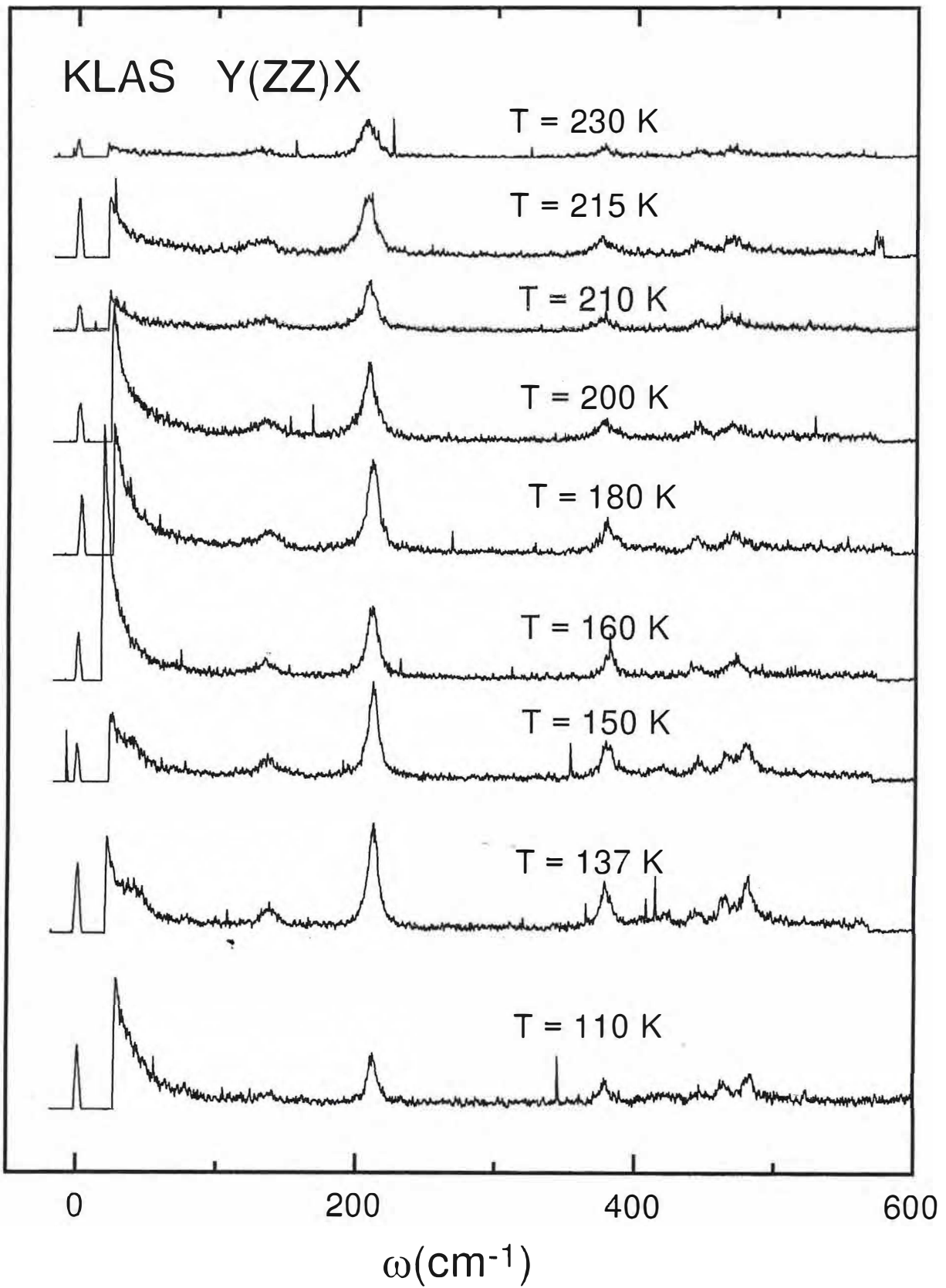


Fig. 4.2: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(ZZ)X da representação A no intervalo de temperatura entre 110 K e 230 K.

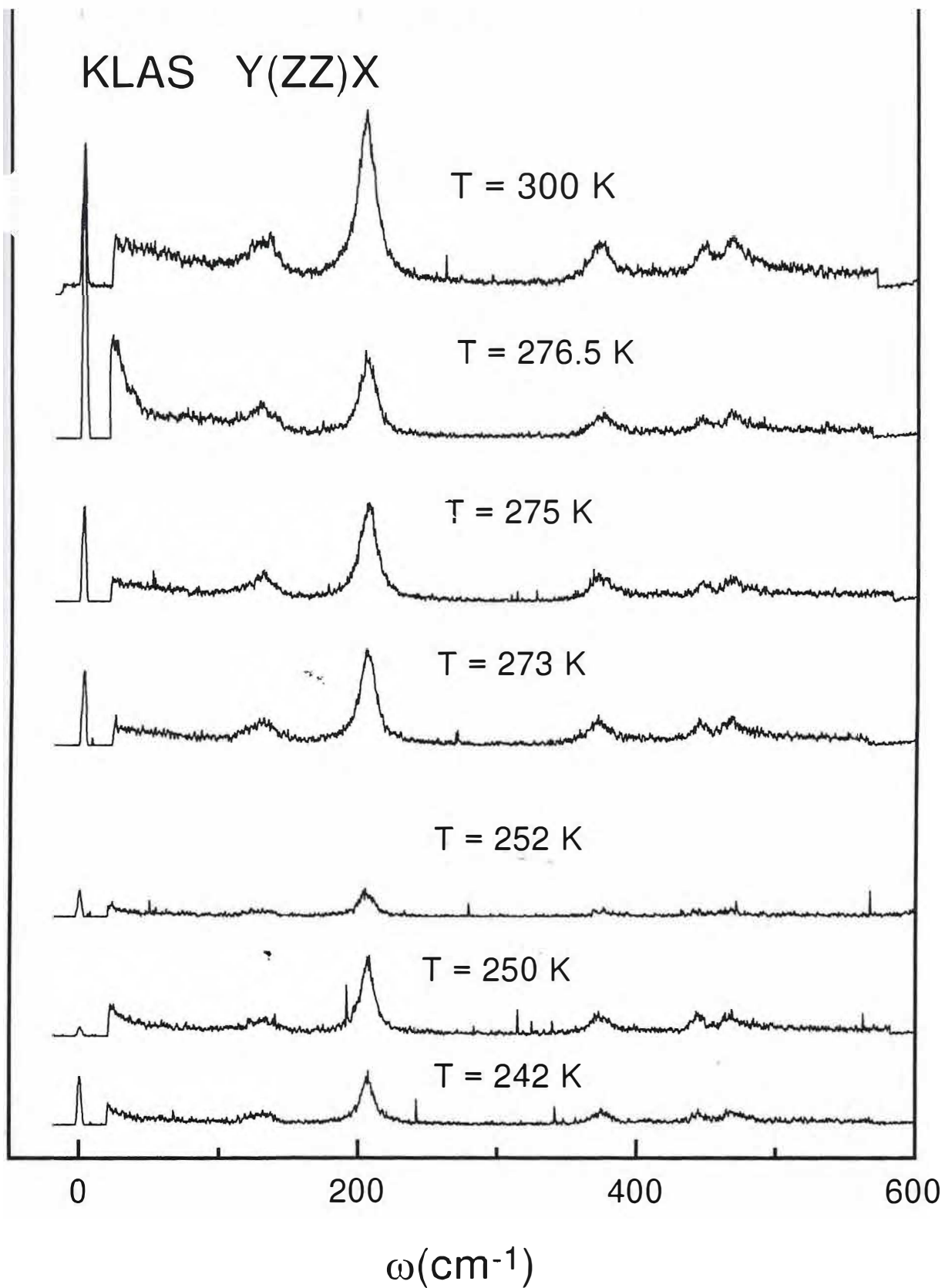


Fig. 4.3: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(ZZ)X da representação A no intervalo de temperatura entre 242 K e 300 K.

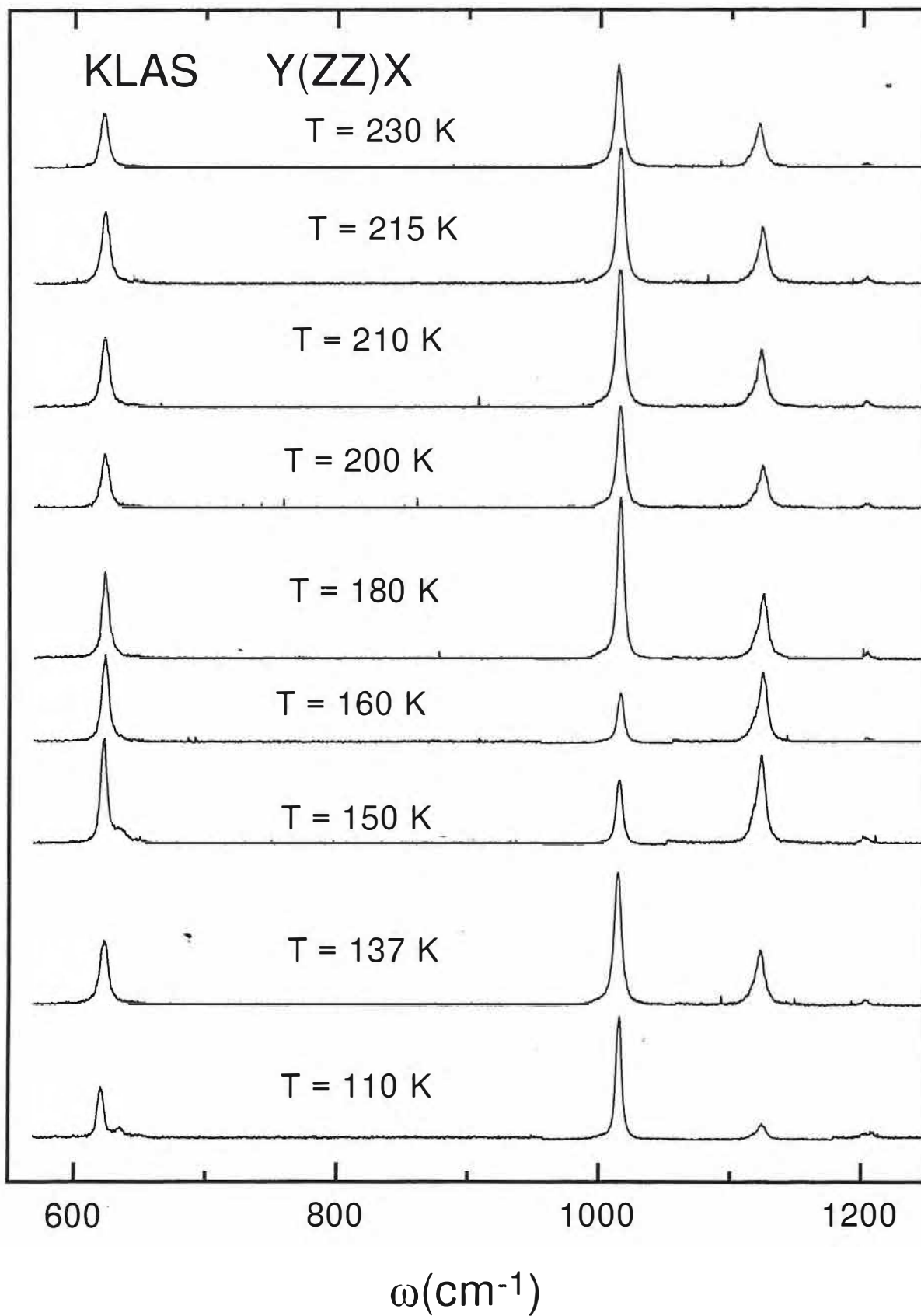


Fig. 4.4: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(ZZ)X da rep. A no intervalo de temperatura entre 110 K e 230 K (altas frequências).

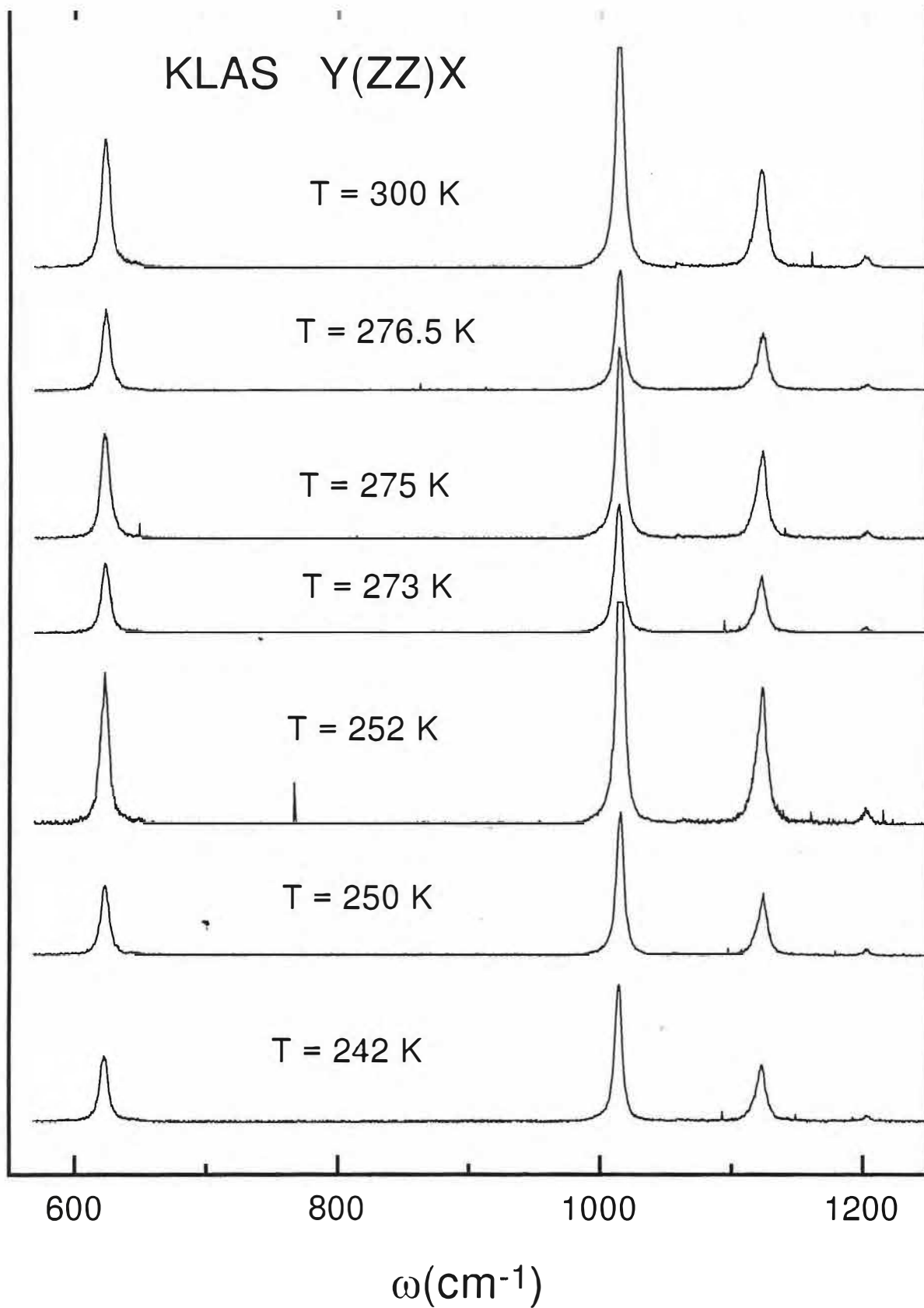


Fig. 4.5: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(ZZ)X da rep. A no intervalo de temperatura entre 242 K e 300 K (altas frequências).

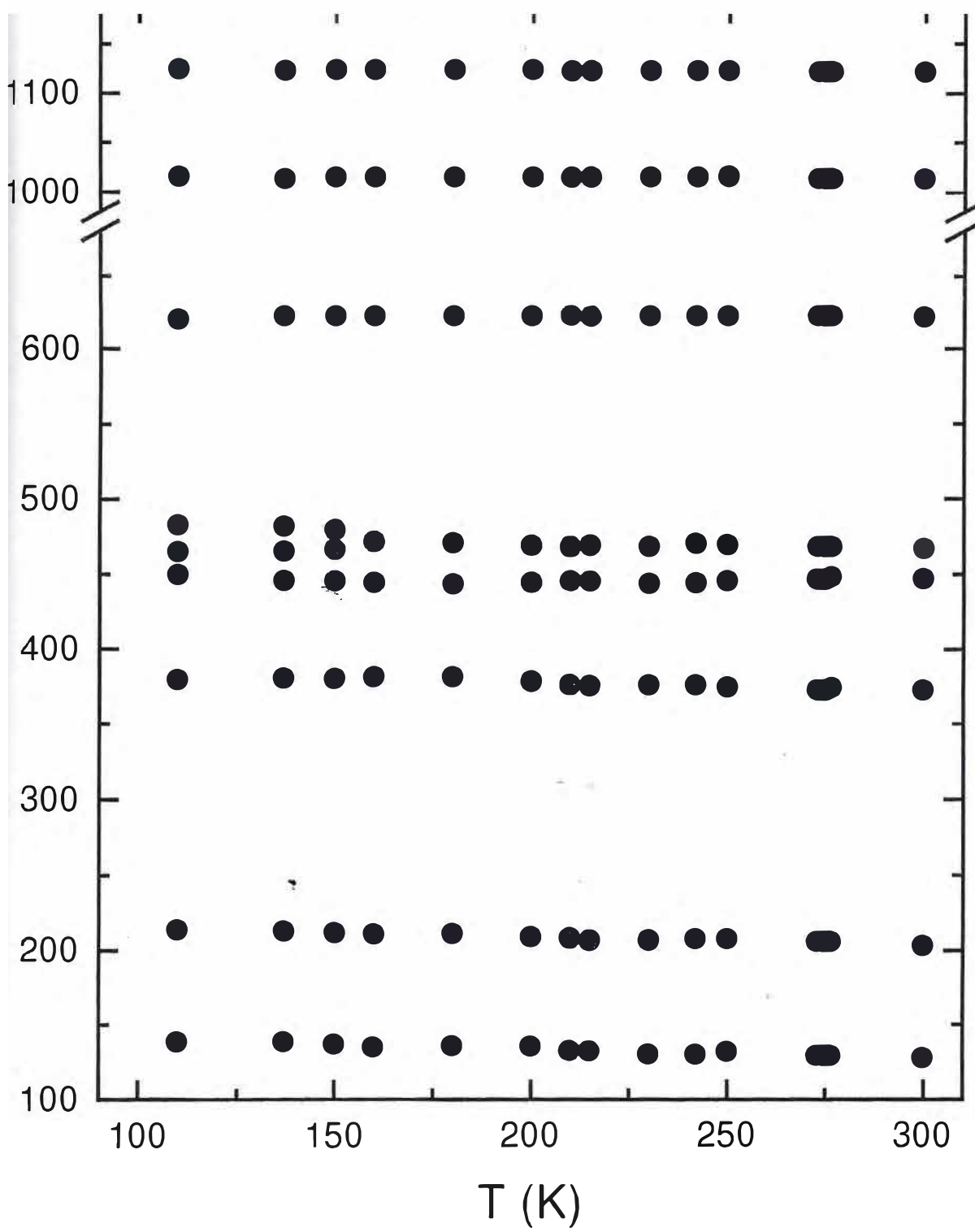


Fig. 4.6: Frequência dos modos Raman em função da temperatura para cristais de KLAS na geometria de espalhamento Y(ZZ)X.

Uma vez que os espectros Raman da geometria de espalhamento $Y(ZZ)X$ não revelam nada a respeito da transição Bansal para o cristal de KLAS vamos agora discutir os espectros obtidos na geometria $Y(XY)X$, representação irredutível E_2 do grupo fator C_6 . As Figs. 4.7 e 4.8 mostram espectros Raman para esta geometria de espalhamento no intervalo de temperatura entre 110 e 300 K para a região espectral entre -50 e 600 cm^{-1} .

Analisaremos minuciosamente, a princípio, a Fig. 4.8. No espectro tirado na temperatura de 300 K observamos dois intensos modos externos: um em $50,6$ e outro em $126,5 \text{ cm}^{-1}$. Segundo Bansal, o KLS apresenta na representação E_1 um modo em 40 cm^{-1} [46] que é devido a uma libração dos íons SO_4 em torno de um eixo perpendicular ao eixo c . Mendes Filho [40] observou um modo em 43 cm^{-1} no KLS, classificando-o ou como uma translação do SO_4 , ou uma libração do íon sulfato, ou uma translação do íon K^+ . Como a classificação apontando a referida vibração como uma libração foi feita baseada em dinâmica de rede, acreditamos que ela seja a mais correta. Tal modo apareceria na representação E_2 em 52 cm^{-1} . Nesta mesma frequência este modo foi observado na ref. 40. Isto significa que o modo em 50 cm^{-1} observado no KLAS na geometria $Y(XY)X$ deve ser classificado como uma libração do SO_4 . O modo em $126,5 \text{ cm}^{-1}$ foi observado na ref. 40 em 131 cm^{-1} tendo uma classificação ambígua, podendo ser novamente ou uma translação ou uma libração do SO_4 ou ainda uma translação do K^+ .

Temos ainda no mesmo espectro um modo com frequência de $401,3 \text{ cm}^{-1}$ e outro modo em $462,7 \text{ cm}^{-1}$. O primeiro deve-se a uma vibração $\text{Li} - \text{O}$ enquanto o segundo é um modo do tipo $\nu_2(\text{SO}_4)$ - deformação simétrica do íon SO_4 . Tais modos aparecem no KLS com frequências de 405 e 464 cm^{-1} .

Antes de continuarmos a discussão é interessante destacar que com as fendas usadas nos experimentos apresentados nesta dissertação, era para nós possível termos uma precisão nas medidas com um erro experimental de apenas $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Pode parecer estranho, portanto, fornecermos resultados com uma precisão em décimos de cm^{-1} . Isto deve-se ao fato de que as frequências apresentadas foram todas de ajustes de curvas do tipo lorentzianas aos dados experimentais. Em outras palavras, quando afirmamos que um pico está localizado em $401,3 \text{ cm}^{-1}$ deve-se ter em mente que existe uma possibilidade do seu real valor estar localizado numa região de $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$ em torno daquele número.

Na região de baixa frequência, o que se observa entre as temperaturas de 242 K e 300 K é que os dois modos estão presentes em todos os espectros. Na região de frequência entre 400 e 600 cm^{-1} uma clara mudança acontece entre as temperaturas de 276,5 e 300 K. No espectro da temperatura de 242 K um modo com frequência de 443 cm^{-1} é bem visível e possui intensidade semelhante ao modo com frequência de 469 cm^{-1} . Aumentando-se a temperatura este modo vai diminuindo de intensidade, sendo visível até a temperatura de 276,5 K. Acima desta temperatura ele não é mais visível. Este modo que desaparece acima de 276,5 K é um modo do tipo ν_2 (SO_4). O conhecimento de que um modo deste tipo está desaparecendo é importante para discutirmos a estrutura da fase abaixo da temperatura de transição.

As Figs. 4.9 e 4.10 apresentam espectros Raman para a geometria de espalhamento Y(XY)X para as temperaturas entre 110 K e 230 K na região espectral de 550 a 1250 cm^{-1} . O nosso interesse imediato é analisar os espectros da Fig. 4.10, $242 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. Em $T = 242 \text{ K}$ observamos modos em $635,2 \text{ cm}^{-1}$, $647,2 \text{ cm}^{-1}$, $1014,6 \text{ cm}^{-1}$, $1120,8 \text{ cm}^{-1}$ e $1203,9 \text{ cm}^{-1}$. Os dois primeiros são modos do tipo ν_4

(SO₄) - deformação anti-simétrica do SO₄, o terceiro é um modo do tipo ν_1 (SO₄) e os dois últimos são modos do tipo ν_3 (SO₄).

O que se observa muito claramente nestes espectros é que até a temperatura de 273 K quando se vai de baixas temperaturas até a temperatura ambiente existem dois modos do tipo ν_4 (SO₄). De fato, mesmo no espectro da temperatura de 273 K só é possível fazermos ajuste na região dos modos ν_4 com duas lorentzianas; apenas com uma lorentziana não conseguimos um bom ajuste. Entretanto, na temperatura de 275 K com apenas uma lorentziana podemos ajustar a banda Raman. Resumindo, na região dos ν_4 até a temperatura de 273 K existem dois modos do tipo deformação anti-simétrica do SO₄ e a partir de T = 275 K existe apenas uma banda associada ao referido modo.

Na região dos modos ν_3 (SO₄) - estiramento anti-simétrico do SO₄ - observamos duas bandas associadas a esta vibração até a temperatura de 276,5 K. Acima desta temperatura observamos apenas um modo do tipo ν_3 (SO₄). Estes resultados indicam que em torno da temperatura de 276 K certamente deve estar ocorrendo uma transição de fase do cristal de KLAS.

Na Fig. 4.11 apresentamos um gráfico da frequência das bandas Raman observadas no KLAS em função da temperatura para a geometria de espalhamento Y(XY)X. A reta paralela ao eixo da frequência para T > 276 K representa o limite entre a fase do cristal na temperatura ambiente e a fase abaixo da temperatura de transição.

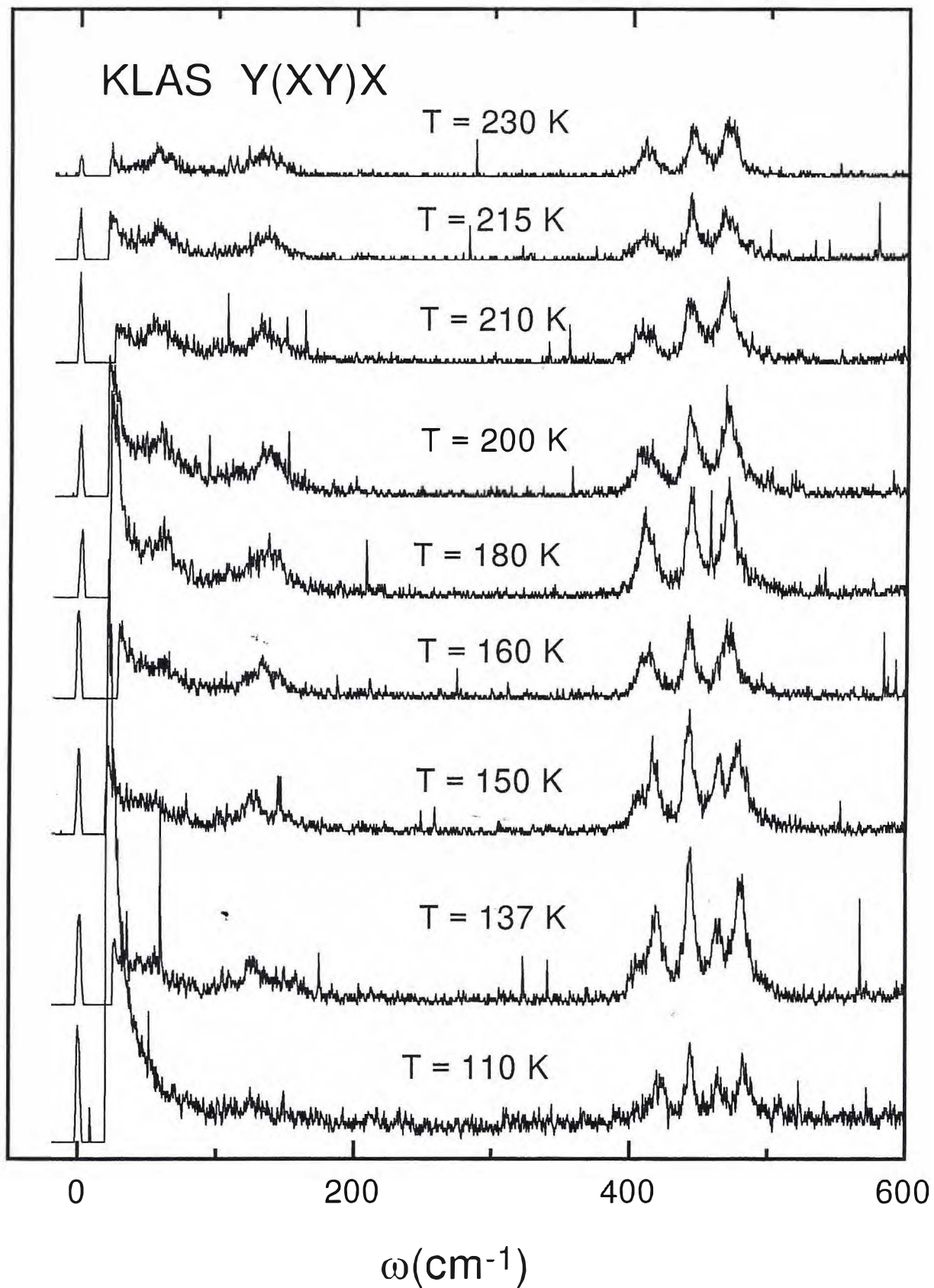


Fig. 4.7: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(XY)X da representação E_2 no intervalo de temperatura entre 110 K e 230 K.

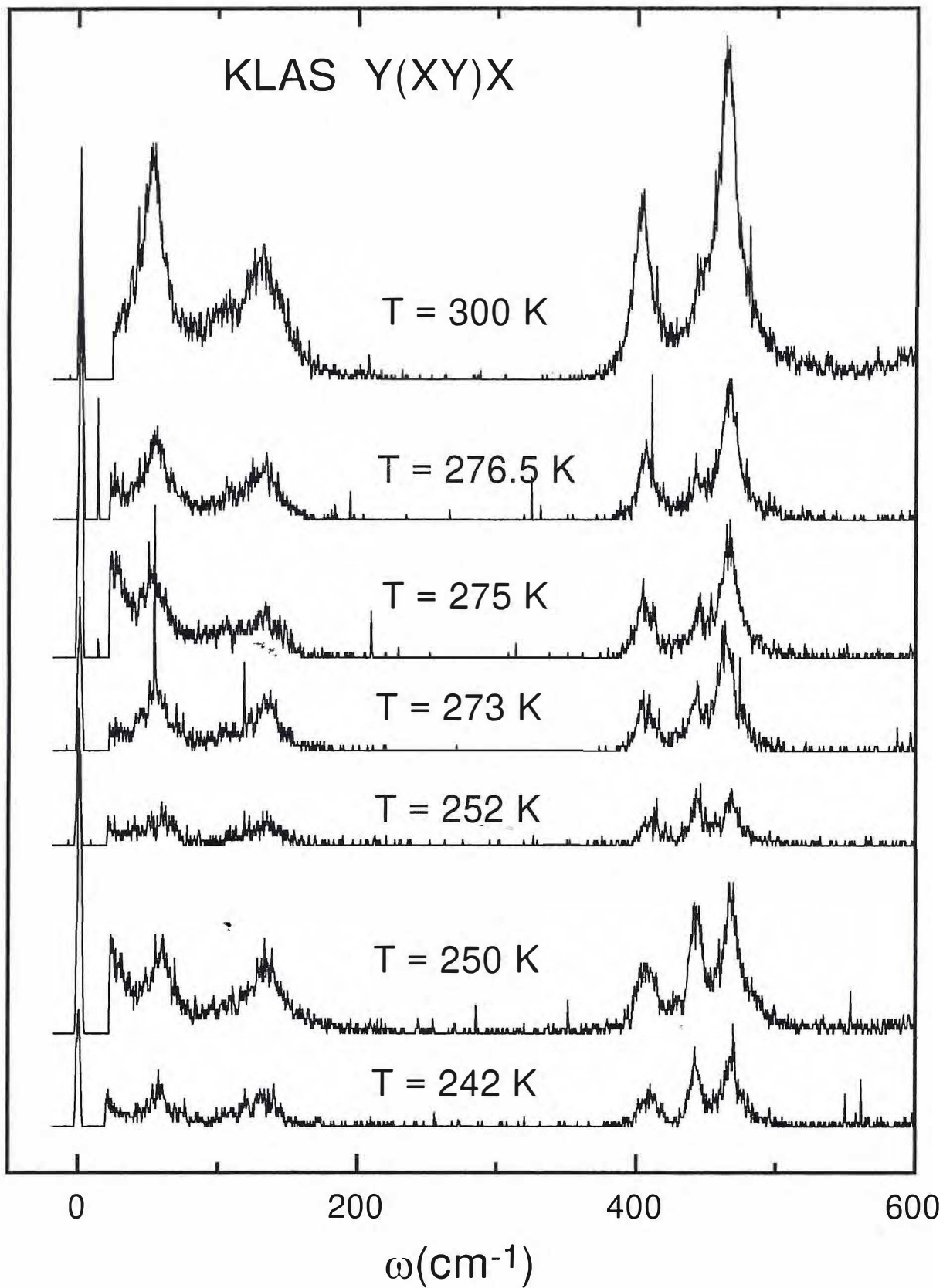


Fig. 4.8: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(XY)X da representação E_2 no intervalo de temperatura entre 242 K e 300 K.

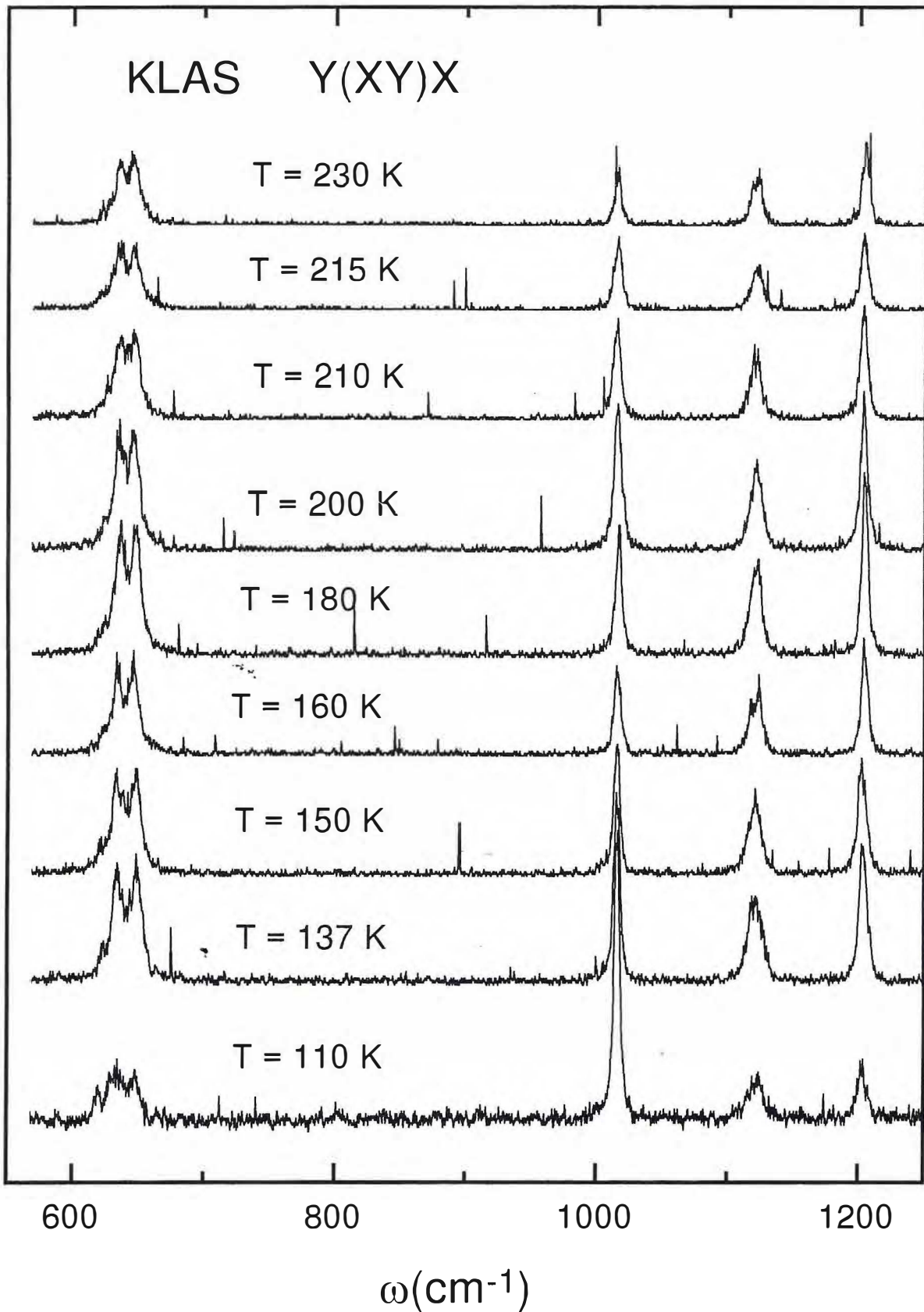


Fig. 4.9: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(XY)X da rep. E_2 no intervalo de temperatura entre 110 K e 230 K (altas frequências).

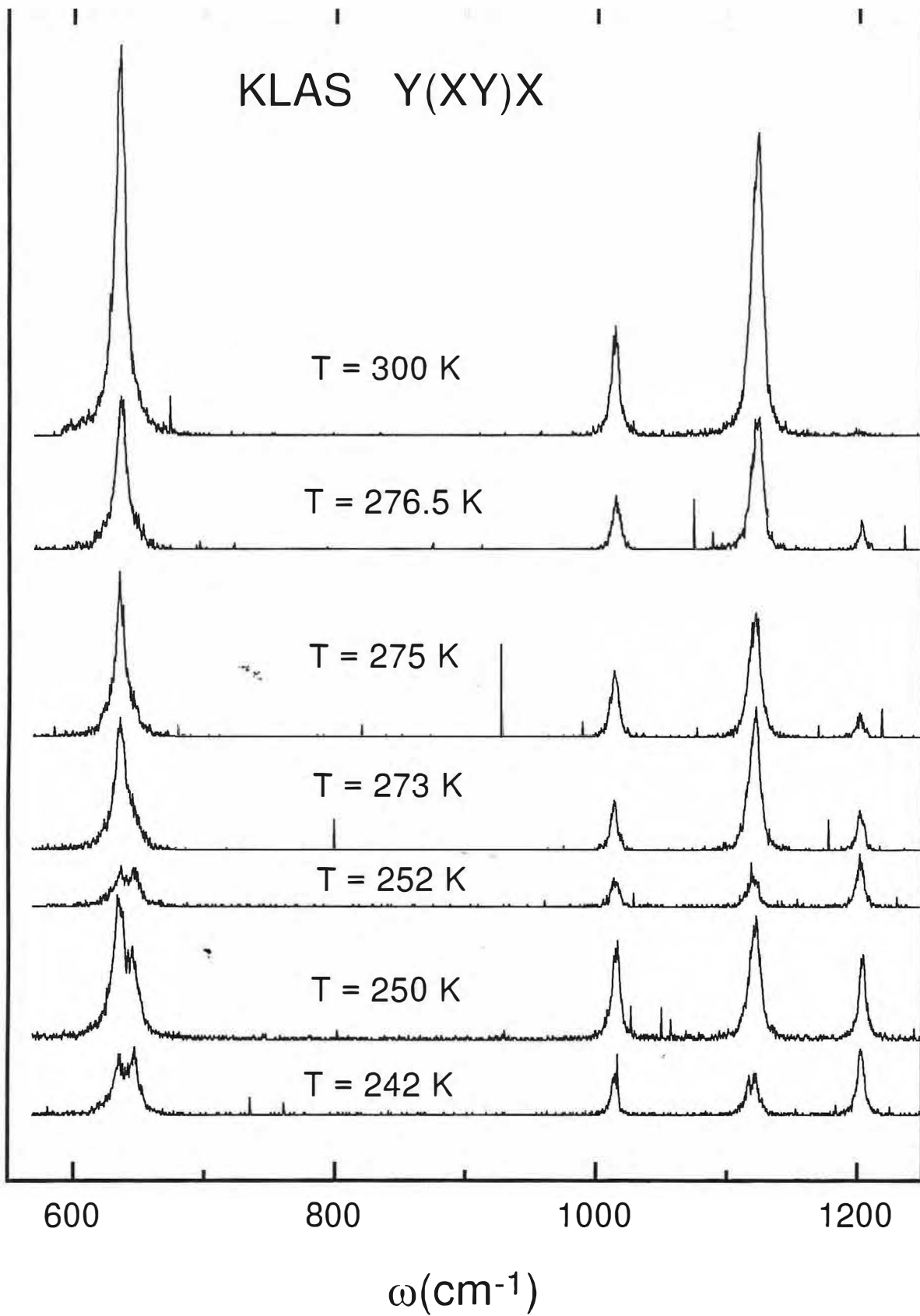


Fig. 4.10: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(XY)X da rep. E_2 no intervalo de temperatura entre 242 K e 300 K (altas frequências).

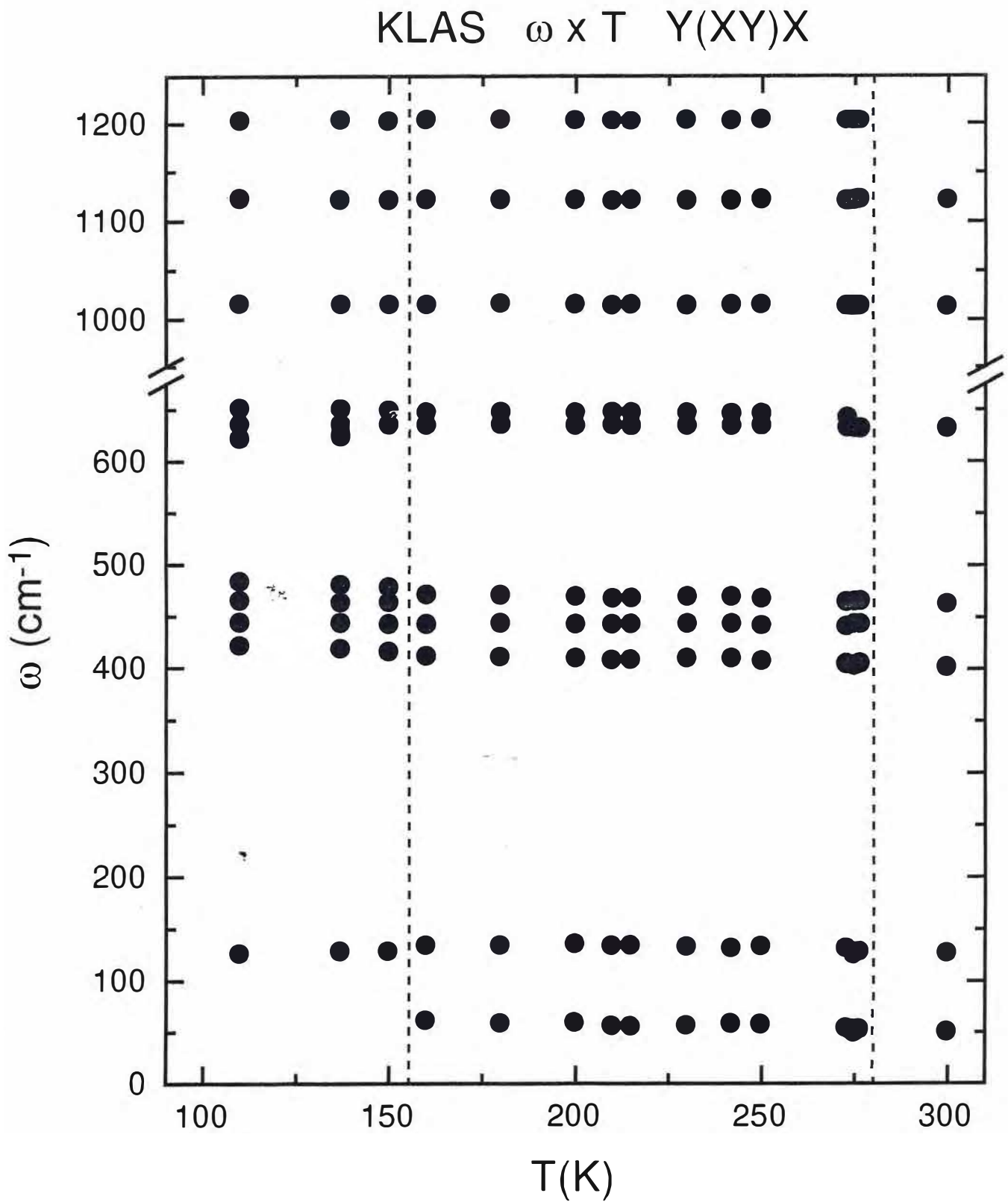


Fig. 4.11: Frequência dos modos Raman em função da temperatura para cristais de KLAS na geometria de espalhamento Y(XY)X.

Apresentamos na Tab. 4. IV uma relação dos modos observados em $T = 200$ K e $T = 300$ K para a geometria de espalhamento $Y(XY)X$ com suas respectivas identificações.

Tabela 4.IV: Bandas do KLAS observadas na geometria $Y(XY)X$.

Y(XY)X		
T = 200 K	T = 300 K	Identificação
59,4	50,6	ext.
135,5	126,5	ext.
410,0	401,3	Li - O
442,9	-	ν_2
470,2	462,7	ν_2
635,0	632,3	ν_4
647,0	-	ν_4
1015,3	1013,2 *	ν_1
1121,1	1121,5	ν_3
1203,3	-	ν_3

Antes de tentarmos uma explicação para o que deve estar ocorrendo na transição de fase que já sabemos existir vamos discutir os espectros tomados na geometria de espalhamento $Y(XZ)X$ onde são observados os modos da representação

Na Fig. 4.12 são mostrados os espectros Raman na região entre 0 e 600 cm^{-1} para temperaturas entre 110 e 230 K, enquanto que na Fig. 4.13 são mostrados espectros para a mesma região espectral e geometria de espalhamento $Y(XZ)X$, mas para temperaturas entre 242 K e 300 K.

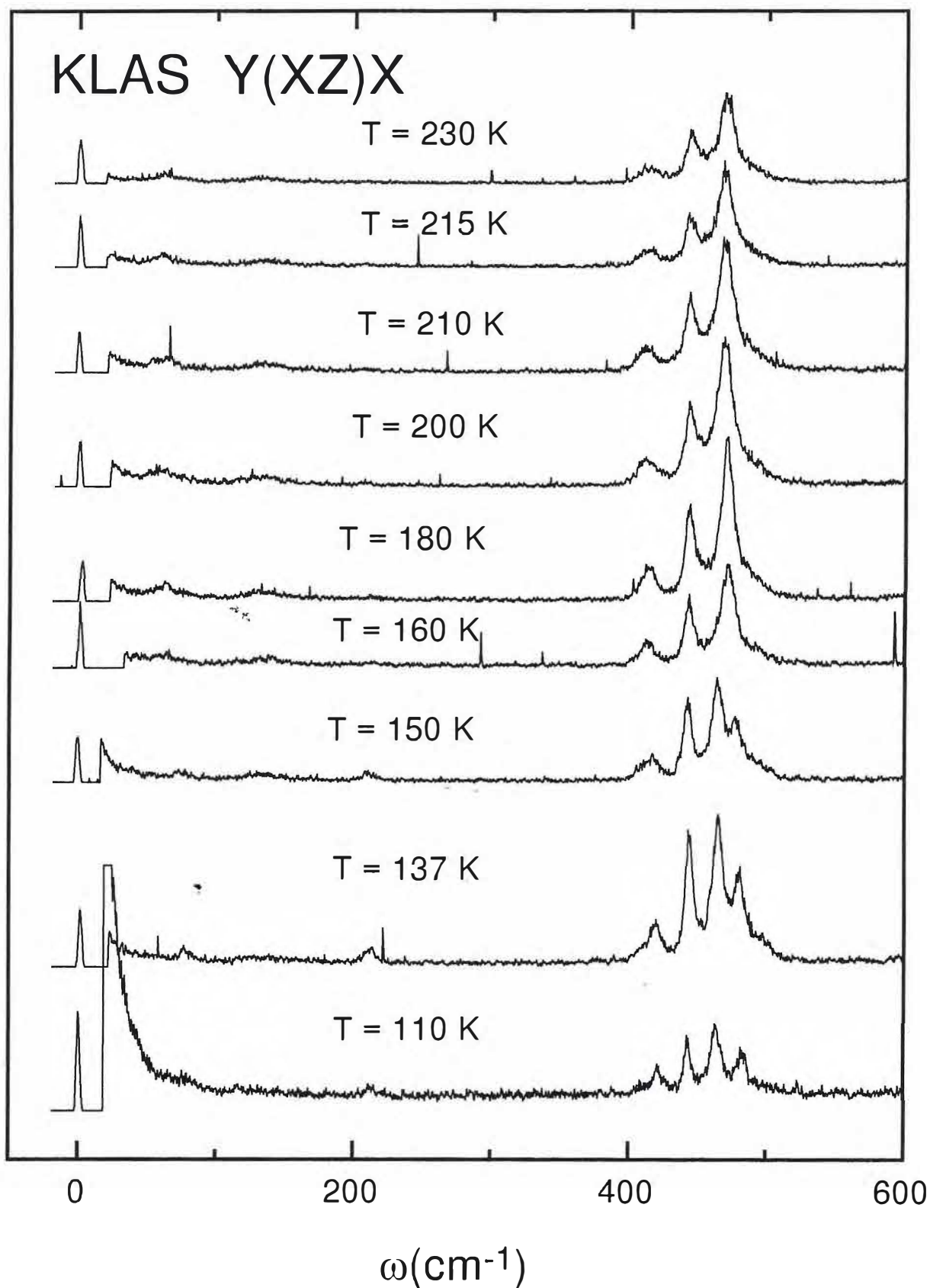


Fig. 4.12: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(XZ)X da representação E_1 no intervalo de temperatura entre 110 K e 230 K.

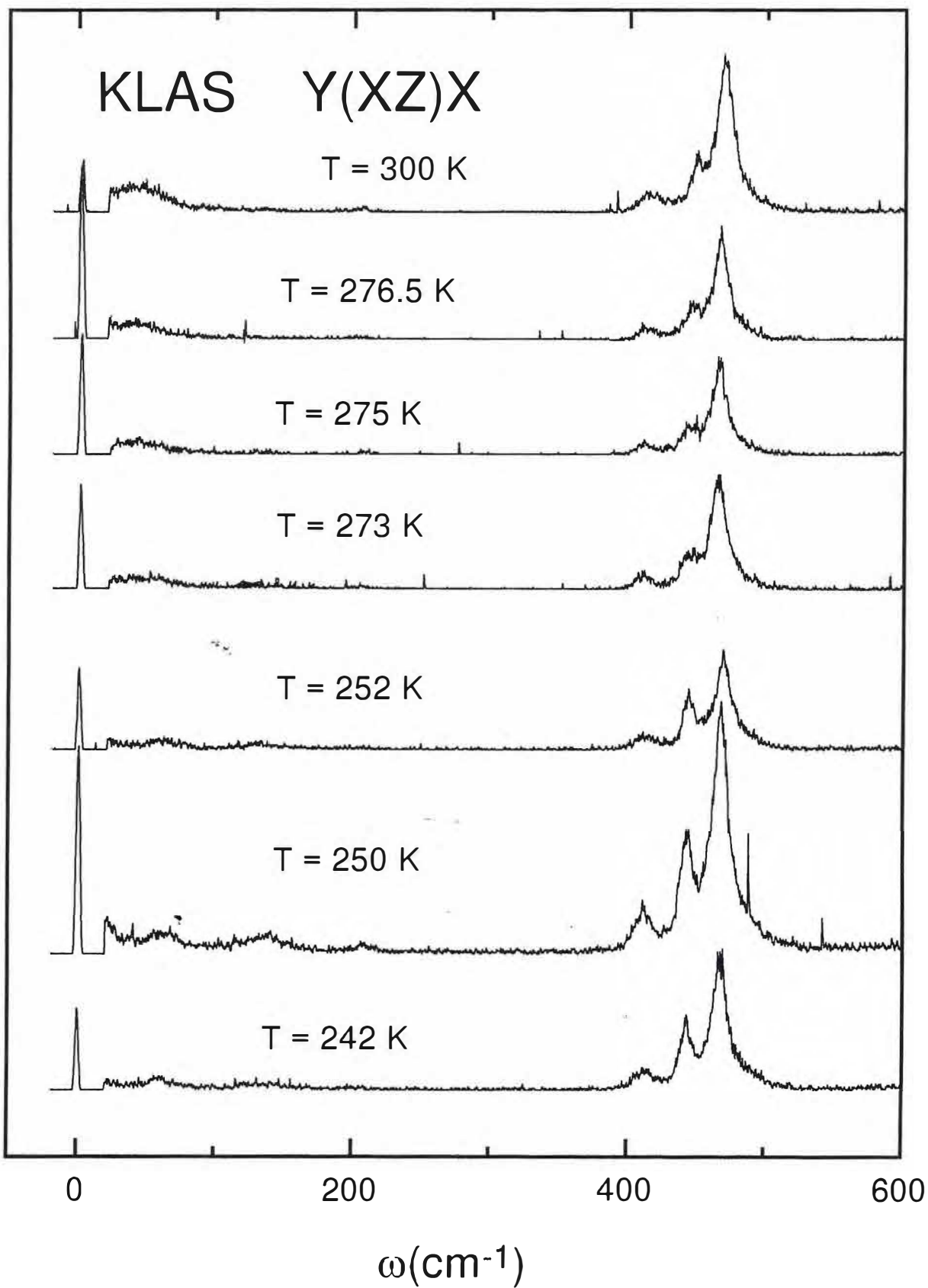


Fig. 4.13: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(XZ)X da representação E_1 no intervalo de temperatura entre 242 K e 300 K.

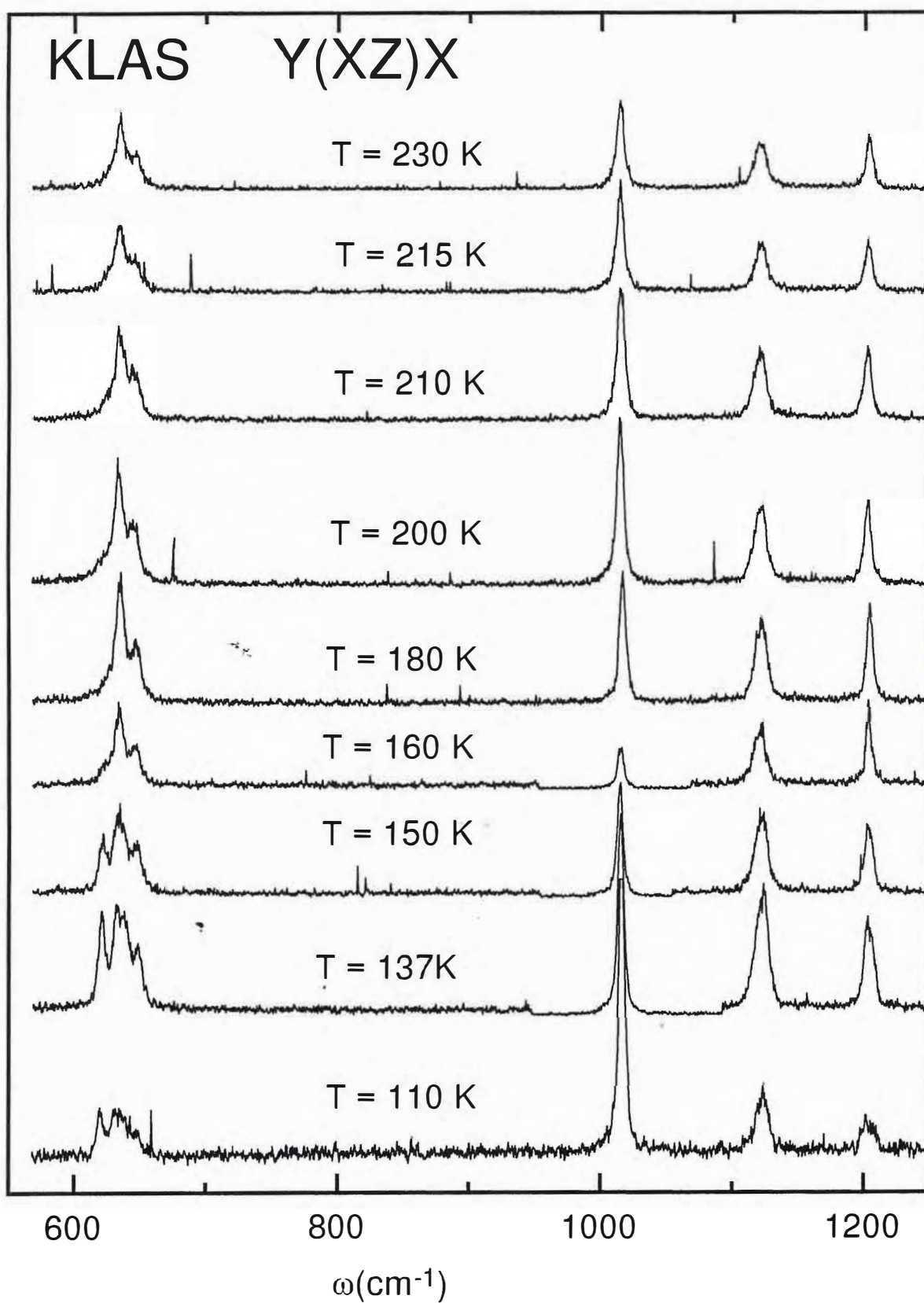


Fig. 4.14: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(XZ)X da rep. E_1 no intervalo de temperatura entre 110 K e 230 K (altas frequências).

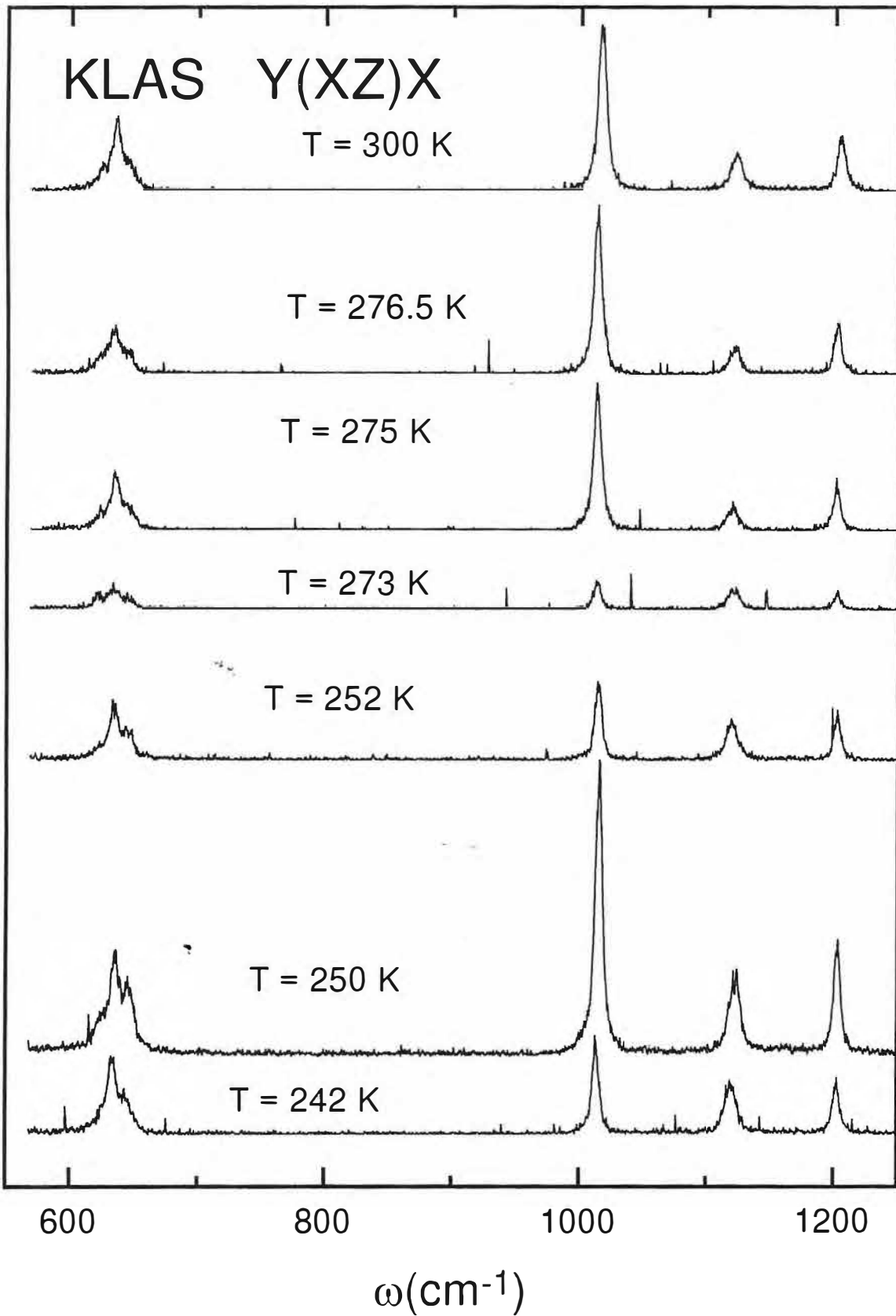


Fig. 4.15: Espectros Raman do KLAS para a geometria Y(XZ)X da rep. E_1 no intervalo de temperatura entre 242 K e 300 K (altas frequências).

KLAS ω X T Y(XZ)X

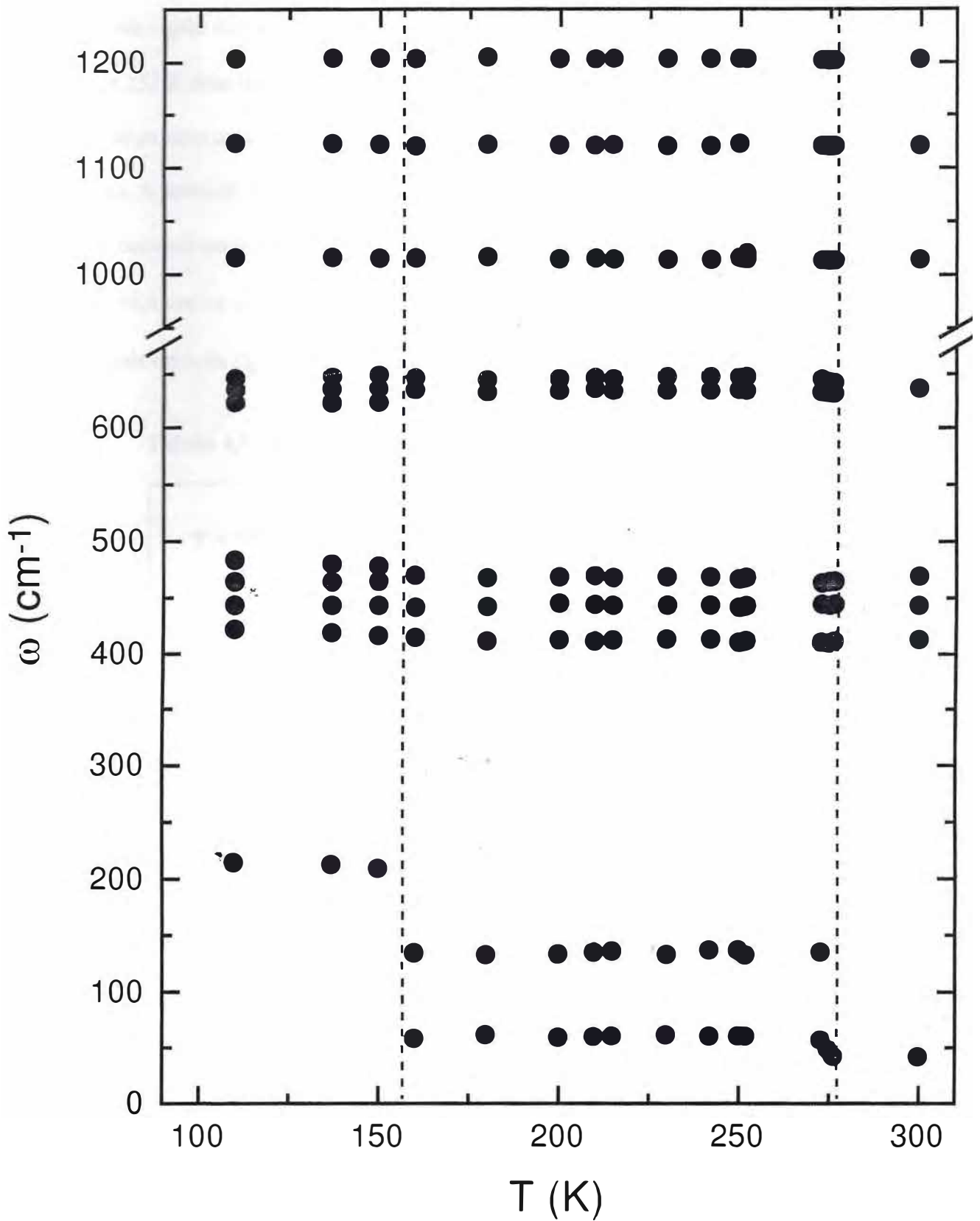


Fig. 4.16: Frequência dos modos Raman do KLAS em função da temperatura para a geometria Y(XZ)X da representação E_1 .

a região dos modos externos observamos claramente entre as temperaturas de 242 K e 252 K duas bandas de muito baixa intensidade. No espectro da temperatura de 273 K ainda com uma certa dificuldade se observam duas bandas na região dos modos externos. A partir de 275 K passamos a observar apenas o de mais baixa energia, assim mesmo com um valor bem abaixo do valor em 273 K. De fato, temos que em $T = 273$ K, $\omega = 56,6$ e $\omega = 134,9$ cm^{-1} , enquanto que em $T = 275$ K, $\omega = 47,7$ cm^{-1} . Isto ficará mais explícito de $\omega \times T$ que será discutida adiante.

Tabela 4.V: Bandas do KLAS observadas na geometria Y(XZ)X.

Y(XZ)X		
T = 200 K	T = 300 K	Identificação
59,0	41,2	ext.
133,0	-	ext.
412,1	412,5	ext.
444,0	442,9	Li - O
468,0	465,7	ν_2
633,7		ν_4
645,6	636,0	ν_4
1014,4	1014,0 *	ν_1
1121,1	1120,9	ν_3
1202,8	1203,1	ν_3

Na região para $\omega > 600$ cm^{-1} a mudança mais importante nos espectros Raman para a geometria de espalhamento Y(XZ)X no intervalo de temperatura 242 K - 300 K é o desaparecimento de um modo ν_4 (SO_4) em $T = 276,5$ K. Para a banda em $T = 300$ K só é possível um bom ajuste de curva do tipo lorentziana com apenas uma curva.

Um resumo dos resultados e identificação dos modos das geometria Y(XZ)X para a fase hexagonal e a fase Bansal é fornecida na Tab. 4.V.

Na Fig. 4.16 apresentamos um gráfico da frequência em função da temperatura para as bandas observadas na geometria Y(XZ)X. O resultado mais claro desta figura na região em torno de 275 K é o desaparecimento de um modo externo em torno de 135 cm^{-1} , bem como o desaparecimento de um modo do tipo ν_4 (SO_4).

No cristal sem dopagem de KLS este desaparecimento é exatamente umas das características marcantes da transição de fase Bansal [46]. Na transição modos com frequências de 64 e 135 cm^{-1} deixam de existir aparecendo um modo de 40 cm^{-1} . Mendes Filho [40] observou o desaparecimento de modos com frequência de 61 e 135 cm^{-1} e o surgimento de um modo em 43 cm^{-1} para o mesmo material e na mesma geometria de espalhamento.

Como interpretar a transição que está ocorrendo no KLAS? Um primeiro resultado importante é que o mecanismo da transição deve estar relacionado com movimento de íons no plano XY do cristal (lembremos que não há modificações relevantes nos espectros da geometria Y(ZZ)X). Bansal acredita que no caso do KLS esta transição possa ocorrer por uma rotação de 60° em torno do eixo c ao longo da qual existe uma ligação S - O. A Fig. 4.17 fornece a projeção da estrutura do KLS no plano XY. Uma vez que uma das ligações S - O está ao longo do eixo Z (eixo c), as projeções dos tetraedros de SO_4 são mostradas como triângulos equiláteros com o S no centro. Os dois íons sulfatos estão deslocados na célula unitária de $c/2$ ao longo do eixo c [45]; isto é indicado pelos círculos hachurados e pelos círculos em branco. Os dois triângulos ligados por linhas cheias representam a orientação relativa do tetraedro na fase hexagonal. Para a fase Bansal ao haver a reorientação de um dos tetraedros do

SO_4 de 60° em torno do eixo-c o cristal passaria para uma estrutura C_{3v}^4 . Esta reorientação é indicada na Fig. 4.17 pelo triângulo com lados em linhas tracejadas. No caso do cristal de KLAS em algumas das células unitárias um íon NH_4^+ substituiria um íon K^+ , sem afetar muito a simetria local em virtude dos dois íons possuírem a mesma carga e as dimensões iônicas serem parecidas.

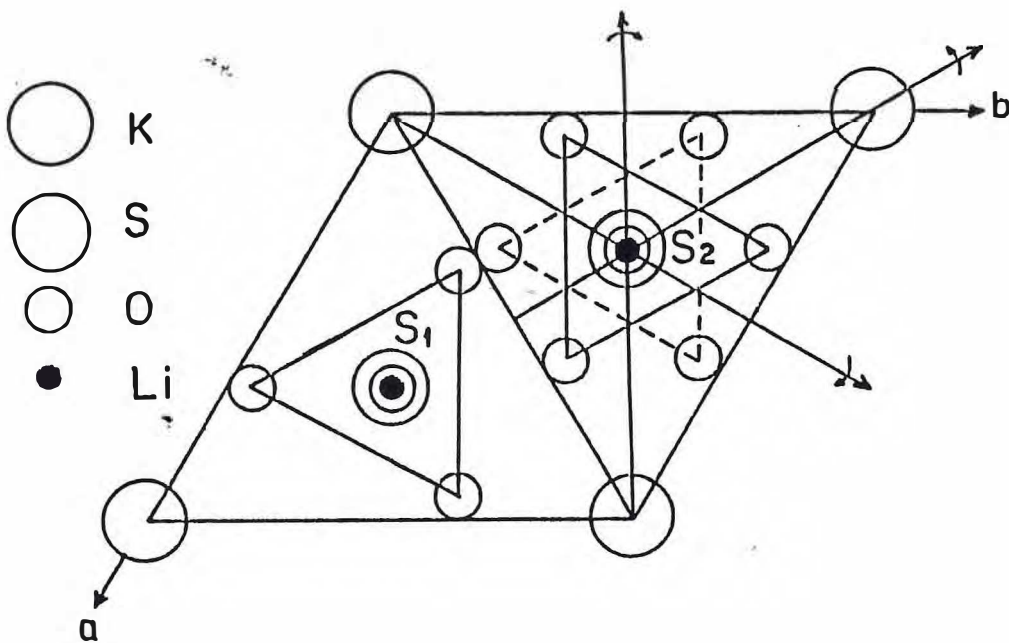


Fig. 4.17: Projeção da estrutura do KLS no plano XY.

Num segundo trabalho, Bansal [46] fala da possibilidade da transição no KLS ocorrer por uma rotação de 108° dos tetraedros do SO_4 em um eixo passando pelo enxofre e normal ao eixo c; isto também forneceria um grupo espacial C_{3v}^4 para a nova fase do material. Os três eixos no qual haveria uma rotação de 108° de um dos tetraedros de SO_4 são mostrados também na Fig. 4.17. Esta interpretação, entretanto, é questionada por Mendes Filho [40] com o seguinte argumento: resultados de raio-X apresentados por Tomaszewski e Lukaszewicz [47] mostram que na nova fase o KLS apresenta um plano de espelho sem o desaparecimento do eixo hexagonal, o que indicaria que o grupo espacial da nova fase é o C_{6v}^4 . Claramente há uma contradição entre os resultados de raio-X e os resultados de Raman, que mostram indiscutivelmente que a estrutura é C_{3v}^4 , como veremos adiante. Esta contradição poderia ser resolvida se considerássemos, segundo Mendes Filho, em vez da rotação de um dos tetraedros de 108° , na verdade, uma mudança generalizada na orientação de todos os tetraedros, o que daria como resultado final uma distribuição aleatória das duas orientações possíveis. Na nova fase 50 % dos tetraedros de SO_4 estariam com uma orientação e 50 % na outra orientação. Na média teríamos uma estrutura C_{3v}^4 . Observemos que não há contradição com o fato de que a espectroscopia Raman aponte para uma simetria C_{3v}^4 . A resposta do Raman é umas 3 ordens de grandeza mais rápida do que a resposta do raio-X e, portanto, ambas as orientações “instantâneas” forneceria a simetria C_{3v}^4 .

No caso do KLAS afirmamos categoricamente que o grupo fator da nova fase não pode ser C_{6v} . Isto pode ser entendido melhor com a ajuda da tabela de caracteres do grupo C_{6v} . Nesta tabela as representações E_1 com tensores Raman $(\alpha_{xz}^x, \alpha_{yz}^y)$ e E_2 com tensores Raman $(\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \tilde{\alpha}_{xy})$ são distintas, como o são as representações E_1 e

E_2 do grupo fator C_6 . Desta forma, distintos deveriam continuar sendo os espectros Raman das duas representações e, conseqüentemente, o modo ν_3 (SO_4) em aproximadamente 1200 cm^{-1} não poderia ser visto na representação E_2 .

Antes de fornecermos os argumentos que indicam a nova fase do KLAS como sendo semelhante à do KLS, qual seja C_{3v}^4 , alertamos para um ponto aparentemente intrigante das Tabs. 4.III, 4.IV e 4.V que fornece os modos das três representações irredutíveis. Pela correlação apresentada na Tab. 4.I não seria possível observar-se modos ν_2 na representação A do grupo fator C_6 . Entretanto, colocamos na Tab. 4.III uma frequência para o modo ν_2 . Observando com mais cuidado a região dos modos ν_2 vemos que realmente ele aparece no espectro da geometria Y(ZZ)X, mas com uma baixa intensidade. A explicação mais plausível para o aparecimento deste modo na representação A é que ele deve ser sombra de modos das representações E_1 e E_2 , oriundos de um corte não perfeitamente levado a cabo na amostra que serviu para obtermos todos os espectros apresentados com variação de temperatura. Em outras palavras, no corte deve ter ocorrido erro de, digamos, 2 ou 3° e desta forma a luz não estava entrando e sendo polarizada perfeitamente nos eixos cristalográficos do cristal. Com exceção deste modo adicional nesta representação, nenhuma mudança significativa nos espectros das outras geometrias puderam ser identificadas. Para nos certificarmos que realmente era um problema de corte, fizemos a preparação de uma outra amostra de KLAS e medimos o Raman numa geometria da representação A na temperatura ambiente: nesta outra amostra os modos ν_2 estavam ausentes. Da mesma forma os modos ν_1 (SO_4) não deveriam estar presentes nos espectros das representações E_1 e E_2 , conforme carta de correlação para o KLAS na temperatura ambiente. Dois fatores contribuem para que a banda correspondente ao estiramento

simétrico aparece nos espectros das duas representações. O primeiro é este pequeno defeito no corte da amostra e um segundo é que uma vez que o modo na representação A é muito intenso, mesmo em cristais perfeitamente cortados, estes modos aparecem como sombra. Basta verificar-se a extensa bibliografia nestes materiais de sulfatos duplos com íons de lítio.

O que é importante na variação com a temperatura dos espectros Raman na representação A é que os mesmos não apresentam nenhuma mudança relevante nas duas fases, são qualitativamente iguais. Outro fato marcante quando o cristal passa da estrutura hexagonal da fase da temperatura ambiente para a fase Bansal é que surge um modo ν_3 (SO_4) em aproximadamente 1200 cm^{-1} na representação E_2 , bem como um modo do tipo ν_2 (SO_4) e um modo do tipo ν_4 (SO_4). Nos espectros da representação E_1 há o aparecimento de um modo externo e o aparecimento de um modo do tipo ν_4 (SO_4).

O aparecimento de um modo externo é uma revelação contundente de que a estrutura está se modificando, ou seja, que está havendo uma transição de fase estrutural. Uma vez que as representações E_1 e E_2 são muito semelhantes do ponto de vista qualitativo na nova fase isto indicaria que elas estariam “colapsando” em uma única representação E. O fato da representação A manter-se invariante significa que no novo grupo a representação A ficaria numa representação unidimensional totalmente simétrica. Guiados, finalmente, pelo fato de que no KLS a nova estrutura é C_{3v}^4 acreditamos que esta seja a nova simetria do KLAS na nova fase.

Pela tabela da Ref. 71, os possíveis sítios de simetria do grupo C_{3v}^4 são dois: $C_1(6)$ e $(b+a) C_3(2)$. No primeiro caso seria exigido a existência de seis moléculas por célula unitária, enquanto que no segundo caso, apenas duas moléculas por célula

unitária. Como não há evidência de aumento da célula unitária isto significa que a nova estrutura permanece com duas moléculas por célula unitária com os íons de Li, K e SO₄ ocupando sítios de simetria C₃.

A tabela de correlação para esta fase é:

Tabela 4.VI

Correlação para o íon SO₄ no cristal de KLAS na fase Bansal

simetria do íon	Sítios de simetria	simetria do grupo fator	
isolado - 2T _d	C ₃	C _{3v}	
A ₁ (V ₁)	A	A ₁ (V ₁ , V ₃ , V ₄ , T _z , R _z)	
E(V ₂)		A ₂ (V ₁ , V ₃ , V ₄ , T _z , R _z)	
F ₁ (R)		E	E(2V ₂ , 2V ₃ , 2V ₄ , 2T _x T _y , 2R _x R _y)
F ₂ (V ₃ , V ₄ , T)			

Na Tab. 4. VII fornecemos a tábua de caracteres do grupo pontual C_{3v}.

Tabela 4.VII

Tabela de caracteres para o grupo C_{3v}

C _{3v}	E	C ₆	C ₆ ⁵	Regras de seleção
A ₁	1	1	1	T _z ; α ^z _{xx} +α ^z _{yy} , α ^z _{zz}
A ₂	1	1	-1	R _z
E	2	-1	0	T _x , T _y ; R _x , R _y ; (α ^y _{xx} - α ^y _{yy} , α ^x _{xy}) (α ^x _{xz} α ^y _{yz})

Das Tabs. 4.VI e 4.VII vemos que a representação A_2 é silenciosa no Raman. Na representação A_1 é esperado um modo ν_1 (SO_4), um modo ν_3 (SO_4), um modo ν_4 (SO_4). Novamente temos 14 íons na célula unitária, o que fornece 42 modos de vibração. Da carta de correlação observamos que o íon SO_4 contribui com os seguintes modos:

$$\Gamma_{SO_4} = 5 A_1 + 5 A_2 + 10 E$$

Como existe ainda um íon de Li e um íon de K ocupando também sítio C_3 , cada um deles contribuirá com modos translacionais distribuídos nas seguintes representações irreduzíveis (conforme Tabela 19C da Ref. 70): $A_1 + A_2 + 2 E$. Logo:

$$\Gamma_{Li+K} = 2 A_1 + 2 A_2 + 4 E$$

e a distribuição dos 42 modos normais de vibração segundo as representações irreduzíveis do grupo fator C_{3v} será:

$$\Gamma_{KLiAS} = 7 A_1 + 7 A_2 + 14 E.$$

Um resumo dos resultados de espectroscopia Raman observados nesta fase é o seguinte: Na representação A_1 vimos 3 modos na região dos modos externos, um modo do tipo ν_1 (SO_4), um modo do tipo ν_2 (SO_4), um modo do tipo ν_3 (SO_4) e um modo do tipo ν_4 (SO_4), sendo que novamente o ν_2 é sombra de outra representação, como pode ser inferido de sua baixa intensidade. Na representação E observamos 3 modos do tipo externo, 2 ν_2 (SO_4), 2 ν_3 (SO_4), 2 ν_4 (SO_4) e um ν_1 (SO_4), sendo que este último devido sua baixa intensidade deve ser sombra da representação A . Estes resultados estão completamente consistentes com um grupo espacial C_{3v}^4 (estrutura trigonal) para a fase Bansal.

4.4.2. Transição de Fase Tomaszewski:

O Li_2SO_4 sofre por transição de fase Tomaszewski no KLS é uma transição na qual a Li_2SO_4 passa da estrutura trigonal C_{3v} para uma estrutura ortorrômbica C_{2v} na temperatura de 191 K no aquecimento e de 170 K no resfriamento, ou seja, com uma histerese térmica de 21 K [40].

As principais modificações nos espectros Raman acompanhando esta transição no KLS na representação A, o surgimento de quatro modos de frequências 444 cm^{-1} (Li – O), 610 cm^{-1} (ν_2), 650 cm^{-1} (ν_4) e 1205 cm^{-1} (ν_3). Para os espectros da geometria de espalhamento X(ZX)Y observou-se o desaparecimento do modo de 61 cm^{-1} e o surgimento de modos de frequências de 56, 73, 104 e 208 cm^{-1} ; além destes surgiram também modos de frequências de 477 cm^{-1} (ν_2), 623 cm^{-1} (ν_4), 1015 cm^{-1} (ν_1), e 1125 cm^{-1} (ν_3), sendo que este último é o resultado do desdobramento do modo em 1 cm^{-1} .

A interpretação dada para esta transição é ambígua: Tomaszewski acredita que haja o congelamento de um dos íons de oxigênio no topo do tetraedro do sulfato. Isto porque nas fases hexagonal e trigonal o oxigênio do topo do tetraedro do sulfato se movimenta entre três diferentes posições ao redor do eixo C_3 do íon sulfato. Com o congelamento deste oxigênio, apareceria um plano de espelho perpendicular ao eixo original a. Uma outra interpretação é devida à Oliveira et al. [39] segundo a qual em temperaturas próximas ao ponto de transição os íons de sulfato começam a libracionar em torno de um eixo paralelo ao eixo c que passa através do íon sulfato. Segundo Oliveira et al. [39] estas librações estariam ligadas a um modo da representação B_1 do grupo C_{6v} . Entretanto, tal representação não é ativa nem no infravermelho nem no

Raman, o que torna o argumento sem possibilidade de comprovação direta. Após a transição o íon oxigênio ficaria numa posição com simetria local C_1 . Uma terceira interpretação é baseada num modelo que leva em conta as rotações dos íons de SO_4 em torno de um eixo contido no plano XY e passando pelo íon de enxofre. Tais rotações seriam de 108° levando os íons de SO_4 de uma simetria C_{3v} para uma simetria C_{2v} , como mostrado na Fig. 4.18.

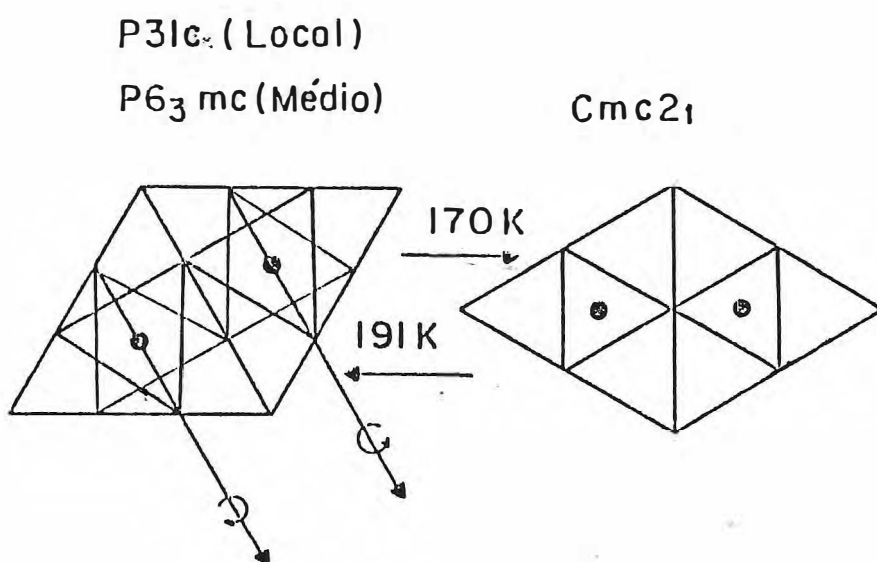


Fig. 4.18: Modelo para a transição Tomaszewski no KLS (Ref. 40).

Vamos agora proceder a uma discussão do que foi observado no KLAS e, a seguir, tentar uma interpretação para os resultados obtidos. Nos espectros mostrados na Fig. 4.4 observamos que entre as temperaturas de 160 K e 230 K os espectros são qualitativamente iguais sem nenhuma modificação relevante. Entretanto, quando observamos o espectro da temperatura de 150 K picos adicionais são observados: i.e., 466 cm^{-1} e um outro, de muito baixa intensidade entre os picos de 379 e 445 cm^{-1} . Na região de alta frequência (Fig. 4.4) nenhuma mudança brusca é observada.

Nos espectros da geometria Y(XY)X as mudanças são mais marcantes (ver Fig. 4.8). A principal mudança é o desaparecimento de um modo externo em 61 cm^{-1} em $T < T_c$. No espectro da temperatura de 160 K a seta mostra este modo praticamente desaparecido. Para se perceber quão drástico é o desaparecimento deste modo basta comparar as intensidades nos espectros em $T = 160\text{ K}$ e na temperatura ambiente, Fig. 4.8. O desaparecimento de um modo externo, como já falado, é uma prova contundente da ocorrência de uma transição de fase, ou seja, uma simetria translacional não é mais permitida em virtude da mudança da estrutura cristalina.

A conexão entre os modos externos de translação e a estrutura cristalina, apenas para tornar mais claro a observação do desaparecimento de um modo externo no cristal em estudo, pode ser melhor explicada. Consideremos os materiais amorfos, como os vidros por exemplo. Contrariamente à imagem intuitiva que existe, os materiais amorfos são bastante ordenados. Semelhantemente aos materiais cristalinos eles apresentam uma acentuada ordem de curto alcance, mas diferentemente deles, a ordem se perde em maiores distâncias, ou seja, lhes faltam ordem de longo alcance. No material amorfo é impossível definir-se uma célula primitiva que mediante translações,

reproduza o cristal. Então, o que acontece num cristal que muda de simetria é que algumas das antigas translações (não necessariamente todas) não permitem mais que com elas o cristal seja reproduzido e, como consequência, ela não é mais possível de existir. Os modos Raman associados a estas translações não são mais visíveis.

A segunda mudança marcante nos espectros Raman entre as temperaturas de 150 e 160 K é que nesta última, e nos espectros de mais baixas temperaturas existe um modo em 64 cm^{-1} que não existia para temperaturas iguais ou superiores a 160 K.

ma terceira mudança, mais sutil, é que na região dos modos ν_4 (SO_4), Fig. 4.9 em $T = 150 \text{ K}$ começa a aparecer um modo na região de mais baixa energia entre 600 e 800 cm^{-1} . Um bom ajuste com curvas do tipo lorentziana só é conseguido em $T = 137 \text{ K}$ e este modo adicional é bem nítido apenas no espectro de $T = 110 \text{ K}$. Isto é um resultado interessante. A transição é muito clara observando-se modos externos e os modos ν_2 , mas ao observar-se os modos ν_4 ela é bem mais sutil.

É possível que a vibração ν_4 do SO_4 nesta nova estrutura seja melhor observada numa outra geometria de espalhamento. Vejamos, então, os espectros da geometria $Y(XZ)X$. A Fig. 4.14 mostra que a região dos modos ν_4 em $T = 180 \text{ K}$ apresenta apenas dois modos. Em $T = 160 \text{ K}$ começa a aparecer uma calda no lado de mais baixa energia e em $T = 150 \text{ K}$ já aparecem três bandas.

Um detalhe que deve ser pesado bastante é que em nenhuma das geometrias de espalhamento está ocorrendo o dobramento de modos de estiramento. Tanto os estiramentos simétricos ν_1 , quanto os estiramentos anti-simétricos ν_3 do SO_4 , permanecem em número constante.

Tabela 4.VIII

a ela de correlação do grupo pontual T_d e seus subgrupos.

T_d	C_1	C_2	C_s	D_2	C_{2v}	S_4	D_{2d}	C_3	C_{3v}	T
A_1	A	A	A'	A	A_1	A	A_1	A	A_1	A
A_2	A	A	A''	A	A_2	B	B_1	A	A_2	A
E	2A	2A	$A'+A''$	2A	A_1+A_2	A+B	A_1+B_1	E	E	E
F_1	3A	A+2B	$A'+2A''$	$B_1+B_2+B_3$	$A_2+B_1+B_2$	A+E	A_2+E	A+E	A_2+E	F
F_2	3A	A+2B	$2A'+A''$	$B_1+B_2+B_3$	$A_1+B_1+B_2$	B+E	B_2+E	A+E	A_1+E	F

T_d faz o é diferente do comportamento do KLS na transição Tomaszewski. Este autor acredita que o KLS abaixo da temperatura de transição seja ortorrômbico com simetria C_{2v}^{12} com todos os íons em sítio de simetria C_s .

Na Tab. 4.VIII é fornecida a correlação do grupo pontual T_d da molécula isolada SO_4 com cada um dos seus subgrupos. Correlacionando as representações deste grupo com as representações do grupo do sítio do SO_4 , vemos que a representação A_1 vai para A' , A_2 vai para A'' , E vai para $A + A''$, F_1 vai para $A' + 2A''$ e F_2 vai para $2A' + A''$. Já a Tab. 4.IX fornece a correlação do grupo C_{2v} com seus subgrupos. Ela mostra que as representações A' e A'' do sítio ocupado pelo SO_4 na fase abaixo da temperatura de transição Tomaszewski correlacionam-se com grupo C_{2v} de acordo com a Tab. 4.X.

Tabela 4. IX

Tabela de correlação do grupo pontual T_d e seus subgrupos.

C_{2v}	C_1	C_2	Cs^{xz}	Cs^{yz}
A_1	A	A	A'	A'
A_2	A	A	A''	A''
B_1	A	B	A'	A''
B_2	A	B	A''	A'

Tabela 4.X

Correlação para o íon SO_4 no cristal de KLAS abaixo da temperatura da transição Tomaszewski.

simetria do íon isolado - $2T_d$	Sítios de simetria C_s	simetria do grupo fator C_{2v}
$A_1(V_1)$	A' A''	$A_1(V_1, V_3, V_4, T_z, R_z)$
$E(V_2)$		$A_2(V_1, V_3, V_4, T_z, R_z)$
$F_1(R)$		$B_1(V_2, V_3, V_4, T_x T_y, R_x R_y)$
$F_2(V_3, V_4, T)$		$B_2(V_2, V_3, V_4, T_x T_y, R_x R_y)$

Destacamos que os eixos x e y da fase ortorrômbica (que poderia ser a fase do KLAS, em comparação à fase do KLS) não coincidem com os eixos x e y da fase

hexagonal ou trigonal. A geometria de espalhamento $Y(ZZ)X$ agora seria da representação A , $Y(XZ)X$ da representação $B_1 + B_2$ e $Y(XY)X$ da representação $A_1 + A_2$ do grupo C_{2v} .

Analisando o KLAS à luz da Tab. 4. X, ou seja, apenas em termos dos íons SO_4 seria esperado observar-se na geometria $Y(XZ)X$ 1 ν_1 , 2 ν_2 , 3 ν_3 , 3 ν_4 . Estamos observando 1 ν_1 , 2 ν_2 (os modos com frequências 464,2 e 477,6 cm^{-1} na Fig. 4.16; os modos em 416 e 443 cm^{-1} são vibrações do Li – O), 3 ν_4 , mas apenas 2 ν_3 .

a geometria $Y(ZZ)X$ seria esperado 1 ν_1 , 2 ν_2 , 2 ν_3 e 2 ν_4 . Observamos 1 ν_1 , 2 ν_2 , 2 ν_4 , mas apenas 1 ν_3 . Na geometria $Y(XY)X$ seria esperado 1 ν_1 , 2 ν_2 , 3 ν_3 e 3 ν_4 . Estamos observando 1 ν_1 , 2 ν_2 , 3 ν_4 e apenas 2 ν_3 . Ou seja, em todas as geometrias de espalhamento estamos observando 1 ν_3 a menos. Isto não significa que a nova fase não seja C_{2v} ¹². De fato, observar menos modos do que o previsto pela teoria de grupo não invalida o fato da estrutura ser aquela esperada. O problema seria se tivéssemos encontrado mais modos do que o previsto.

Observando-se a região dos modos externos, os espectros Raman do KLAS na fase abaixo da temperatura da transição Tomaszewski mostram apenas 2 modos na geometria $Y(ZZ)X$, um modo na $Y(XY)X$ e outro na $Y(XZ)X$.

Mendes Filho [40] previra a existência de 5 modos externos nas representações A_1 , B_1 e B_2 e 6 modos na representação A_2 . Nesta região o número observado foi bastante inferior aquele previsto pela teoria.

Em suma, é provável que a nova fase do KLAS seja semelhante à do KLS, mas os resultados de espectroscopia Raman não são conclusivos. Será necessário o estudo do novo material por meio de difração de raio – X.

4.5. Histerese:

Em muitos materiais cristalinos é observado histerese com a temperatura nas transições de fase. Isto significa que se um determinado cristal, à medida que aumentasse a temperatura sofre uma mudança de estrutura, ao baixar-se a temperatura a mudança ocorrerá numa temperatura diferente. Isto é bem característico do KLS, por exemplo. Entretanto, em alguns outros cristais semelhantes, como no β -LiNH₄SO₄, as transições ocorrem sem histerese térmica.

Quando se estuda os materiais cristalinos com pressão hidrostática histereses também podem ser observadas nas mudanças de estruturas. Isto acontece, por exemplo, no próprio KLS [32]. Em alguns outros cristais isto não ocorre, como o CLS [34].

O CLS é aliás um exemplo típico de um material que apresenta transição decorrente de inclinações relativas dos poliedros de primeira coordenação, as chamadas *polyedral tilt transitions*. A origem deste tipo de transição está nas grandes compressibilidades e expansividades térmicas de poliedros de grandes cátions fracamente ligados, comparados com os poliedros vizinhos. A inclinação do poliedro terá um efeito nos parâmetros de rede, que é dependente do tipo de estrutura e do grau da inclinação. Alguns materiais sem poliedros ligados por pontas, tais como minerais não iônicos, óxidos de cátions divalentes e trivalentes, jamais apresentarão este tipo de transição de fase [3], cuja principal característica é ser rápida e reversível. Pode ser que exista uma forte relação entre o mecanismo da transição e a existência ou não da histerese. Isto ainda não é sabido. De qualquer forma o CLS mostra de uma maneira

induzida pela clara relação entre ausência de histerese com pressão na transição de fase em $P = 4$ GPa e uma transição decorrente de inclinação relativa de poliedro de primeira ordem.

É curioso que há materiais onde existem transições de fase com histerese, outras sem histerese e outras ainda, que são irreversíveis. Vale citar o caso do RbLiSO_4 . Neste material a chamada transição das fases β para γ com a pressão é reversível, enquanto que a transição $\gamma \leftrightarrow \delta$ embora seja reversível, ocorre com um forte efeito de histerese. Acredita-se que estas transições possam ser produzidas pelo deslocamento de íons. Na fase de alta temperatura ($T > 439$ K) os íons Rb^+ formam dois pares na célula unitária, podendo deslocar-se ao longo dos eixos x e z do cristal [33].

Outro caso, apenas para ficarmos restritos à família dos sulfatos duplos, em que ocorre transição de fase com histerese é a do cristal de LiNaSO_4 quando estudado com pressão hidrostática [21].

Com o objetivo de investigarmos eventuais efeitos de histerese nos cristais de KLAS fizemos medidas baixando a temperatura para todas as representações irreduzíveis do grupo fator C_6 . Apresentamos nas Figs. 4.19 a 4.21 três conjuntos de espectros Raman do KLAS para o intervalo de temperatura no qual ocorrem as duas transições de fase.

A Fig. 4.19 mostra para a geometria de espalhamento $Y(XY)X$ que em cerca de 262 K começa a aparecer um modo, baixando-se a temperatura, na região das deformações do SO_4 , é o começo da transição Bansal. Baixando-se ainda mais a temperatura em $T = 160$ K começa a aparecer um outro modo nesta mesma região, é o começo da transição Tomaszewski.

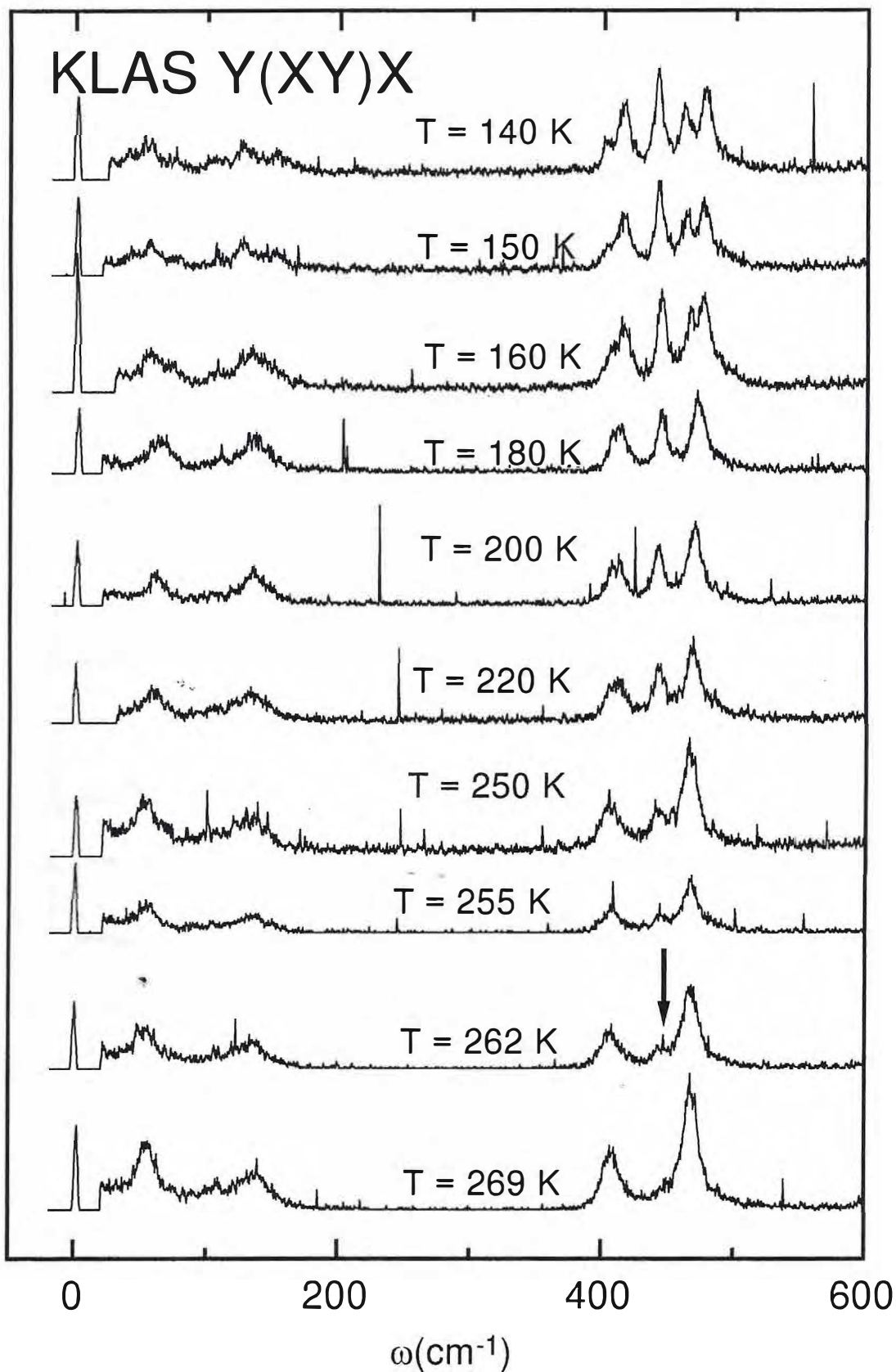


Fig. 4.19: Espectros Raman do KLAS na geometria de espalhamento Y(XY)X, baixando-se a temperatura.

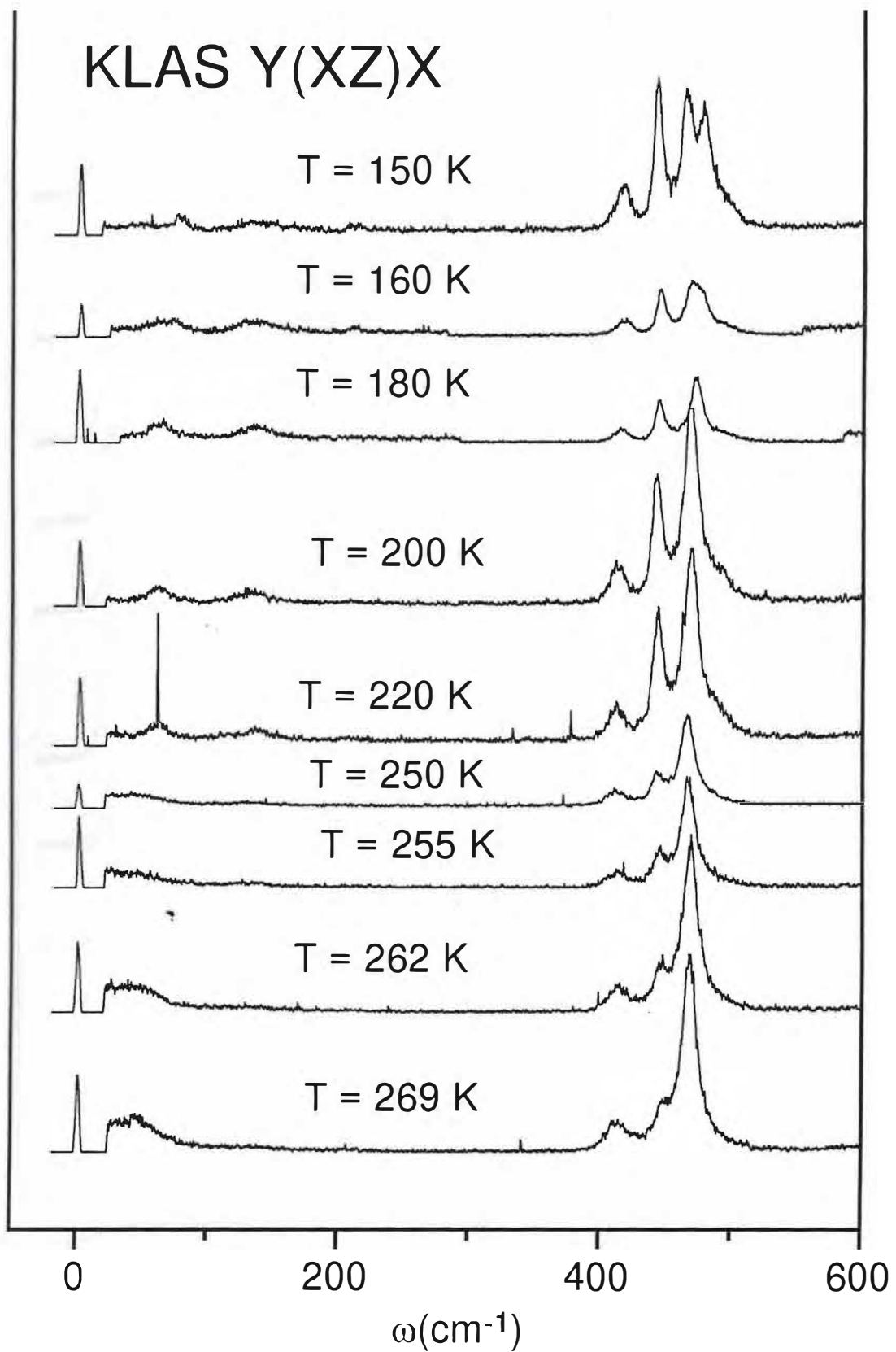


Fig. 4.20: Espectros Raman do KLAS na geometria de espalhamento Y(XZ)X, baixando-se a temperatura.

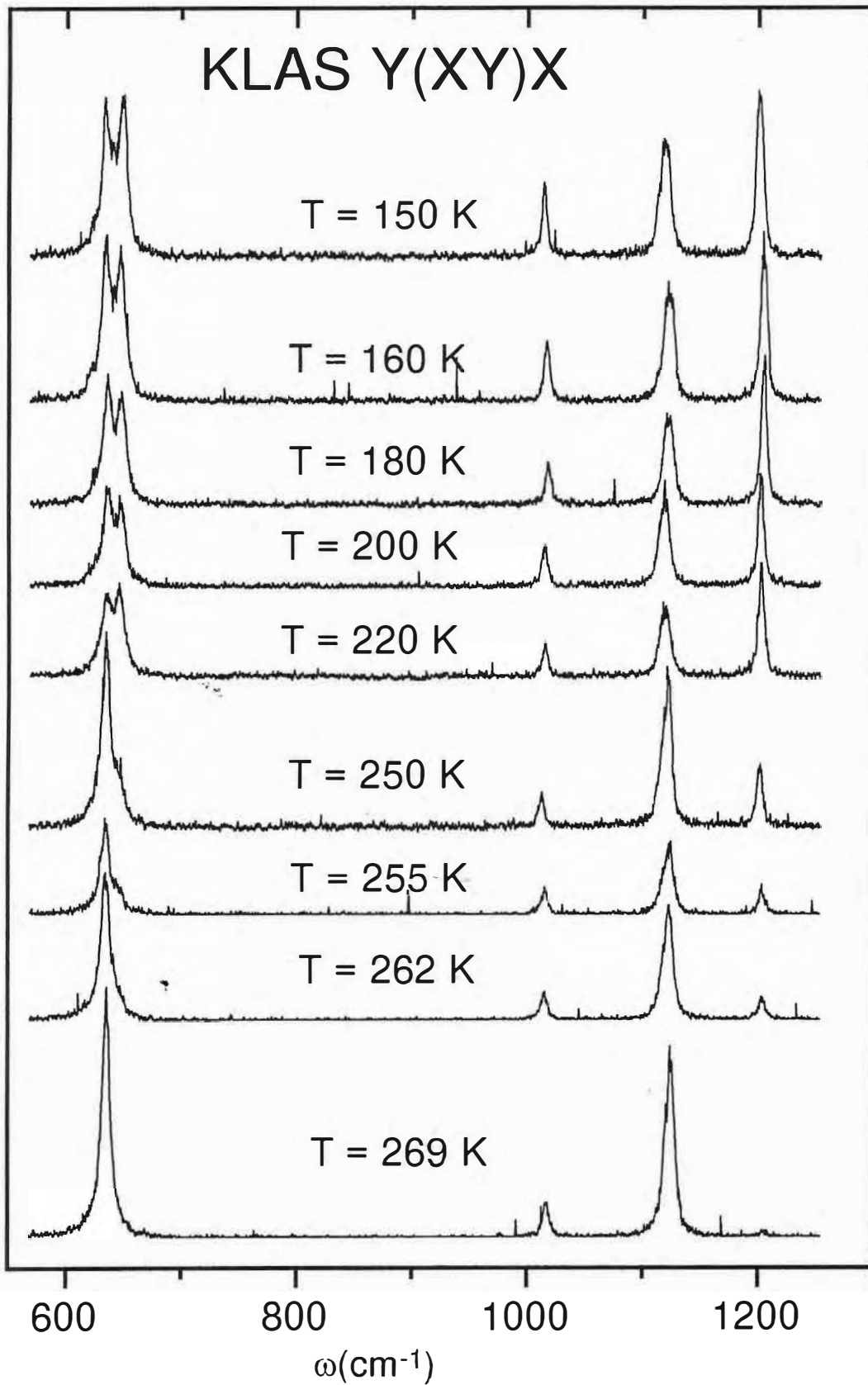


Fig. 4.21: Espectros Raman do KLAS na geometria de espalhamento Y(XY)X em altas frequências, baixando-se a temperatura.

Na Fig. 4.20 apresentamos espectros Raman na geometria de espalhamento Y(XZ)X. Observamos que nesta figura em $T = 255$ K o segundo modo externo começa apenas a ser vislumbrado, o que significa que em $T = 262$ K a transição ainda não está completa. A Fig. 4.21 mostra espectros Raman na geometria de espalhamento Y(XY)X. Ela mostra que a banda relacionada com o estiramento ante – simétrico começa a aparecer em $T = 262$ K. Baseados neste conjunto de resultados, poderíamos então definir a temperatura de transição Bansal na descida como sendo de $T = 260$ K.

A Fig. 4.20 também mostra que uma banda adicional na região dos modos ν_4 está começando a surgir na temperatura de 160 K. Isto confirma que esta deve ser a temperatura na qual o cristal está sofrendo a transição de fase Tomaszewski. Como na subida da temperatura a transição ocorria semelhantemente em torno de 160 K, podemos dizer que está havendo uma destruição da histerese da transição Tomaszewski neste material.

Vimos que a histerese da transição Tomaszewski é destruída pela introdução do íon amônio numa percentagem de 4 %. Uma outra questão que poderia ser levantada é a seguinte: que percentagem de íons amônio começariam a destruir a histerese?

Pelo método de crescimento que utilizamos, foi colocado na solução inicialmente 20 % de íon NH_4 que nos levou a uma quantidade de 4 % na amostra. Numa outra bateria de crescimento fizemos cristais com um valor inicial de impureza

de 5 %, o que nos leva a crer que no cristal crescido haveria menos de 4 % de impureza. Com esta amostra fizemos um estudo de constante dielétrica.

Este estudo é mostrado através do gráfico da constante dielétrica do KLAS em função da temperatura na Fig. 4. 22. Os círculos mais claros são os dados obtidos com a temperatura sendo aumentada, enquanto que os círculos mais escuros são os dados com a temperatura descendo. Não vamos discutir a transição Bansal. O que nos interessa no momento é observarmos a transição Tomaszewski. Esta transição está ocorrendo em torno de 180 K tanto na subida quanto na descida. Isto mostra que até pequenas quantidades de íon amônio já são suficientes para se começar a destruir a histerese da transição de fase Tomaszewski.

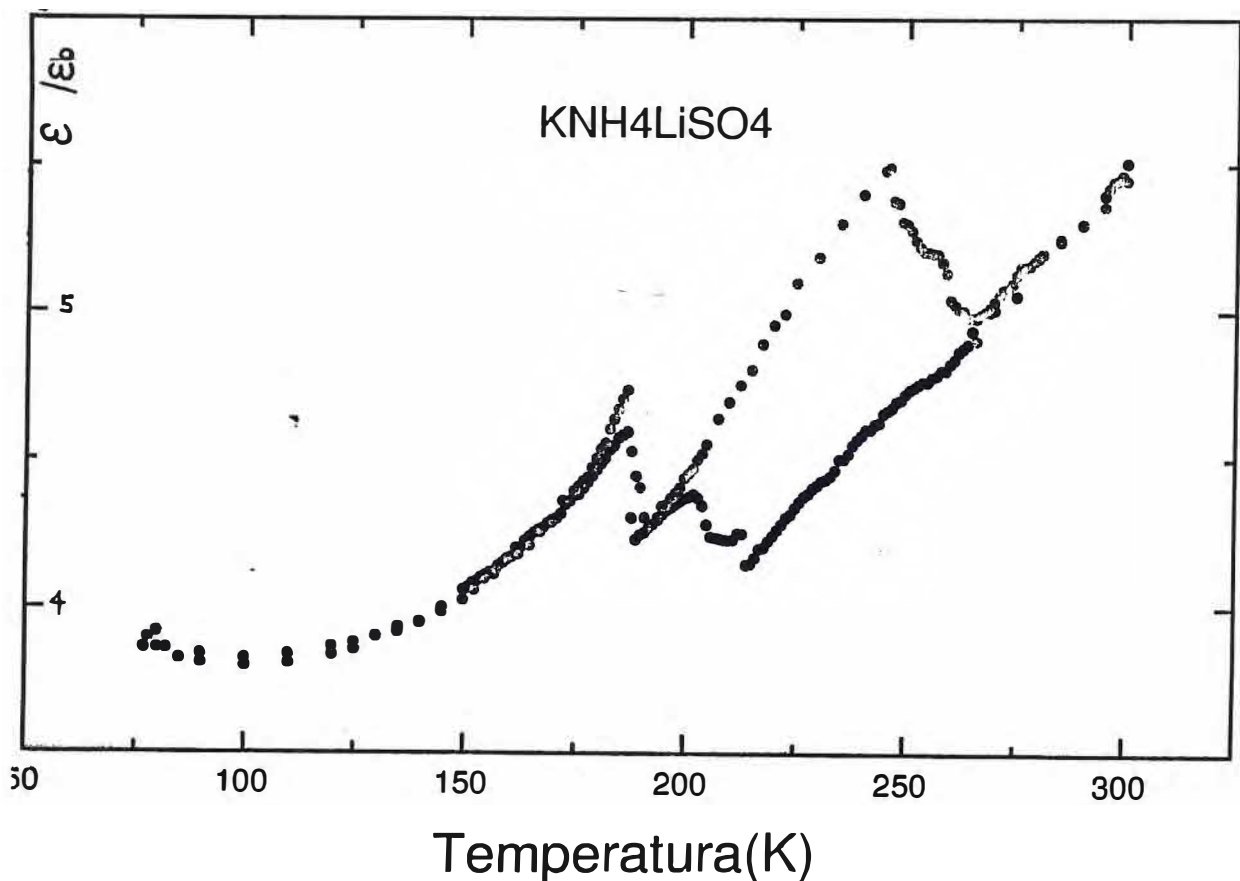


Fig. 4.22: Constante dielétrica de cristal de KLAS em função da temperatura.

Como principais resultados deste estudo temos:

- 1) Mudanças das temperaturas da transição Bansal em relação ao KLS. Enquanto que no KLS as temperaturas de transição eram 253 K e 201 K, no KLAS as temperaturas são 275 K e 260 K, no aquecimento e no resfriamento, respectivamente.
- 2) Diminuição da histerese da transição Bansal em relação ao KLS. Enquanto que no KLS o intervalo de temperatura era de 52 K, no KLAS é de 15 K.
- 3) Mudança das temperaturas da transição Tomaszewski do KLAS em relação ao KLS. No KLS as temperaturas de transição, subindo e descendo a temperatura era de 191 K e 170 K. No cristal investigado por nós tanto subindo quanto descendo a temperatura a nova temperatura de transição é de 160 K. Como consequência :
- 4) Observação da **destruição da histerese da transição Tomaszewski** no cristal de KLAS.
- 5) **Maior estabilidade da fase Bansal do KLAS** em relação ao KLS. Enquanto que no KLS tínhamos um intervalo de estabilidade de $253 - 191 = 62$ K na subida e $201 - 170 = 31$ K na descida, agora temos para o KLAS $275 - 160 = 115$ K na subida e $260 - 160 = 100$ K na descida. A fase C_{3v}^4 é portanto mais estável com a introdução do

CAPITULO 5:

Conclusões e Perspectivas

Neste capítulo apresentamos as conclusões extraídas dos resultados experimentais obtidos através de medidas de constante dielétrica e de medidas de espalhamento Raman com a temperatura e com a técnica auxiliar de difração de raio - X em cristais de KLAS.

Como falamos anteriormente este trabalho é apenas um estudo inicial de uma grande série de estudos que poderão ser realizados no Laboratório de Espalhamento de Luz da U.F.C. Apenas abrimos mais uma linha de pesquisa, qual seja, do estudo de transições de fase de sulfatos mistos triplos.

Os principais resultados obtidos foram:

1) Mudanças das temperaturas da transição Bansal em relação ao KLS. Enquanto que no KLS as temperaturas de transição eram 253 K e 201 K, no KLAS as temperaturas são 275 K e 260 K, no aquecimento e no resfriamento, respectivamente.

2) Diminuição da histerese da transição Bansal em relação ao KLS. Enquanto que no KLS o intervalo de temperatura era de 52 K, no KLAS é de 15 K.

3) Mudança das temperaturas da transição Tomaszewski do KLAS em relação ao KLS. No KLS as temperaturas de transição, subindo e descendo a temperatura era de 191

K e 170 K. No cristal investigado por nós tanto subindo quanto descendo a temperatura a nova temperatura de transição é de 160 K. Como consequência :

4) **Observação da destruição da histerese da transição Tomaszewski** no cristal de KLAS.

5) **Maior estabilidade da fase Bansal do KLAS** em relação ao KLS. Enquanto que no KLS tínhamos um intervalo de estabilidade de 62 K na subida e 31 K na descida, agora temos para o KLAS 115 K na subida e 100 K na descida. A fase C_{3v}^4 é portanto mais estável com a introdução do NH_4 .

Já os trabalhos futuros poderão ser os seguintes, entre vários outros possíveis nos cristais de $LiK_x(NH_4)_{1-x}SO_4$:

1) Estudo de constante dielétrica para o intervalo de temperatura entre 100 K e 300 K para se confirmar as temperaturas de transição de fase no cristal estudado por espalhamento Raman. ou não da histerese na transição de fase de mais baixa temperatura.

2) Estudo de constante dielétrica para o intervalo de temperatura entre 10 K e 300 K para se observar a existência ou não da histerese na transição de fase de mais baixa temperatura para cristais com outras percentagens de íon amônio.

3) Estudo de raio - X com a temperatura para determinação das estruturas do cristal a baixa temperatura. Este trabalho poderá em breve ser realizado no Laboratório de Raio - X do Departamento de Física da U.F.C. quando se adquirir a câmara para baixa temperatura.

4) Estudo de espalhamento Raman com pressão hidrostática para se comparar as novas transições de fase das amostras de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ com aquelas apresentadas pelo LiKSO_4 .

5) Com a nova célula de pressão para baixas temperaturas que está sendo adquirida pelo Laboratório de Espalhamento de Luz (através de Processo FUNCAP N° 017/96 P & D) será possível, variando-se a temperatura e a pressão hidrostática produzir-se o diagrama de fase do material. Tal trabalho, obviamente, seria realizado a médio e a longo prazo.

6) Também, a médio prazo, outra medida que poderia ser realizada seria a de difração de nêutrons (no IPEN ou em uma instituição do exterior) para se determinar as coordenadas atômicas na célula unitária.

7) Além de todos os trabalhos citados nos itens acima poderemos crescer cristais de $\text{LiK}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{SO}_4$ com outros valores de x , digamos, 0,9, 0,8, 0,5 e 0,2 e empreender os mesmos estudos realizados no cristal com 4 % de impureza amônia. Isto poderia fornecer

uma visão bastante geral do que acontece com uma estrutura particular, o LiKSO_4 , quando se aumenta gradativamente a quantidade de impureza e chega-se no ponto em que a impureza torna-se dominante e esta passa a ser constituinte da nova estrutura. Muita luz sobre os ainda tão incompreendidos fenômenos de amorfização em cristais poderia ser lançada.

8) Crescer cristais de $\text{LiNa}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, $\text{LiCs}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, $\text{LiRb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, entre outros e estudar a influência da amônia no comportamento dinâmico destes íons.

Referências bibliográficas:

- [1] M. Kurzynski, Acta Phys. Polon. B **26**, 1101 (1995).
- [2] H.Z. Cummins, Phys. Rep. **185**, 211 (1990).
- [3] R.M. Hazen and L.W. Finger, Phase Transit. **1**, 1 (1979).
- [4] M. Kurzynski and M. Halawa, Phys. Rev. B **34**, 4846 (1986).
- [5] C.H.A. Fonseca, G.M. Ribeiro, R. Gazzinelli and A. Chaves, Solid State Commun. **46**, 221 (1983).
- [6] R. Blinc, Phys. Rep. **79**, 331 (1981).
- [7] P.M. Chaikin and T.C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, Cambridge University Press, Cambridge 1995.
- [8] P. Tolédano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions in Crystals and Quasicrystals*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore 1996.
- [9] V. Dmitriev and I. Lebedyuk, 7th International Seminar on Ferroelastic Physics, abstract P01-8, Kazan, Russia 1997.
- [10] P.K. Larsen, G.A.C.M. Spierngs, R. Cuppers, G.J.M. Dormans, Microelectron. Eng. **22**, 53 (1993).
- [11] D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J.P. Coutures and F. Taulelle, Solid State Ionics **37**, 223 (1990).
- [12] S.A. Gridnev and A.A. Khodorov, 7th International Seminar on Ferroelastic Physics, abstract P07-3, Kazan, Russia 1997.
- [13] B.Morosin and D.L. Smith, Acta Crystallogr. **22**, 906 (1967).
- [14] D. Teeters and R. Frech, Phys. Rev. B **26**, 4132 (1982).

- [15] K. Schroeder and A. Kvist, *Z. Naturforsch. A* **23**, 773 (1968).
- [16] Ann-Mari Josefson and A. Kvist, *Z. Naturforsch. A* **24**, 466 (1969).
- [17] D. Teeters and R. Frech, *Phys. Rev. B* **26**, 5897 (1982).
- [18] D. Teeters and R. Frech, *J. Chem. Phys.* **76**, 799 (1982).
- [19] R. Frech and D. Teeters, *J. Phys. Chem.* **88**, 417 (1984).
- [20] M. A. Pimenta, P. Echegut, G. Hauret and F. Gervais, *Phase Transitions* **9**, 185 (1987).
- [21] P.T.C. Freire, O. Pilla, V. Lemos, F.E.A. Melo, I. Guedes, J. Mendes Filho, a aparecer no *The Review of High Pressure Science and Technology*.
- [22] W.A. Dollase, *Acta Cryst.* **B25**, 2298 (1969).
- [23] I. Sosnowska, B. Hilczer, P. Piskunowicz, *Solid State Commun.* **74**, 1249 (1990).
- [24] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1974, System-Number 23, Lfg 2, pp. 465 - 466.
- [25] R. Pepinsky, K. Vedan, Y. Okaya and S. Hoshino, *Phys. Rev.* **111**, 1467 (1958).
- [26] A.R.M. Martins, *Dissertação de Mestrado*, UFC, Fortaleza (1988).
- [27] F. Smutný and M. Polomska, *Phys. Stat. Sol. (a)* **82**, K33 (1984).
- [28] M. Abul Hossain, J.P. Srivastava, P.K. Khulbe, L. Menon and H.D. Bist, *J. Phys. Chem. Solids.* **55**, 85 (1994).
- [29] V.I. Torgashev, Yu. I. Yuzyuk, F. Smutný, and M. Polomska, *Sov. Phys. Solid State* **28**, 926 (1986).
- [30] V. Lemos, R. Centoducatte, F.E.A. Melo, J. Mendes Filho, J.E. Moreira, and A.R.M. Martins, *Phys. Rev. B* **37**, 2262 (1988).
- [31] G.J. Perpétuo, M.S.S. Dantas, R. Gazzinelli, and M.A. Pimenta, *Phys. Rev. B* **45**, 5163 (1992).

- [32] F.E.A. Melo, V. Lemos, F. Cerdeira, J. Mendes Filho, *Phys. Rev.* **35**, 3633 (1987).
- [33] V. Lemos, F. Camargo, A.C. Hernandez, P.T.C. Freire, *J. Raman Spectrosc.* **24**, 133 (1993).
- [34] E.S. Silveira, P.T.C. Freire, O. Pilla, V. Lemos, *Phys. Rev. B* **51**, 593 (1995).
- [35] B. Mróz, J.A. Tuszynski, H. Kiefte, and M.J. Clouter, *J. Phys. Condens. Matter* **1**, 5965 (1989).
- [36] R. Cach, P. Tomaszewski, and J. Bornarel, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 915 (1985).
- [37] A.M. Balagurov, B. Mróz, N.C. Popa and B.N. Savenko, *Phys. Status Solidi* **96**, 25 (1986).
- [38] A.J.S. Oliveira, *Dissertação de Mestrado, UFC, Fortaleza* (1987).
- [39] A.J. Oliveira, F.A. Germano, J. Mendes Filho, F.E.A. Melo, and J.E. Moreira, *Phys. Rev. B* **38**, 12633 (1988).
- [40] J. Mendes Filho, *Tese de Professor Titular, UFC, Fortaleza* (1991).
- [41] R.C. Sousa, *Dissertação de Mestrado, UFC, Fortaleza* (1991).
- [42] P.E. Tomaszewski and K. Lukaszewicz, *Phase Transit.* **4**, 37 (1983).
- [43] H. Schultz, U. Zucker, and R. Frech, *Acta Cryst.* **B41**, 21 (1985).
- [44] A.M. Balagurov, B.N. Savenko, M. Dlouhá, S. Vratislavand and Z. Jirak, *Phys. Stat. Sol.* **A83**, K117 (1984).
- [45] M.L. Bansal, S.K. Deb, A.P. Roy and V.C. Sahni, *Solid State Commun.* **36**, 1047 (1980).
- [46] M.L. Bansal and A.P. Roy, *Phys. Rev. B* **30**, 7307 (1984).
- [47] P.E. Tomaszewski and K. Lukaszewicz, *Phys. Stat. Sol* **71**, K53 (1982).

- [48] F. Ganot, R. Farhi, C. Dugautier, and P. Moch, *Phys. Rev. B* **40**, 273 (1989).
- [49] H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**, 1198 (1979).
- [50] B. Raghunatha Chary, H.L. Bhat, and P.S. Narayanan, *J. Raman Spectrosc.* **17**, 59 (1986).
- [51] Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 148 (1979).
- [52] F. Frey, H. Jagodzinski, A. Pietraszko and C. Zeyen, *Solid State Commun.* **46**, 557 (1983).
- [53] H. Mashiyama, K. Hasebe, S. Tanisaki, Y. Shiroishi and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **46**, 1959 (1979).
- [54] Y. Shiroishi, A. Nakata, and S. Sawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **40**, 911 (1976).
- [55] J.A.B. Saip, *Dissertação de Mestrado, U.F.C.*, 1991.
- [56] J.R. Pereira, *Dissertação de Mestrado, U.F.C.*, 1990.
- [57] A.I. Kruglik, M.A. Simonov, E.P. Zhelezin, and academician N.V. Belov, *Sov. Phys. Docl.* **24**, 596 (1979).
- [58] G. Pakulski, B. Mróz and T. Krajewski, *Ferroelectrics* **48**, 259 (1983).
- [59] A.V. Zamkov and A.T. Anistratov, *Sov. Phys. Solid State* **24**, 873 (1982).
- [60] A.T. Anistratov, A.V. Zamkov, L.A. Kot, I.N. Stolovitskaya and L.A. Shabanova, *Ferroelectrics* **48**, 103 (1983).
- [61] A.T. Anistratov, A.V. Zamkov, L.A. Kot, I.N. Stolovitskaya and L.A. Shabanova, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 1565 (1983).
- [62] G. Pakulski, T. Breczewski, B. Mróz and T. Krajewski, *Ferroelectrics* **74**, 375 (1987).

- [63] K.S. Aleksandrov, L.I. Zherebtsova, I.M. Iskornev, A.I. Kruglik, O.V. Rozanov, and I.N. Flerov, *Sov. Phys. Solid State* **22**, 2150 (1981).
- [64] K.S. Aleksandrov, M.P. Zaitseva, L.A. Shabanova, and O.V. Shimanskaya, *Sov. Phys. Solid State* **23**, 1426 (1981).
- [65] B. Raghunatha Chary, M.N. Shashikala and H.L. Bhat, *Current Science* **55**, 1021 (1986).
- [66] S.V. Melnikova, V.A. Grankina, G.V. Bondarenko, M.V. Gorev, 7th International Seminar on Ferroelastic Physics, abstract P10-6, Kazan, Russia 1997.
- [67] J. D. Jackson, *Eletrodinâmica Clássica*, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1983.
- [68] R. Loudon, *Adv. in Phys.* **13**, 423 (1964).
- [69] San-Ichiro Mizushima, *Encyclopedia of Physica*.
- [70] T.C. Damen S.P.S. Porto, and B. Tell, *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966).
- [71] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
- [72] P.T.C. Freire, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1991.
- [73] B.L. Silva, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, I. Guedes, M.A.Araújo Silva, J. Mendes Filho, A.J.D. Moreno, *Braz. J. Phys.* **28**, 19 (1998).
- [74] B.L. Silva, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1997.
- [75] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*: Van Nostrand Reinhold, New York, 1945.