

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

WANESSA DAVID CANÊDO MELO

TRANSIÇÕES DE FASE EM MONOCRISTAIS DE
 Na_2ThF_6

São Luís

2008

WANESSA DAVID CANÊDO MELO

TRANSIÇÕES DE FASE EM MONOCRISTAIS DE
 Na_2ThF_6

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal

São Luís

2008

CANÊDO MELO, Wanessa David

Transições de fase em monocristais de Na₂ThF₆ / Wanessa David Canêdo Melo - 2008

79 f.

Orientador: **Carlos William de Araújo Paschoal**

Impresso por computador (fotocópia).

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, curso de **Mestrado em Física**, São Luís, 2008.

1. **monocristais**. 2. **Espectroscopia de Impedância**. 3. **Calorimetria**. 4. **Espalhamento Raman**. I. **Paschoal, Carlos William de Araújo**, orient II. Título.

CDU: **669.0-18:536.6**

WANESSA DAVID CANÊDO MELO

TRANSIÇÕES DE FASE EM MONOCRISTAIS DE
 Na_2ThF_6

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal do Maranhão para obtenção do grau
de Mestre em Física.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)

Departamento de Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio

Departamento de Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valério

Departamento de Física
Universidade Federal de Sergipe

Dedicatória

Aos meus avós .

À Minha Tia Marlene .

Aos Meus Pais.

Ao meu amado Esposo...

"O essencial é invisível aos olhos".

Saint-Exupéry, "O Pequeno Príncipe"

Agradecimentos

À Deus.

Ao meu orientador, Carlos William de Araujo Paschoal, pela dedicação, seriedade e competência com a qual me orientou, e ao otimismo e paciência que teve mediante aos vários obstáculos que tivemos de superar neste trabalho.

Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Raman da Universidade Federal do Ceará, por cederem suas instalações para realização de nossas medidas, e em especial ao Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayalla, pertencente a este grupo, colaborador nesse trabalho, pelos preciosos conselhos em nossas discussões;

Ao Dr. Jean Yves Gesland, da Université du Maine, por fornecer a amostra de Na_2ThF_6 .

Ao Dr. Márcio Lage, da Universidade Federal de Minas Gerais, por cortar parte das amostras.

Ao Prof. Dr. Waldeci Paraguassu, pela essencial ajuda na execução das medidas de Espectroscopia Raman.

Aos demais professores do Programa de Mestrado em Física pela excelente formação.

Aos professores do Núcleo de Pesquisa em Física (NPF) da Universidade Católica de Goiás (UCG) pelas boas recomendações e excelente formação. Em especial ao Prof. André, que sempre esteve disponível para tirar minhas dúvidas e pelo seu exemplo de profissional; fez parte do incentivo ao meu crescimento. Ao Prof. Dr. Juan pelo exemplo tanto profissional quanto pessoal. Ao Prof. Norton, por sua competência e ao Prof. Hamilton por seus valorosos conselhos.

Ao meu Professor e Orientador de Iniciação Científica, na Universidade Católica de Goiás, Jalles Franco Ribeiro da Cunha (UCG), por acreditar em meu potencial, pela amizade e sua excelente contribuição à minha formação.

À Prof^a Dra. Maria Consuelo Alves Lima (Coordenadora do Programa de Pós-graduação em Física da UFMA).

À Secretária do Programa de Pós-graduação por sua atenção e presteza.

Ao meu esposo Raffael, por toda paciência, compreensão, carinho e apoio, nunca descreditando da minha capacidade.

Aos meus queridos avós, pelo carinho, valores éticos que me passaram e todo apoio financeiro, estando sempre presentes e dispostos a me ajudar nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais pelo incentivo ao meu crescimento, apoiando minha estada em São Luís.

À minha Tia Marlene, que contribuiu muito para minha formação intelectual, sendo muito atuante nos momentos que necessitei de ajuda para prosseguir com os meus estudos.

À minha família, por terem sempre acreditado em mim e me incentivado.

Ao Ronaldo, torneiro mecânico da UFMA, pela importante ajuda na montagem do porta-amostra usado para realização das medidas e construção de nosso primeiro forno.

Ao meu amigo de laboratório Manoel Jr., que me ajudou na montagem de vários sistemas de medidas e por sempre me contagiar com o seu bom humor.

Aos colegas do Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Infravermelho (LEII).

Aos colegas do curso Mestrado em Física, em especial, Fernanda, Edvan, Samir, Welber e Edson pela amizade, companheirismo e por terem sido tão solidários durante a minha estadia em São Luís.

Ao professor Régis que me incentivou e apoiou a fazer a graduação em Física.

Às minhas amigas, Wanessa, Mabel e Luciana, que mesmo longe, estas sempre tiveram uma palavra amiga, que me ajudou a enfrentar os obstáculos e acreditar que eu era capaz de superá-los e seguir em frente.

Ao meu Sogro Sr. João F. Pinto, que nos forneceu uma ajuda substancial, para que eu e meu esposo pudéssemos vir fazer o mestrado nesta instituição e a minha Sogra Maria de Fátima que tanto nos ajudou nesse período que estivemos cursando o mestrado.

A minha amiga Zuleide pelo apóio e amizade, desde o período que trabalhamos juntas na Biblioteca Marietta Telles.

À todos os meus demais amigos que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Maranhão (FAPEMA) pela bolsa concedidas durante a execução do trabalho e ao CNPq, pelo financiamento de projetos envolvendo o tema.

...

Resumo

Neste trabalho investigamos possíveis transições de fase no Na_2ThF_6 , utilizando as técnicas de calorimetria diferencial de varredura, Espectroscopias Raman e de Impedância e simulações estáticas. As medidas de espectroscopia Raman polarizadas foram realizados na faixa de temperatura de 10K a 770K e as de calorimetria diferencial de varredura de 298 K a 823 K. Os resultados indicaram que o monocristal de Na_2ThF_6 é estável do ponto de vista estrutural entre 50 K e 770 K. Abaixo de 50 K, o desaparecimento de um modo na simetria $y(zz)\bar{y}$ indica, possivelmente, uma transição de fase ferrítica. Além disso, a largura dos modos mais proeminentes observados têm um comportamento semelhante ao de Ahrenius, indicando energias de ativação de 0,17 eV e 0,16 eV. As medidas de espectroscopia de Impedância, realizadas no intervalo de temperatura entre 298 K e 773 K no plano de clivagem (311) da amostra, revelaram um aumento da condutividade em função da temperatura possuindo um processo condutivo termicamente ativado cuja energia de ativação é de 0,28 eV. Observou-se também uma anomalia na constante dielétrica imaginária e condutividade em 735 K. Esta anomalia é, provavelmente, consequência de um comportamento superiônico do material. As simulações estáticas realizadas através do programa GULP, da pressão ambiente à 20 GPa, evidenciaram que a coordenada z dos átomos de Na do Na_2ThF_6 migrou para uma posição 1/2 em 6 GPa, indicando deste modo uma possível transição de fase induzida por pressão hidrostática. O caráter ferrítico dessa transição foi definido pelas mudanças nos tensores de constante elástica e coeficiente piezoelétrico observadas na simulação em torno de 6 GPa .

Palavras-chave: Na_2ThF_6 , Ferríticos, Espectroscopia de Impedância, Espalhamento Raman, Condutividade Iônica, superiônicos.

Abstract

In this work we have studied possible phase transitions in Na_2ThF_6 single crystals using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Raman and Impedance spectroscopies and static simulations. The polarized Raman spectroscopy measurements were performed in the temperature range from 10 K up to 770 K and DSC measurements from 298 K up to 823 K. The results indicate that the Na_2ThF_6 single crystal are structurally stable in the temperature ranging from 50 K up to 770 K. Below 50 K, a mode with A_1 symmetry disappear indicating a possible phase transition. Besides, the bandwidth of the main Raman modes increases with the temperature showing a behavior like Arrhenius with activation energies of 0,17 eV and 0,16 eV. The Impedance spectroscopy measurements were performed in the temperature range between 298K and 773K in the clivage (311) crystalline plane. The results indicate an increase in the ionic conductivity at high temperatures showing a conduction mechanism with activation energy of 0,28 eV. The imaginary part of the dielectric constant and conductivity present an anomaly at around 735 K, possibly associated to a superionic behavior. The static simulations were performed using the GULP code in the hydrostatic pressure range between room pressure and 20 GPa, showing that the z coordinate of the Na^+ ion tends to value 1/2 at around 6 GPa, indicating a possible structural phase transition induced by hydrostatic pressure. The ferroic characteristic of this transition was defined according to the changes observed for the piezoelectric and compliance tensors.

Keywords: Na_2ThF_6 , Ferroic, Impedance spectroscopy, Raman spectroscopy, ionic conductivity, superionic.

Conteúdo

1	Introdução Geral	1
1.1	Ferróicos	3
2	Estrutura cristalina e teoria de grupos	7
2.1	Introdução	7
2.2	Estrutura cristalina da fase à temperatura ambiente	8
2.2.1	Teoria de Grupos Aplicada à Fase da Temperatura Ambiente	10
2.3	Estrutura Cristalina da Fase Protótipo	12
2.3.1	Teoria de Grupos Aplicada à Fase protótipo	13
3	Calorimetria Diferencial de Varredura	15
3.1	Fundamentos teóricos	15
3.2	Montagem experimental	18
3.3	Resultados	18
4	Espalhamento Raman	20
4.1	Introdução	20
4.2	Fundamentos Teóricos	20
4.2.1	Montagem experimental	23
4.3	Resultados	25
5	Espectroscopia de Impedância	31
5.1	Introdução	31
5.2	Conceitos de Impedância e condução	32

5.2.1	Impedância elétrica	32
5.2.2	Condução iônica	33
5.2.3	Defeitos pontuais em cristais	34
5.2.4	Probabilidade de salto e mobilidade dos defeitos	39
5.2.5	Cristais superiônicos	42
5.3	Montagem experimental	43
5.4	Resultados	45
6	Simulações estáticas	49
6.1	Metodologia	50
6.1.1	Potenciais de interação	50
6.1.2	Modelos Iônicos	51
6.1.3	Minimização da energia e otimização da rede	52
6.1.4	Observáveis simulados	55
6.2	Resultados	58
6.2.1	Parâmetros dos Potenciais	58
6.2.2	Transição de Fase Estrutural	58
7	Discussão Geral	63
8	Conclusões e perspectivas	65
9	Artigos resultantes deste trabalho	72

Lista de Figuras

2.1	Visão em perspectiva da estrutura cristalina do Na_2ThF_6 à temperatura ambiente.	9
2.2	Projeção da estrutura cristalina do Na_2ThF_6 à temperatura ambiente, nos planos perpendiculares aos (a) eixo a e (b) eixo c.	9
2.3	Poliedro de coordenação dos íons de Tório (a) Visão em perspectiva e (b) Visão ao longo do eixo c.	10
2.4	Poliedro de coordenação dos íons de Sódio (a) Visão em perspectiva e (b) Visão ao longo do eixo c.	10
2.5	Comparação das estruturas cristalinas do Na_2ThF_6 entre a fase P321(D_3^2) à temperatura ambiente e a suposta fase protótipo $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$	12
2.6	Splitting dos sítios das fases P321(D_3^2) e $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ do Na_2ThF_6	13
3.1	Diagrama mostrando um sistema de medidas DSC por fluxo de calor do tipo disco. Na figura, 1 indica o disco, 2 o forno, 3 a tampa do forno, 4 os termoacopladores responsáveis pela medida de temperatura e T(t) indica o controle e programa de temperatura.	16
3.2	Termograma obtido via DSC	17
3.3	Sistema utilizado nas medidas de DSC.(a) Visão geral do equipamento; (b) Visão detalhada da célula de medida.	18
3.4	Termograma obtido para o Na_2ThF_6	19
4.1	Ilustração dos diferentes tipos de espalhamento.	21
4.2	Esquema da configuração do Espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000 utilizado neste trabalho.	24

4.3	Detalhamento dos subtratores e espectrógrafo do Espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000.	25
4.4	Espectros Raman obtidos para o monocristal de Na_2ThF_6 nas polarizações (a) $y(zz)\bar{y}$ e (b) $y(xx)\mathbf{y}$ para valores de temperatura, no intervalo de 10K à 770K.	26
4.5	Espectros Raman obtidos para o monocristal de Na_2ThF_6 na polarização $y(zz)\bar{y}$ na região de 70 cm^{-1} à 270 cm^{-1}	28
4.6	Dependência do número de onda com a função da temperatura dos modos observados para o cristal de Na_2ThF_6 obtido nas polarizações (a) $y(zz)\bar{y}$ e (b) $y(xx)\bar{y}$	29
4.7	Comportamento em função da temperatura da largura dos picos mais intensos observados nas polarizações (a) $y(zz)\bar{y}$ e (b) $y(xx)\bar{y}$	30
5.1	Ilustração de uma vacância e um interstício em uma rede diatômica. Na representação, um íon representado pela bola menor deixou uma vacância em seu sítio convencional e migrou para um sítio não convencional da rede..	35
5.2	Par de Schottky, uma vacância no sítio do Na e outra no sítio de F. . . .	36
5.3	Par de Frenkel, uma vacância causada pelo deslocamento de um íon para uma posição intersticial.	36
5.4	Energia ao longo da direção de salto para os casos quando o gradiente não está (linha vermelha) e está (linha azul) aplicado na direção do salto. . .	40
5.5	Ilustração do comportamento da condutividade nos diferentes tipos de sólidos superiônicos. Condutores do tipo I (Linha azul); Condutores do tipo II (Linha verde) e condutores do tipo III (Linha vermelha).	43
5.6	Porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.	44
5.7	Parte interna do porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.	44
5.8	Forno $EDG10P - S$, utilizado para variar a temperatura da amostra. . .	45

5.9	Módulo de impedância em função da frequência para vários valores de temperatura.	46
5.10	Parte real da constante dielétrica em função da temperatura para vários valores de frequência.	47
5.11	Parte imaginária da constante dielétrica em função da temperatura para vários valores de frequência.	47
5.12	Parte real da condutividade em função do recíproco da temperatura frequência de 1 kHz.	48
6.1	Esboço da superposição das funções de onda para dois elétrons vizinhos.	51
6.2	Representação do modelo de casca esférica.	52
6.3	Esboço das interações de curto alcance entre dois íons descritos pelo modelo de casca esférica.	53
6.4	Fluxograma que descreve o processo de otimização da estrutura cristalina.	55
6.5	Simetria dos tensores de constante elásticas do Na_2ThF_6 para os casos investigados neste trabalho. (a) fase ferrítica e (b) fase protótipo	56
6.6	Dependência dos parâmetros de rede simulados com a pressão do monocristal de Na_2ThF_6 . As linhas sólidas indicam os resultados da simulação e os símbolos os valores experimentais.	60
6.7	Dependência da coordenada z do íon de Na com a pressão hidrostática do monocristal de Na_2ThF_6	61
6.8	Dependência da componente tensorial C_{14} da constante elástica simulada com a pressão do monocristal de Na_2ThF_6	61
6.9	Dependência da componente tensorial d_{14} do coeficiente piezoelétrico simulada com a pressão do monocristal de Na_2ThF_6	62
6.10	Dependência com a pressão das componentes tensoriais elásticas C_{12} (a) e C_{13} (b) do monocristal de Na_2ThF_6	62

Lista de Tabelas

1.1	Tipos de ferróicos e suas características.	5
2.1	Estrutura cristalina do Na_2ThF_6 à temperatura ambiente [18, 19].	8
2.2	Distribuição dos modos normais de vibração para o monocristal de Na_2ThF_6 à temperatura ambiente.	11
2.3	Tabela de caracteres do grupo pontual $32(D_3)$ [17]	11
2.4	Sítios ocupados na estrutura protótipo $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ do Na_2ThF_6 [18, 19].	12
2.5	Distribuição dos modos normais de vibração para a suposta fase protótipo do Na_2ThF_6	13
2.6	Tábua de caracteres do grupo pontual D_{3h} [17]	14
4.1	Classificação dos modos observados à temperatura ambiente por Teixeira <i>et al</i> [15].	27
5.1	Relações entre as grandezas elétricas obtidas utilizando-se espectroscopia de impedância.	33
6.1	Parâmetros dos potenciais utilizados nesta simulação.	58
6.2	Comparação entre os observáveis experimentais e calculados.	59

Capítulo 1

Introdução Geral

A investigação sobre dihaletos de actnídeos da forma A_2MF_6 , onde A é, normalmente, um metal alcalino ou elemento pertencente aos grupos 4 e 14 da tabela periódica e o íon M é um actnídeo ou metal que não pertença aos grupos supracitados, foi iniciada no projeto Manhattan por Zachariasen [1, 2, 3, 4]. O interesse nesses materiais é devido às suas várias aplicações em dispositivos nucleares, como refrigeradores de núcleo de combustíveis sólidos, combustíveis líquidos em reatores de sais fundidos ou solventes para serem consumidos em combustíveis nucleares sólidos [5, 6, 7]. Nessa série de trabalhos, Zachariasen propôs diversas fases para esses materiais baseado na difração de raios-X em amostras policristalinas. Basicamente, foram propostas quatro fases, a primeira, $\alpha - A_2MF_6$, é uma estrutura isomorfa à estrutura da fluorita CaF_2 , sendo cúbica com quatro moléculas por célula unitária. A estrutura $\beta_1 - A_2MF_6$ é hexagonal pertencente ao grupo espacial $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ com uma molécula por célula unitária. A estrutura $\beta_2 - A_2MF_6$ também é hexagonal, porém pertencente ao grupo espacial $P321(D_3^2)$. Finalmente, a quarta estrutura, $\gamma - A_2MF_6$, é ortorrômbica pertencente ao grupo espacial $Immm(D_{2h}^{25})$ com duas moléculas por célula unitária.

Depois, Cousson *et al* [8] determinaram a estrutura do hexafluoreto de sódio e urânio como sendo $P3(C_3^1)$ com duas moléculas por célula unitária, utilizando difração de raios-X de monocristal. Neste trabalho, eles mostraram que os íons de Na e U ocupam sítios de mesma simetria, cujo poliedro de coordenação são prismas invertidos trigonais de três camadas. Esse fato é interessante porque, normalmente, nos hexafluorometalatos, o

íon M apresenta coordenação seis, tendo seu poliedro de coordenação na forma octaédrica [9]. Um exemplo característico de material que apresenta essa coordenação é o K_2GeF_6 , protótipo para esta família, que apresenta simetria hexagonal, em que o íon Ge^{4+} está no centro de um octaedro.

Este comportamento de coordenação superior a seis foi observado para outros materiais, como o K_2ZrF_6 e K_2HfF_6 , os quais apresentam estrutura ortorrômbica $Cmcm(D_{2h}^{17})$ com duas moléculas por célula unitária, cujo o número de coordenação do metal (Zr ou Hf) é oito, ou seja, com estrutura MF_8^{4-} assumindo forma dodecaédrica [10, 11]. De acordo com as referências [1] e [2], a coordenação do Na e do Th no Na_2ThF_6 é nove, ambos com poliedro de coordenação semelhante ao do íon U^4 no Na_2UF_6 determinado por Cousson *et al* [8].

Posteriormente, Grzechnik *et al* [12] analisaram detalhadamente as características estruturais do Na_2ThF_6 através da difração de raios-X em policristais com radiação síncroton, confirmando a estrutura $\beta_2 - A_2MF_6$ proposta por Zachariasen [1, 2]. Além disso, Grzechnik *et al* [12] mostraram que o Na_2ThF_6 não apresenta nenhuma transição de fase no intervalo de temperatura compreendido entre 290K à 954K e propuseram domínios para a fase à temperatura ambiente.

A estrutura $P321(D_3^2)$ proposta por Zachariasen e confirmada por Grzechnik *et al* [12] para o Na_2ThF_6 foi predita como sendo simultaneamente ferroelastoelétrica e ferrobilástica por Tolédano [13], possuindo como fase protótipo a fase $\beta_1 - A_2MF_6$ com simetria $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ encontrada por Zachariasen [1, 2]. No entanto, como foi dito no parágrafo anterior, Grzechnik *et al* [12] não observaram nenhuma transição de fase estrutural desde a temperatura ambiente até 900K. Porém, os domínios encontrados à temperatura ambiente no mesmo trabalho são um indício de que o Na_2ThF_6 pode ser ferrítico. Outra observação que sugere esta característica é o fato de Grzechnik *et al* terem notado, sob variação de pressão, que a coordenada z do íon de Na^+ tende para a posição especial 1/2, como predito para a estrutura $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ suposta. Este tipo de transição simultânea ferroelastoelétrica-ferrobioelástica, também pode ser observada na transformação $\alpha - \beta$ que ocorre no Quartzo [14], destruindo sua aplicabilidade como piezoelétrico.

Finalmente, estudos vibracionais foram realizados no Na_2ThF_6 por Teixeira *et al* [15], caracterizando todos os fônons ópticos ativos na espectroscopia Raman e no Infravermelho com base na estrutura $\text{P321}(D_3^2)$ proposta para o composto. Assim, com o objetivo de investigar essa possível transição de fase ferróica e o caráter condutivo do Na_2ThF_6 , dado o alto número de coordenação dos metais em sua estrutura, investigamos esse material através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), das espectroscopias Raman e de Impedância, em função da temperatura e por meio de simulação estática, sob variação de pressão hidrostática. Uma vez que o cristal pode apresentar características ferróicas, é interessante aprofundarmos um pouco mais nesse aspecto. Para tanto, apresentamos a seguir uma introdução sobre os ferróicos em geral.

1.1 Ferróicos

Um material é denominado ferróico quando apresenta dois ou mais estados de orientações possíveis, os quais estão associados à grandezas tensoriais. Além disso, esses estados devem ser permutados entre si com a aplicação de uma força convenientemente escolhida (campo elétrico, tensão mecânica (stress), campo magnético ou uma combinação dos três). Essa característica dá origem a uma histerese entre o campo associado à força e a grandeza que descreve o estado. Assim, por exemplo, os ferroelétricos, apresentam uma histerese na curva que descreve a variação de polarização espontânea (tensor que caracteriza o estado ferróico) com o campo elétrico aplicado (força). Os diferentes estados ou domínios em uma mesma fase estrutural, possuem a mesma energia livre. Os ferróicos mais comuns são os ferroelétricos, ferroelásticos e ferromagnéticos. Esses ferróicos são denominados de ferróicos primários, uma vez que o tensor que caracteriza seus domínios são a polarização espontânea, a deformação espontânea e a magnetização espontânea, todos tensores ditos quantidades primárias. No entanto, há materiais cujos domínios são caracterizados por tensores secundários, terciários etc. Por exemplo, os estados podem ser caracterizados por tensores de constante elástica (compliance elástica), o qual é dito secundário. Esse tipo de ferróico é chamado de secundário.

Como a estabilidade de um determinado estado é dependente da energia livre

G , discutamos as várias formas de ferrícos com base na energia livre. De uma forma geral, a energia livre [16] de um dado estado de orientação pode ser escrita da seguinte forma:

$$dG = SdT - \epsilon_{ij}d\sigma_{ij} - P_idE_i - M_idH_i, \quad (1.1)$$

onde S é a entropia, T é a temperatura, ϵ_{ij} é a deformação espontânea, σ_{ij} é a tensão, P_i é a polarização elétrica espontânea, E_i é o campo elétrico, M_i é a magnetização espontânea e H_i é o campo magnético. Na Equação (1.1) está implícita a notação de Einstein para o somatório. Mas também a equação acima pode ser escrita na forma:

$$G = ST - \epsilon_{ij}\sigma_{ij} - P_iE_i - M_iH_i. \quad (1.2)$$

Os tensores ϵ_{ij} (tensão), P_i (polarização) e M_i (magnetização) são representados, respectivamente, pelas seguintes equações:

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^{(s)} + S_{ijkl}\sigma_{kl} + d_{kij}E_k + Q_{kij}H_k, \quad (1.3)$$

onde $\epsilon_{ij}^{(s)}$ é a deformação espontânea, S_{ijk} é o tensor de compliance elástica, d_{kij} é o coeficiente piezoelétrico e Q_{kij} é o coeficiente piezomagnético;

$$P_i = P_i^{(s)} + \kappa_{ij}E_j + d_{ijk}\sigma_{jk} + \alpha_{ij}H_i, \quad (1.4)$$

sendo $P_i^{(s)}$ a polarização elétrica, κ_{ij} o coeficiente de susceptibilidade elétrica, d_{kij} o coeficiente piezoelétrico e α_{ij} é o coeficiente magnetoelétrico; e, finalmente,

$$M_i = M_i^{(s)} + \chi_{ij}H_j + Q_{ijk}\sigma_{jk} + \alpha_{ij}E_j, \quad (1.5)$$

onde $M_i^{(s)}$ é a magnetização espontânea, χ_{ij} é o coeficiente de susceptibilidade magnética, Q_{ijk} é o coeficiente piezomagnético e α_{ij} é o coeficiente magnetoelétrico.

Substituindo as Equações (1.3), (1.4) e (1.5) na Equação (1.2), temos que:

$$\begin{aligned} G = & ST + \epsilon_{ij}^{(s)}\sigma_{ij} + S_{ijk}\sigma_{kl}\sigma_{ij} + d_{kij}E_k\sigma_{ij} + \\ & Q_{kij}H_k\sigma_{ij} + P_i^{(s)}E_i\kappa_{ij}E_j + d_{ijk}\sigma_{jk}E_i \\ & + \alpha_{ij}H_iE_j + M_i^{(s)}H_i + \chi_{ij}H_iH_j + Q_{kij}\sigma_{jk}H_i + \alpha_{ij}E_jH_i. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Dessa forma, na ausência de campos e forças atuantes, a diferença entre as energias livres de dois estados quaisquer que denominamos como 1 e 2, $\Delta G = G_1 - G_2$, é nula, pois neste caso a energia de ambos os estados de orientação são equivalentes. Por outro lado, na presença dessas forças e considerando uma situação isotérmica, em que o termo da entropia n este caso pode ser negligenciado, a diferença de energia livre entre dois estados pode ser representada como:

$$\begin{aligned} \Delta G = & \Delta\epsilon_{ij}^{(s)}\sigma_{ij} + \frac{1}{2}\Delta S_{ijk}\sigma_{kl}\sigma_{ij} + \Delta d_{kij}E_k\sigma_{ij} + \\ & \Delta Q_{kij}H_k\sigma_{ij} + \Delta P_i^{(s)}E_i + \frac{1}{2}\Delta\kappa_{ij}E_iE_j + \Delta d_{ijk}\sigma_{jk}E_i \\ & + \Delta\alpha_{ij}H_iE_i + \Delta M_i^s H_i + \frac{1}{2}\Delta\chi_{ij}H_iH_j + \Delta Q_{kij}\sigma_{jk}H_i + \Delta\alpha_{ij}E_jH_i \end{aligned} \quad (1.7)$$

Os tipos de ferróicos podem, então, ser classificados a partir da Equação (1.7), ou seja, dependendo de qual grandeza é importante em ΔG , teremos um tipo de ferróico. Assim, para os ferroelétricos o termo que deve ser não nulo é o tensor $\Delta P^{(s)}$. Para um ferroelástico, deve ser o termo $\Delta\epsilon^{(s)}$ e assim por diante. Um resumo dos tipos de ferróicos com seus respectivos tensores característicos e a força que promove a troca entre os estados é mostrado na Tabela (1.1).

	Tipo de Ferróico	Tensor característico	Força atuante
Primários	Ferroelétricos	Polarização espontânea, $P^{(s)}$	Campo elétrico
	Ferroelásticos	Deformação espontânea, $\epsilon^{(s)}$	Tensão mecânica (stress)
	Ferromagnéticos	Magnetização espontânea, M^s	Campo magnético
Secundários	Ferrobioelétricos	Susceptibilidade Dielétrica, κ	Campo elétrico
	Ferrobiamagnéticos	Susceptibilidade Magnética, χ	Campo magnético
	Ferrobielásticos	Compliance elástica, s	Stress mecânico
	Ferrobioelastoelétricos	Coefficiente piezoelétrico, d	Campo elétrico e Tensão mecânica (stress)
	Ferromagnetoelásticos	Coefficiente piezomagnético, Q	Campo magnético e Tensão mecânica (stress)
	Ferromagnetoelétricos	Coefficiente magnetoelétrico, α	Campos magnético e elétrico

Tabela 1.1: Tipos de ferróicos e suas características.

O nosso material de estudo, como já foi dito, é enquadrado como sendo simul-

taneamente ferrobilástico e ferrobioelastoelétrico. A ferrobilasticidade é um fenômeno induzido em que os diferentes estados (tensores) não ocorrem espontaneamente e sim através de uma indução de diferentes tensores de deformação após à aplicação de uma tensão mecânica. Quando esta força deixa de agir os domínios, conseqüentemente, irão desaparecer. Um outro ferrobilástico importante muito conhecido e estudado é a fase α -quartzo, proveniente da fase β -quartzo, a qual apresenta domínios elétricos do tipo Dauphiné[14], o que a torna imprestável quando a aplicação envolve piezoelectricidade, devido a reversão que ocorre da direção do eixo X1 e no sinal do coeficiente piezoelectrico.

A ferrobioelastoelectricidade é um fenômeno ferrico secundário, no qual os tensores de piezoelectricidade são diferentes para um conjunto de eixos comuns, isto é, exibe domínios, logo nesta classe de ferricos, um estado pode ser levado a outro através da aplicação simultânea de um campo elétrico e uma tensão mecânica, os materiais que possuem potencialidade para ser um ferrobioelastoelétrico, são aqueles que apresentam tensor piezoelectrico não-polar, que possuem simetrias tais como 222, 32, $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, 422, $\bar{6}$, $\bar{6}m2$, 622, 23, e $\bar{4}3m$.

No que segue, esse trabalho está dividido da seguinte forma: no capítulo 2 descrevemos a estrutura cristalina do cristal de Na_2ThF_6 nas fases β_1 e β_2 , assim como a aplicação da teoria de grupos para determinarmos a distribuição dos modos normais do Na_2ThF_6 nas duas fases em termo das representações irredutíveis dos grupos de simetria de ambas as fases. No capítulo 3 apresentamos os resultados de DSC para o Na_2ThF_6 . No capítulo 4 e 5 apresentamos os resultados das espectroscopia Raman e de impedância, respectivamente. No capítulo 6 apresentamos os resultados obtidos através das simulações para a estabilidade estrutural do Na_2ThF_6 sob variação de pressão. No capítulo 7 apresentamos uma discussão geral englobando todos os resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 8 apresentamos nossas conclusões.

Capítulo 2

Estrutura cristalina e teoria de grupos

Neste capítulo serão discutidas as possíveis estruturas cristalinas para o Na_2ThF_6 e suas relações. É feita uma análise da correlação entre os sítios cristalinos em uma possível mudança estrutural $\text{P}321(D_3^2) \rightarrow \text{P}\bar{6}2\text{m}(D_{3h}^3)$ e a distribuição de modos vibracionais para as duas fases em termos das representações irredutíveis dos respectivos grupos espaciais.

2.1 Introdução

Como discutido anteriormente, o Na_2ThF_6 foi investigado pela primeira vez na década de 40, no projeto Manhathan por Zachariazen[1, 2, 3, 4]. Nessas investigações foram preditas para o sistema NaF-ThF_4 as fases NaTh_2F_9 , Na_4ThF_8 , $\delta\text{-Na}_2\text{ThF}_6$ e $\beta_2\text{-Na}_2\text{ThF}_6$. Em especial, estamos interessados na última fase citada, que possui simetria hexagonal.

Estudos mais apurados acerca da estrutura do Na_2ThF_6 , foram feitos em 2007 por Grzechnik *et al* [12], que confirmaram a simetria $\text{P}321(D_3^2)$ para a temperatura e pressão ambiente. Além disso, eles investigaram uma suposta fase protótipo $\text{P}\bar{6}2\text{m}(D_{3h}^3)$. Os resultados obtidos, no tocante à variação de pressão e temperatura revelaram uma estabilidade estrutural do Na_2ThF_6 . Entretanto, a fase à temperatura ambiente foi determinada com a presença de domínios, reforçando uma possível transição de fase. Também, Grzechnik *et al* observaram que a posição do íon de Sódio tende para a posição especial da

fase protótipo quando a pressão hidrostática cresce. Diante da possibilidade da transição de fase estrutural, discutiremos nesse capítulo detalhadamente essas duas estruturas.

2.2 Estrutura cristalina da fase à temperatura ambiente

Como dito anteriormente, à temperatura ambiente, a estrutura cristalina do Na_2ThF_6 é hexagonal(trigonal) pertencente ao grupo espacial $P321(D_3^2)$, cujos dados cristalográficos são dados na Tabela (2.1). Ilustramos essa estrutura nas Figuras (2.1) e (2.2).

Íon	Sítio	Simetria	Coordenadas
Na	2d	$3(C_3)$	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$
Th	1a	$32(D_3)$	0,0, 0
F_1	3e	$2(C_2)$	$x, 0, 0$
F_2	3f	$2(C_2)$	$x, 0, \frac{1}{2}$

Tabela 2.1: Estrutura cristalina do Na_2ThF_6 à temperatura ambiente [18, 19].

Observamos claramente que existe a formação de canais de íons de Sódio e de Flúor, sendo isto mais um forte indicador de que haverá boa condução neste material. Analisando a estrutura pormenorizadamente, percebemos que existem dois poliedros de coordenação. O primeiro, dos íons de Tório coordenados a íons de Flúor, mostrado na Figura (2.3), onde os íons de Flúor distam 2,2803 Å e 2,4390 Å para íons no plano do íon de Tório (íons F_1^-) e na base do prisma (íons F_2^-), respectivamente. O segundo poliedro é formado pela coordenação de íons de Sódio aos íons de Flúor (ver Figura (2.4)) que distam 2,2888 Å para os íons F_2^- que estão no mesmo plano dos íons de sódio e 2,8154 Å para os íons de flúor F_1^- que localizam-se na base do prisma. É interessante notar que o poliedro do sódio é mais distorcido frente ao do Tório.

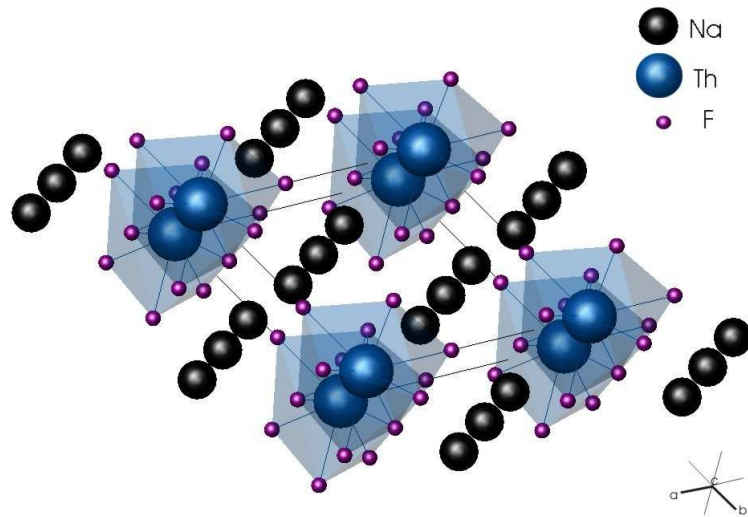


Figura 2.1: Visão em perspectiva da estrutura cristalina do Na_2ThF_6 à temperatura ambiente.

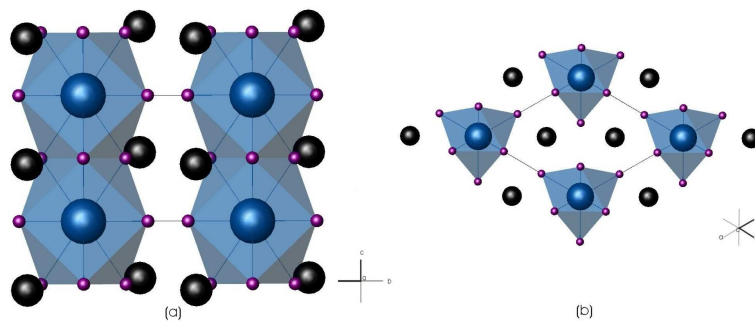


Figura 2.2: Projeção da estrutura cristalina do Na_2ThF_6 à temperatura ambiente, nos planos perpendiculares aos (a) eixo a e (b) eixo c.

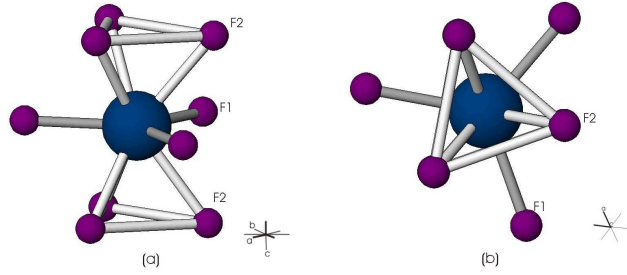


Figura 2.3: Poliedro de coordenação dos íons de Tório (a) Visão em perspectiva e (b) Visão ao longo do eixo c .

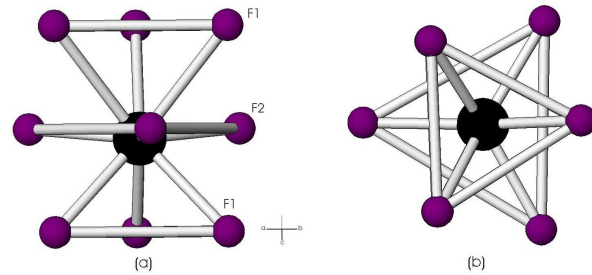


Figura 2.4: Poliedro de coordenação dos íons de Sódio (a) Visão em perspectiva e (b) Visão ao longo do eixo c .

2.2.1 Teoria de Grupos Aplicada à Fase da Temperatura Ambiente

Na fase à temperatura ambiente, o monocristal de Na_2ThF_6 apresenta 27 modos normais de vibração, cuja distribuição em termos das representações irredutíveis do grupo fator $32(D_3)$, é dada pela soma direta dos modos de cada sítio de simetria ocupado. Assim, utilizando a Tabela (B) da Ref. [17] obtemos a contribuição de cada sítio, bem como a distribuição de modos, que é dada na Tabela (2.2). A classificação entre acústicos, ativos no Raman e infravermelho foi feita de acordo com as regras de seleção do grupo fator $32(D_3)$ dada em sua tábua de caracteres, reproduzida na Tabela (2.3).

íon	Sítio	Simetria	Representações Irredutíveis
Na	2d	$3(C_3)$	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2E$
Th	1a	$32(D_3)$	$A_2 \oplus E$
F_1	3e	$2(C_2)$	$A_1 \oplus 2A_2 \oplus 3E$
F_2	3f	$2(C_2)$	$A_1 \oplus 2A_2 \oplus 3E$
		Total	$3A_1 \oplus 6A_2 \oplus 9E$
		Acústicos	$A_2 \oplus E$
		Raman	$3A_1 \oplus 8E$
		Infravermelho	$5A_2 \oplus 8E$

Tabela 2.2: Distribuição dos modos normais de vibração para o monocristal de Na_2ThF_6 à temperatura ambiente.

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	Regras de seleção	
A_1	1	1	1		$x^2 \oplus y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	z, R_z	
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

Tabela 2.3: Tabela de caracteres do grupo pontual $32(D_3)$ [17]

2.3 Estrutura Cristalina da Fase Protótipo

A fase protótipo sugerida para a suposta fase ferróica [13], apresenta a simetria $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$. Esta simetria é obtida a partir da estrutura $P321(D_3^2)$ com o deslocamento dos íons de sódio da posição $(1/3, 2/3, z \sim 1/2)$ para a posição $(1/3, 2/3, 1/2)$, dando origem à simetria de espelho e um eixo 2. Este deslocamento é melhor observado comparando ambas simetrias das duas fases, ambiente e protótipo, na perspectiva perpendicular ao eixo "a", como mostrado na Figura (2.5).

Essas simetrias são as responsáveis pela presença dos domínios na fase à estrutura ambiente. A distribuição de sítios ocupados nessa estrutura pode ser obtida a

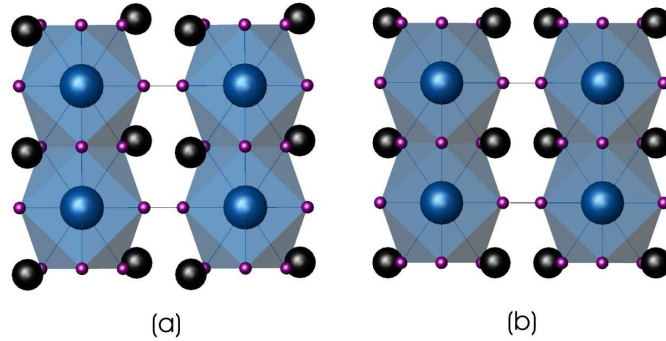


Figura 2.5: Comparação das estruturas cristalinas do Na_2ThF_6 entre a fase $P321(D_3^2)$ à temperatura ambiente e a suposta fase protótipo $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$.

partir do "splitting" dos sítios entre as duas estruturas dado na Figura (2.6) [18, 19]. Assim a distribuição dos íons nos sítios ocupados é mostrada na Tabela (2.4):

Íon	Sítio	Simetria	Coordenadas
Na	2d	$3(S_6)$	$\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$
Th	1a	$32(D_{3h})$	0,0, 0
F_1	3f	$2(C_{2v})$	$x, 0, 0$
F_2	3g	$2(C_{2v})$	$x, 0, \frac{1}{2}$

Tabela 2.4: Sítios ocupados na estrutura protótipo $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ do Na_2ThF_6 [18, 19].

Grupo Ferróico $P321(D_3^2)$			Grupo Protótipo $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$		
íon	sítio	posições		sítio	posições
Na	2d	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_{1f})$	→	2d	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$
Th	1a	$(0, 0, 0)$	→	1a	$(0, 0, 0)$
F1	3e	$(x_{1f}, 0, 0)$	→	3f	$(x_{1p}, 0, 0)$
F2	3f	$(x_{2f}, 0, \frac{1}{2})$	→	3g	$(x_{2p}, 0, \frac{1}{2})$

Figura 2.6: Splitting dos sítios das fases $P321(D_3^2)$ e $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ do Na_2ThF_6 .

2.3.1 Teoria de Grupos Aplicada à Fase protótipo

Assim como na fase à temperatura ambiente, na fase protótipo o Na_2ThF_6 apresenta 27 modos. De acordo com os sítios ocupados, a distribuição desses modos em termos das representações irredutíveis do grupo pontual $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ é dada na Tabela (2.5) [17]. A classificação entre acústicos, ativos no Raman e infravermelho foi feita de

íon	Sítio	Simetria	Representações Irredutíveis
Na	2d	$\bar{6}(C_{3h})$	$A_1' \oplus A_2' \oplus 2E'$
Th	1a	$\bar{6}2m(D_{3h})$	$A_2'' \oplus E'$
F_1	3f	$m2m(C_{2v})$	$A_1' \oplus A_2' \oplus A_2'' \oplus 2E \oplus E''$
F_2	3g	$m2m(C_{2v})$	$A_1' \oplus A_2' \oplus A_2'' \oplus 2E \oplus E''$
		Total	$2A_1' \oplus A_1'' \oplus 2A_2' \oplus 4A_2'' \oplus 7E \oplus 2E'' = 27$ modos
		Acústicos	$A_2'' \oplus E'$
		Raman	$2A_1' \oplus 6E' \oplus 2E''$
		Infrared	$3A_2'' \oplus 6E'$

Tabela 2.5: Distribuição dos modos normais de vibração para a suposta fase protótipo do Na_2ThF_6 .

acordo com as regras de seleção do grupo fator $32(D_3)$ dada em sua tábua de caracteres, reproduzida na Tabela (2.6) [17].

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
A'_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 \oplus y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	$(x,y) \quad (x^2 - y^2, xy)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y) \quad (xz, yz)$

Tabela 2.6: Tábua de caracteres do grupo pontual D_{3h} [17]

Ao analisarmos os poliedros de sódio nas duas fases, devido ao seu deslocamento, este passa a ser regular, assim como o poliedro de tório.

Capítulo 3

Calorimetria Diferencial de Varredura

Neste capítulo apresentamos e discutimos os resultados obtidos por meio da calorimetria diferencial de varredura para o Na_2ThF_6 , no intervalo de temperatura entre 300 K e 823 K.

3.1 Fundamentos teóricos

O princípio básico da calorimetria diferencial de varredura (DSC, do inglês "Differential Scanning Calorimetry"), é analisar a diferença de fluxo de calor, entre uma amostra referência e a amostra que se pretende investigar, através da varredura ("Scanning") da temperatura na amostra. A grande vantagem da medida térmica diferencial frente as medidas convencionais é que, qualquer distúrbio no sistema de medidas, afetará igualmente tanto a referência quanto a amostra. Isto porque os sistemas de medidas diferenciais são construídos de forma simétrica, distribuindo o fluxo de calor do forno igualmente para a amostra e referência. Este tipo de construção é chamada na área de construção gêmea.

Há dois tipos de sistemas para se efetuar medidas de DSC: por fluxo de calor e por fluxo de potência. Em um sistema por compensação de potência, o calor a ser medido é compensado com energia elétrica, e a potência elétrica fornecida é o sinal medido. No caso do fluxo de calor, a troca de calor a ser medida é tomada via resistência térmica; o sinal medido é a diferença de temperatura que é proporcional ao de fluxo de calor que

passa pela amostra. O DSC por fluxo de calor é subdividido em dois tipos: do tipo disco e do tipo cilindro. Em nosso trabalho utilizamos um DSC por fluxo de calor com sistema de medidas do tipo disco. Por isso, vamos nos deter apenas às características deste sistema.

Nesse sistema o fluxo principal de calor do forno passa simetricamente para a amostra e a referência, através de um disco de boa condutividade térmica, normalmente de metal, quartzo ou cerâmica posicionados simetricamente com relação ao centro do forno. As amostras (amostra + referência) são dispostas em cadinhos feitos com material de boa condutividade térmica que são posicionados sobre os discos. Os sensores de temperatura estão sob os discos e encobrem, praticamente, a área do fundo do cadinho. Esse sistema é mostrado na Figura (3.1).

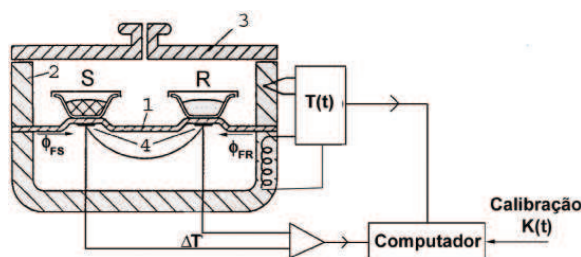


Figura 3.1: Diagrama mostrando um sistema de medidas DSC por fluxo de calor do tipo disco. Na figura, 1 indica o disco, 2 o forno, 3 a tampa do forno, 4 os termocopladores responsáveis pela medida de temperatura e $T(t)$ indica o controle e programa de temperatura.

Assim, quando o conjunto é aquecido (ou resfriado) a uma taxa controlada, a diferença de temperatura permanece inalterada, uma vez que quantidades iguais de fluxo são distribuídas entre amostra e referência¹. No entanto, caso a amostra sofra uma mudança de fase, gerando uma perturbação no sistema, uma diferença de temperatura é registrada. Esta variação de temperatura (ΔT) é proporcional à taxa de fluxo de calor ϕ que passa pela amostra ϕ_{FS} e pela referência ϕ_{FR} [20]:

$$\phi_{FS} - \phi_{FR} \propto -K\Delta T \quad (3.1)$$

¹Por hora estamos desconsiderando os efeitos da dependência da capacidade calorífica a pressão constante com a temperatura.

sendo K uma constante de calibração interna do equipamento, determinada a partir da resposta de padrões.

Na prática, a simetria para a distribuição de calor não é perfeita, pois cada amostra possui uma variação intrínseca de capacidade calorífica à pressão constante C_p e o sistema não é perfeitamente simétrico, resultando sempre em um sinal ΔT diferente de zero e que depende da temperatura e propriedades da amostra e referência. Assim, é necessário, antes de se obter uma curva de DSC da amostra investigada, obtermos uma medida com uma referência, normalmente um cadinho vazio no lugar da amostra. A curva obtida através dessa medida, conhecida como "linha nula", é subtraída da medida propriamente dita, eliminando os efeitos de variação de C_p da referência e desequilíbrios na distribuição de calor e efeitos do ambiente. Além disso, devido à mudanças na C_p da amostra, ΔT pode possuir uma inclinação, mesmo na ausência de processos.

Um termograma típico obtido através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) é ilustrado na Figura (3.2). Nos termogramas, os picos positivos estão associados à processos exotérmicos e picos negativos à processos endotérmicos [21]. A entalpia desses processos ou calor de transição, pode ser encontrada integrando-se a área dos picos apresentados no termograma. Nessa Figura, 1 é o segmento inicial da medida, 2

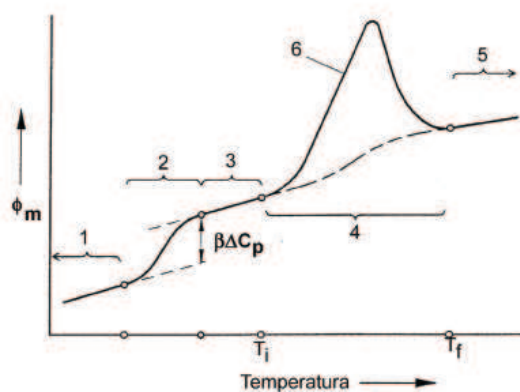


Figura 3.2: Termograma obtido via DSC

mostra um salto no termograma indicando variação de C_p , 3 é o novo comportamento da curva após a variação de C_p , 6 é um pico entálpico indicando uma transição de primeira ordem exotérmica, 4 é a linha de base usada para calcular o calor de transição e 5 é

o segmento final da medida. T_i e T_f indicam as temperaturas de início e fim do pico, respectivamente. ϕ_m é o fluxo de calor medido e $\beta = dT/dt$ é a taxa de variação de temperatura.

3.2 Montagem experimental

As medidas de DSC foram realizadas em um aparelho de DSC Netzsch, modelo 200PC Phox, no intervalo de temperatura de 300 K à 823 K com taxa de variação de temperatura de $10Kmin^{-1}$. O esquema do sistema de medida é exibido na Figura(3.3). As medidas foram realizadas com cadinhos de alumínio e o branco foi realizado com um

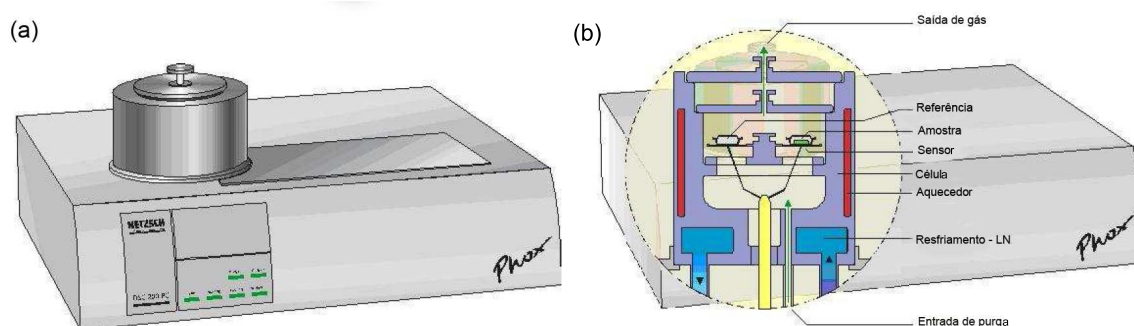


Figura 3.3: Sistema utilizado nas medidas de DSC.(a) Visão geral do equipamento; (b) Visão detalhada da célula de medida.

cadinho vazio. O sistema foi totalmente controlado pelo software TASC 414[®] da Netzsch durante a realização das medidas. As amostras utilizadas, com massa de aproximadamente 20 mg, estavam em forma de pó obtidas pela maceração com pistilho de ágata e seladas em painéis de alumínio cujas tampas foram furadas.

3.3 Resultados

A figura (3.4) mostra o termograma obtido para a amostra de Na_2ThF_6 no intervalo de temperatura de 300 K até 823 K ².

²O cristal é obtido por Czochralski a partir da fusão congruente dos materiais de partida a 800 °C

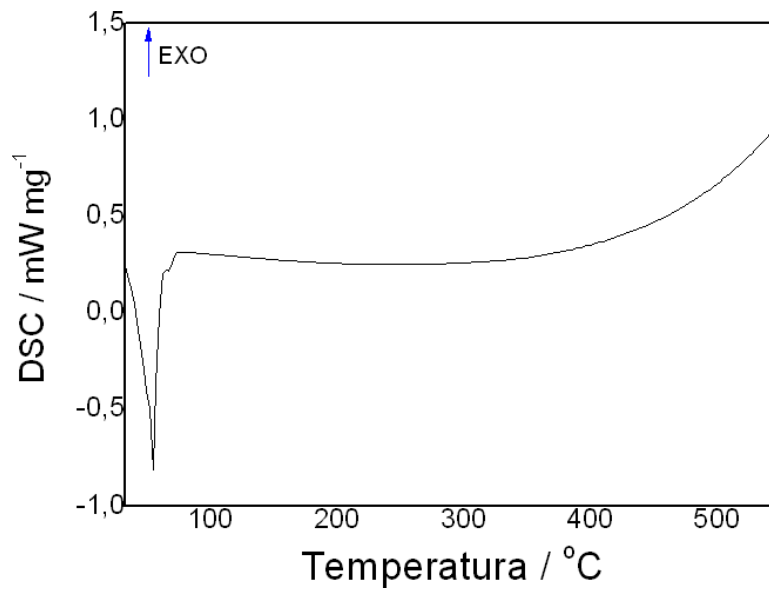


Figura 3.4: Termograma obtido para o Na₂ThF₆.

Como podemos observar, nenhum pico entálpico foi observado para essa taxa de aquecimento, confirmando o resultado de Gzrenich *et al* [12]. Assim, nenhuma anomalia foi observada nesse intervalo de temperatura.

Capítulo 4

Espalhamento Raman

4.1 Introdução

Neste capítulo, discutiremos os resultados obtidos para as medidas de espalhamento Raman polarizado no Na_2ThF_6 no intervalo de temperatura compreendido entre 10 K à 770 K. Antes porém, apresentamos os fundamentos teóricos da técnica e a montagem experimental realizada para a obtenção dos resultados.

4.2 Fundamentos Teóricos

A espectroscopia Raman é uma técnica pela qual estuda-se as propriedades vibracionais de um material, consistindo basicamente na incidência de luz (geralmente na região do visível) numa amostra e análise do espectro de luz espalhada por esta. O espectro da luz espalhada, poderá apresentar frequência igual, superior ou inferior à luz incidente, correspondendo, respectivamente, aos espalhamentos do tipo Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes. A Figura (4.1) ilustra os diversos tipos de espalhamento citados.

No espalhamento Rayleigh, a luz que incidente, ao interagir com a molécula, não sofre nenhuma alteração em sua energia, neste caso $\nu_e = \nu_i$, onde ν_e e ν_i correspondem às frequências dos fótons espalhado e incidente, respectivamente. Por outro lado, a luz incidente ao interagir com a molécula, pode vir a ceder parte da energia de seu fóton à esta, promovendo assim uma transição de um estado vibracional da molécula à outro,

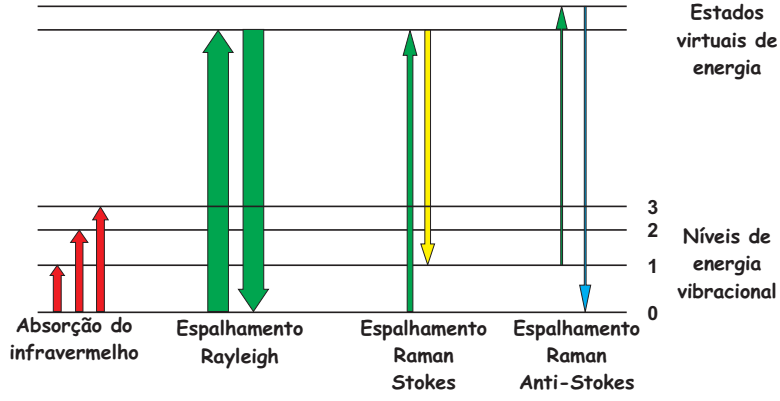


Figura 4.1: Ilustração dos diferentes tipos de espalhamento.

produzindo assim um fônon. Ou pode ocorrer o contrário, onde a molécula cede energia à luz, observando-se, portanto, a destruição de um fônon. A primeira situação é condizente com um espalhamento do tipo Stokes, onde $\nu_e < \nu_i$ e a segunda com o tipo anti-Stokes, em que $\nu_e > \nu_i$. Todos estes processos estão condicionados à conservação de energia e momento do sistema. Assim temos que:

$$\hbar\nu_i = \hbar\nu_e \pm \hbar\nu_f \quad (4.1)$$

e

$$\hbar\mathbf{K}_i = \hbar\mathbf{K}_e \pm \hbar\mathbf{q} \quad (4.2)$$

onde \mathbf{K}_i , \mathbf{K}_e e \mathbf{q} correspondem respectivamente, aos momentos referentes à luz incidente e espalhada, e do fônon criado ou aniquilado.

Detalhando matematicamente, podemos observar esse efeito através da expansão da polarizabilidade em termos dos modos normais de vibração [22, 23]. Como sabemos, o campo elétrico intrínseco à luz que incide na matéria, induz nessa um momento de dipolo elétrico descrito como

$$\mu_{ind} = \alpha\mathbf{E} \quad (4.3)$$

em que α é a polarizabilidade da molécula e \mathbf{E} o campo elétrico da luz incidente [24]. Considerando uma situação clássica, o campo elétrico da luz incidente pode ser escrito na forma:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t \quad (4.4)$$

com E_0 representando a amplitude máxima do campo, ν sua frequência e t o tempo. Substituindo a Equação (4.4) na Equação (4.3), obtemos μ_{ind} na forma:

$$\mu_{ind} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t \quad (4.5)$$

No entanto, para pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio, a polarizabilidade pode ser expandida em termos das coordenadas Q_k dos modos normais de vibração em torno da posição de equilíbrio da seguinte forma [25]:

$$\alpha = \alpha_o + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_o Q_k Q_l + \dots \quad (4.6)$$

Supondo uma vibração harmônica da forma onde

$$Q_k = Q_{ko} \cos(\omega_k t + \gamma_k). \quad (4.7)$$

Tem-se, em primeira ordem de aproximação, que o momento de dipolo induzido será

$$\boldsymbol{\mu}_{ind} = \alpha_o \mathbf{E}_o \cos(\omega_o t) + \sum_k \alpha'_k \mathbf{E}_o Q_{ko} \cos(\omega_o t) \cos(\omega_k t + \gamma_k), \quad (4.8)$$

onde

$$\alpha'_k = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o. \quad (4.9)$$

O tensor α'_k , dado na Eq. (4.9) é conhecido como tensor Raman para o modo k . Usando as relações de trigonometria, obtemos o momento de dipolo oscilante como sendo

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_{ind} = & (\alpha)_o \mathbf{E}_o \cos(\omega_o t) + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_o Q_{ko} [\cos(\omega_o - \omega_k)t - \gamma_k] \\ & + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_o Q_{ko} [\cos(\omega_o + \omega_k)t + \gamma_k]. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Portanto, percebemos que o momento de dipolo oscilante possui três componentes distintas de frequência: a primeira correspondente ao espalhamento Rayleigh, onde a frequência da radiação emitida é igual à do campo incidente; a segunda, correspondente ao espalhamento Raman Stokes, cuja frequência da luz espalhada é menor do que da luz incidente; e a terceira, com frequência da luz espalhada superior à frequência luz incidente, que é o espalhamento Raman anti-Stokes.

A ocorrência do espalhamento Raman está condicionado às Regras de Seleção, sobretudo devido à simetria do meio espalhador, no caso, o cristal [26]. O momento de

dipolo induzido deve ser invariante sobre todas as operações de simetria do grupo pontual correspondente do cristal. Esta condição faz com que apenas algumas representações irreduzíveis do grupo pontual de simetria contribuam para o espectro Raman. O espalhamento Raman implica em uma transição de um estado vibracional inicial $|v_i\rangle$ com simetria pertencente à representação irreduzível Γ^i para o estado final $|v_f\rangle$ com simetria pertencente à representação irreduzível Γ^f . A representação irreduzível Γ^α do tensor polarizabilidade, que nada mais é que o operador projeção $|v_f\rangle\langle v_i|$ do estado inicial para o final, é dado por

$$\Gamma^\alpha = \Gamma^f \otimes \Gamma^{i*}, \quad (4.11)$$

onde $*$ indica o complexo conjugado. Como o dipolo elétrico induzido e o campo elétrico são vetores, eles se transformam como as coordenadas cartesianas, que formam uma base para algumas representações irreduzíveis do grupo pontual de simetria. Assim, a simetria do dipolo elétrico induzido e do campo elétrico na Eq. (4.3) é dada pela representação irreduzível tridimensional de um vetor Γ^v , que é a soma direta das representações irreduzíveis das quais as coordenadas cartesianas são funções de base, ou seja

$$\Gamma^v = \Gamma^x \oplus \Gamma^y \oplus \Gamma^z. \quad (4.12)$$

Assim, a invariância da Eq. (4.3), só pode ser garantida por aquelas representações irreduzíveis cujo produto direto $\Gamma^\alpha \otimes \Gamma^v$ contenham a representação Γ^v . Isto também é equivalente a dizer que as representações irreduzíveis que apresentam modos ativos no Raman são aquelas que estão contidas no produto $\Gamma^{*v} \otimes \Gamma^v$ [27]. Essas representações são indicadas nas tabelas de caracteres dos 32 grupos pontuais pelos produtos de coordenadas. Os tensores Raman para todas as representações irreduzíveis dos 32 grupos pontuais podem ser encontradas em diversos textos sobre a técnica de espalhamento Raman, como por exemplo na Ref. [28].

4.2.1 Montagem experimental

As medidas de espalhamento Raman foram excitadas com luz monocromática de comprimento de onda $\lambda = 514.5$ nm proveniente de um laser da Coherente modelo In-nova operando com 50 mW de potência. O sinal foi analisado em um espectrômetro

Jobin Yvon modelo T64000 na condição de retroespalhamento, o qual possui três estágios, montados em uma configuração que consiste de dois subtrativo e um espectrógrafo, conforme é esquematizado na Figura (4.2).

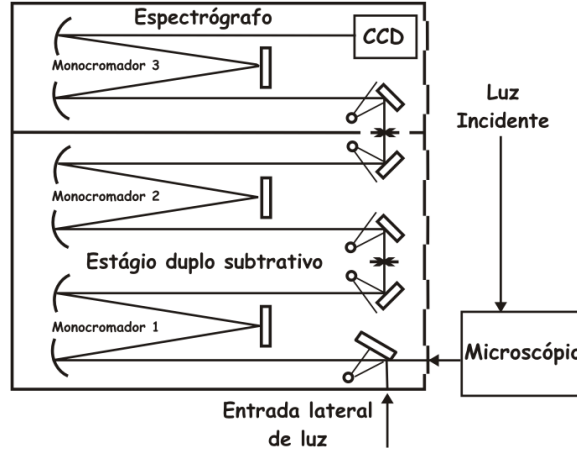


Figura 4.2: Esquema da configuração do Espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000 utilizado neste trabalho.

Nesta configuração o subtrativo duplo é usado como um filtro sintonizável em que a região espectral é definida pelos mecanismos de varredura e grades de difração, que é exemplificado graficamente na Figura (4.3). A luz proveniente do laser incide sobre o cristal é levada a este através de um microscópio confocal Olympus modelo BX40 com uma lente Nycon 20X/0.35, sendo que esta luz, ao ser espalhada pelo cristal, entra pela fenda F_1 e, posteriormente, dispersada pela grade G_1 . Após sair do primeiro monocromador, a fenda $F_{i1/2}$ seleciona uma banda espectral entre λ_1 e λ_2 . Em seguida, ao passar pela grade G_2 , um segundo monocromador, recombinará a radiação que foi dispersa pela fenda de saída $F_{i2/3}$, resultando novamente em uma luz policromática, porém limitada ao intervalo de comprimento de onda $\lambda_1 - \lambda_2$. Esta radiação então seguirá para o espectrógrafo, que funciona como um dispersor, onde a luz proveniente da fenda $F_{i2/3}$, será dispersada pela grade G_3 . Posteriormente, esta luz dispersada, é detectada em um dispositivo de carga acoplada (CCD), com resolução de 1024×512 pixels por $26 \times 26 \mu\text{m}^2$, resfriado como nitrogênio líquido.

Para as medidas em função da variação da temperatura utilizamos um forno

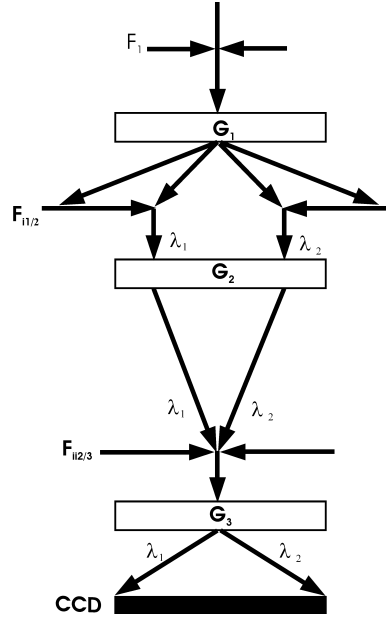


Figura 4.3: Detalhamento dos subtratores e espectrógrafo do Espectrômetro Jobin Yvon modelo T64000.

de fabricação artesanal cuja temperatura foi controlada por um controlador Eurotherm modelo 2208. Para baixas temperaturas utilizamos um criostato de He líquido a ciclo fechado cuja temperatura é monitorada por um controlador Lakeshore modelo 330.

4.3 Resultados

Como discutido no capítulo anterior, à temperatura ambiente, o Na_2ThF_6 possui simetria $P321(D_3^2)$ com $Z = 1$. A partir das posições atômicas nesta estrutura podemos encontrar a contribuição de cada sítio de simetria para a distribuição de modos normais. As posições atômicas para o Na_2ThF_6 na estrutura $P321(D_3^2)$, assim como a simetria de cada sítio ocupado, são dadas na Tabela (2.1). De posse da tabela (B) da Ref. [17], podemos calcular a contribuição para cada sítio (íon) e a representação total dos modos normais de vibração dada na Tabela (2.2). Assim, à temperatura ambiente, os seguintes modos são esperados no espectro Raman:

$$\Gamma^{Raman} = 3A_1 \oplus 8E$$

onde os modos de simetria A_1 são observados nas polarizações $x^2 + y^2$ e z^2 e os modos E nas polarizações $(x^2 - y^2, xy)$ e xz, yz . Em nosso caso, fizemos medidas nas polarizações: $y(zz)\bar{y}$ e $y(xx)\bar{y}$ ¹, na notação de Porto [17].

A Figura (4.4) mostra os espectros obtidos para o monocristal de Na_2ThF_6 nas polarizações $y(zz)\bar{y}$ e $y(xx)\bar{y}$ para vários valores de temperatura no intervalo compreendido entre 10K à 770K. Praticamente todos os modos observados por Teixeira *et al* são

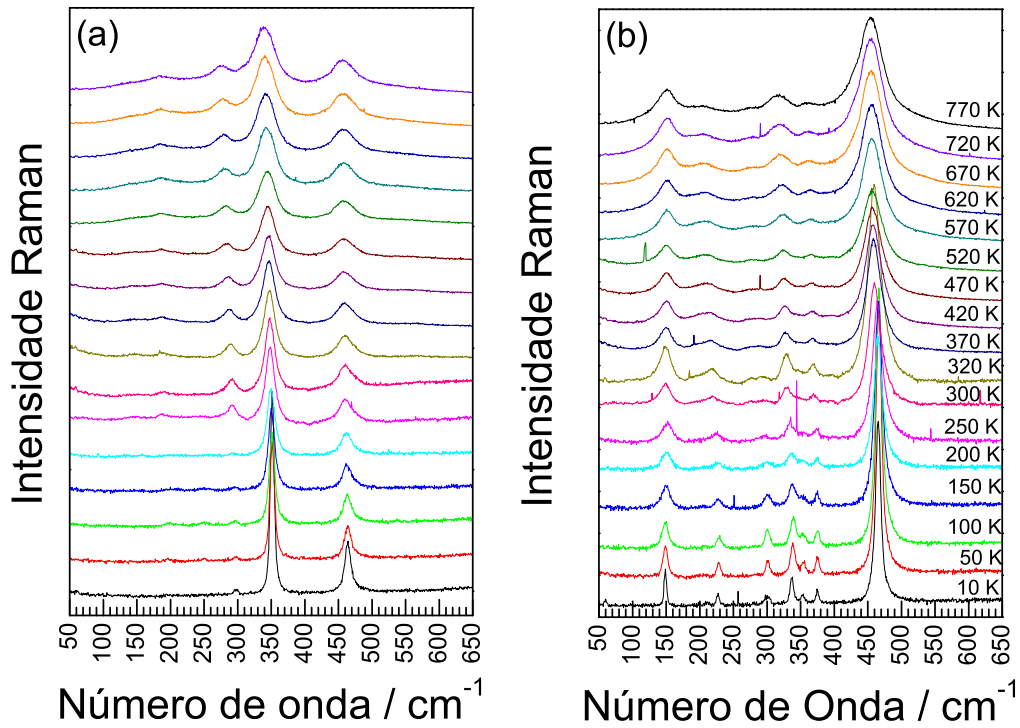


Figura 4.4: Espectros Raman obtidos para o monocristal de Na_2ThF_6 nas polarizações (a) $y(zz)\bar{y}$ e (b) $y(xx)\bar{y}$ para valores de temperatura, no intervalo de 10K à 770K.

¹A primeira coordenada antes do parêntese representa a direção de propagação da luz de entrada que incide na amostra; as coordenadas que estão dentro do parêntese são referentes à polarização desta luz de entrada e saída, e a coordenada fora do parêntese indica a direção de propagação da luz de saída da amostra a ser coletada.

observados à temperatura ambiente para as duas polarizações e sua classificação é dada na Tabela (4.1). O mesmo "vazamento" ² observado por Teixeira *et al* [15] condizente ao modo E em aproximadamente 460cm^{-1} foi observado nesse trabalho para a polarização $y(zz)\bar{y}$. Como podemos ver, o composto é extremamente estável para altas temperaturas.

$y(zz)\bar{y}$		$y(xx)\bar{y}$	
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Simetria	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Simetria
187	A_1	149	E(TO)
292	A_1	220	E(TO)
348	A_1	285	A_1
461	E	329	E(TO)
		346	E(LO)
		369	E(TO)
		460	E(TO)

Tabela 4.1: Classificação dos modos observados à temperatura ambiente por Teixeira *et al* [15].

Tal fato confirma a observação de Grzechnik *et al* [12] e corrobora nossas investigações de DSC. Esta estabilidade também é melhor evidenciada através da dependência do número de onda dos modos observados em função da temperatura, mostrada na Figura (4.6). No entanto, para baixas temperaturas, o pico de simetria A_1 na polarização $y(zz)\bar{y}$ observado em torno de 200cm^{-1} é observado apenas até 50 K, desaparecendo abaixo desta temperatura Figura (4.5), o que poderia indicar uma transição de fase estrutural da fase $P321(D_3^2) \rightarrow P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$. Outra coisa que podemos notar para temperaturas abaixo da ambiente é que o modo em 220cm^{-1} observado na polarização $y(xx)\bar{y}$ desdobra-se em dois modos em torno de 250 K. Este efeito pode ser associado à melhor resolução dos modos quando a temperatura é baixa.

É interessante avaliar o comportamento da largura dos modos para altas temperaturas. Uma vez que imagina-se que o Na_2ThF_6 pode apresentar alta condutividade,

²Denomina-se vazamento aqueles modos não permitidos por regra de seleção que são observados no espectro; normalmente isto ocorre devido à pequenos desvios na orientação das amostras.

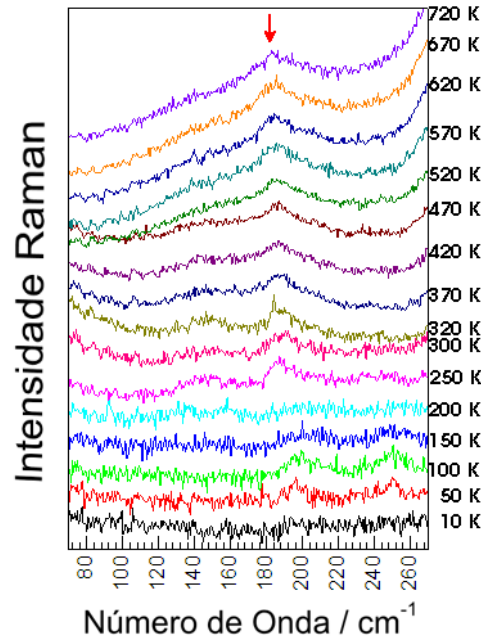


Figura 4.5: Espectros Raman obtidos para o monocristal de Na_2ThF_6 na polarização $y(zz)\bar{y}$ na região de 70 cm^{-1} à 270 cm^{-1} .

esta pode gerar quebra de simetria local, observada pelo alargamento dos modos. Na Figura (4.7) são mostrados o comportamento das larguras a meia altura (FWHM) do modo mais intenso dos espectros em cada uma das polarizações. Como podemos ver através dos gráficos de Arrhenius, estas apresentam comportamento semelhante àquele da condutividade em condutores iônicos.

Ambos os comportamentos são lineares com inclinações de 1,92 e 1,81 para as polarizações $y(zz)\bar{y}$ e $y(xx)\bar{y}$, respectivamente. Fazendo um paralelo com a condução iônica, isto é, supondo um crescimento exponencial para as larguras, obtemos energias de ativação da ordem de 0,17 eV e 0,16 eV. Ou seja, curiosamente, temos que as larguras crescem de forma semelhante a um comportamento do tipo Arrhenius, típico de condutores iônicos, e os dois principais modos têm praticamente a mesma "energia de ativação" para a largura.

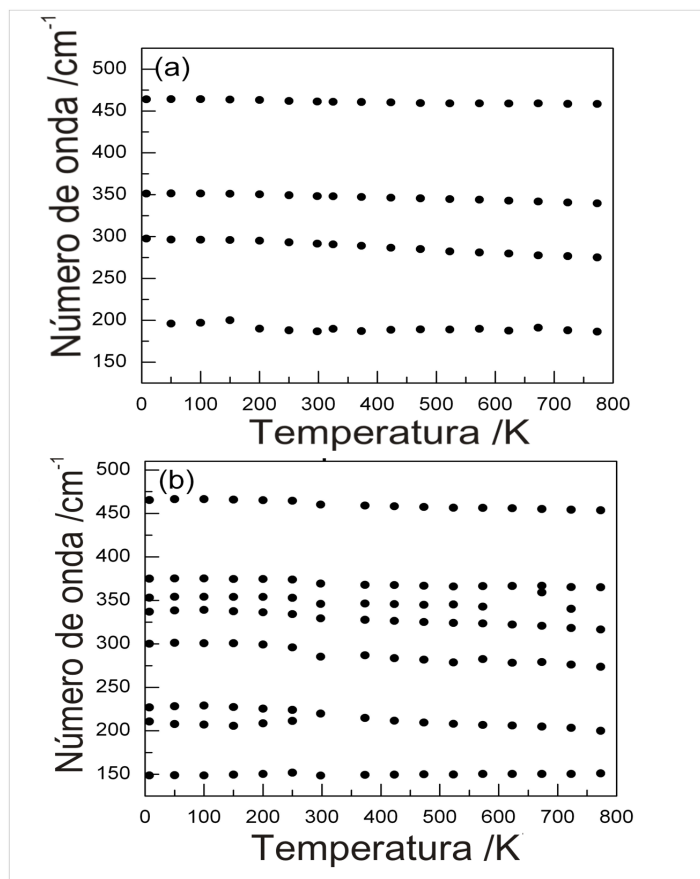


Figura 4.6: Dependência do número de onda com a função da temperatura dos modos observados para o cristal de Na_2ThF_6 obtido nas polarizações (a) $y(zz)\bar{y}$ e (b) $y(xx)\bar{y}$.

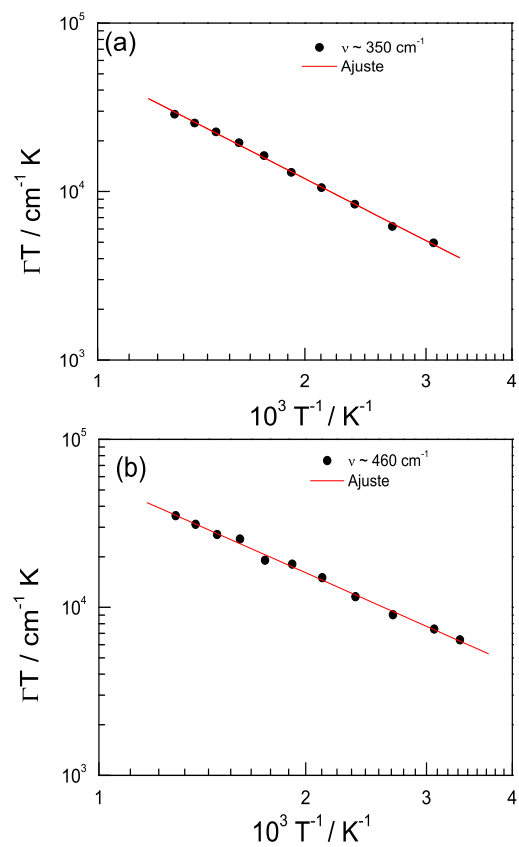


Figura 4.7: Comportamento em função da temperatura da largura dos picos mais intensos observados nas polarizações (a) $y(zz)\bar{y}$ e (b) $y(xx)\bar{y}$.

Capítulo 5

Espectroscopia de Impedância

5.1 Introdução

Quando aplicamos um sinal de entrada a um sistema, a saída ou resposta a esse estímulo é conhecida e, no limite de baixos sinais, depende apenas da função resposta linear do sistema. A função resposta é característica do sistema e a saída devido a qualquer entrada pode ser obtida pela convolução da função resposta com o sinal de entrada [30]. Assim, se a entrada aplicada no sistema é $e(t)$, a saída $s(t)$ será:

$$s(t) = \int_0^{\infty} d\tau H(\tau)e(t - \tau) \quad (5.1)$$

onde $H(t)$ é a função resposta do sistema, que nada mais é que a resposta a um impulso do sistema. Evidentemente que a solução da integração acima é extremamente complicada. Assim, normalmente, a análise envolvendo funções respostas, é feita no domínio de frequências (espaço de Fourier) ou no espaço de Laplace. Como a aplicação da transformada de Fourier à integral de convolução retorna apenas o produto das transformadas das funções, a partir da Equação (5.1), temos que no domínio de frequências, a relação entre entrada e saída em um sistema linear é dada por

$$E(\omega) = H(\omega)S(\omega) \quad (5.2)$$

onde $E(\omega)$ e $S(\omega)$ são as transformadas de Fourier dos sinais de entrada e de saída, respectivamente, e $H(\omega)$ é transformada da função resposta.

Dada a grande aplicação desse formalismo à Engenharia, Física e Teoria da informação, a função resposta do sistema acaba apresentando nomes característicos como susceptibilidade e impedância. Nesse capítulo, vamos discutir a impedância elétrica de um material e, a partir desse conceito, investigar a condutividade de sólidos iônicos. Finalmente, apresentamos os resultados obtidos para a permissividade e condutividade do cristal de Na_2ThF_6 sob variação de temperatura.

5.2 Conceitos de Impedância e condução

5.2.1 Impedância elétrica

Vamos supor a aplicação de um campo elétrico harmônico e, por conseguinte, de um potencial elétrico harmônico a um capacitor de placas paralelas construído com um meio dielétrico de permissividade ϵ e constante dielétrica $\epsilon = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, cujo valor é $8,8542 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Circulará pelo circuito uma corrente elétrica defasada com relação ao potencial. No caso de um capacitor ideal, cujo dielétrico não apresenta perdas, essa defasagem seria de 90° . No entanto, em dielétricos reais, como há perdas, essa defasagem pode assumir qualquer valor entre 0 (puramente resistivo) e 90° (puramente capacitivo). Assim, a relação entre a corrente e a tensão será dada por

$$V(\omega) = Z(\omega)I(\omega) = V_M e^{i\omega t} = Z(\omega)I_M e^{i\omega t - \theta} \quad (5.3)$$

tal que a impedância $Z(\omega)$ deve ser escrita como um número complexo da forma

$$Z = |Z|e^{i\theta} \quad (5.4)$$

onde

$$|Z| = \frac{V_M}{I_M}. \quad (5.5)$$

Ou seja, a impedância carrega a fase da corrente e seu módulo satisfaz a lei de Ohm para as amplitudes dos sinais de entrada e saída.

Comumente, a impedância elétrica também pode ser escrita como um número

complexo em sua forma algébrica, isto é, na forma

$$Z = Z' + jZ'' \quad (5.6)$$

tal que

$$\theta = \text{tg}^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (5.7)$$

e

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (5.8)$$

Como dito anteriormente, a defasagem entre corrente e tensão está associada às perdas do sistema. Sistemáticamente, essas perdas são expressas pela $\text{tg}(\theta)$.

A espectroscopia de impedância consiste em analisar a resposta do meio material para vários valores de frequência de um campo elétrico sinusoidal. Além da impedância, essas investigações podem ser feitas mediante outras grandezas elétricas vinculadas à impedância do meio, todas imaginárias, tais como a admitância (Y), dada em Siemens (\mathcal{U}); o módulo elétrico (M), que é adimensional e independe das dimensões da amostra; a própria constante dielétrica do meio e a condutividade. A tabela (5.1) mostra as relações entre essas grandezas:

	M	Z	Y	ϵ	σ
M (Módulo elétrico)	M	μZ	μY^{-1}	ϵ^{-1}	$j\omega\epsilon_0^{-1}\sigma^{-1}$
Z (Impedância)	$\mu^{-1}M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1}\epsilon^{-1}$	$j\mu^{-1}\omega\epsilon_0\sigma^{-1}$
Y (Admitância)	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu\epsilon$	$-j\mu\sigma\omega^{-1}\epsilon_0^{-1}$
ϵ (Cte. dielétrica)	M^{-1}	$\mu^{-1}Z^{-1}$	$\mu^{-1}Y$	ϵ	$-ji\sigma\omega^{-1}\epsilon_0^{-1}$
σ (Condutividade)	$j\omega\epsilon_0 M^{-1}$	$j\mu^{-1}\omega\epsilon_0 Z^{-1}$	$j\mu^{-1}\omega\epsilon_0 Y$	$j\omega\epsilon_0\epsilon$	σ

$\mu \equiv j\omega C_c$, onde C_c é a capacitância da célula vazia

Tabela 5.1: Relações entre as grandezas elétricas obtidas utilizando-se espectroscopia de impedância.

5.2.2 Condução iônica

A condutividade elétrica predominante em um material dielétrico é de carácter iônico ou dipolar. Nesses materiais, a corrente iônica ocorre devido à movimentação dos

íons. Por outro lado, a corrente dipolar é uma consequência direta da movimentação da nuvem eletrônica dos átomos, levando à formação de uma polarização momentânea.

A relação entre condutividade e constante dielétrica (Ver Tabela (5.1)) em um dielétrico é dada pela relação de Maxwell [24], que tem a forma:

$$\sigma = i\varepsilon_o\omega\varepsilon. \quad (5.9)$$

Assim, a parte real da condutividade, relacionada aos processos condutivos pode ser expressa da forma:

$$\sigma' = -\varepsilon_o\omega\varepsilon''. \quad (5.10)$$

A condutividade também pode ser obtida a partir da admitância. Observando a Tabela (5.1), temos que a parte real da condutividade é dada por:

$$\sigma' = \frac{d}{A}Y' \quad (5.11)$$

onde d e A são a espessura e a área do capacitor.

No caso de sólidos cristalinos iônicos, a movimentação dos íons que dá origem à condução, é possível devido aos defeitos existentes na rede cristalina do material. A ordem de grandeza da condutividade iônica é de 10^{-1} a $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, mas quando esta ordem atinge o valor de $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, o sólido é considerado superiônico [31]. Discutamos em detalhes a seguir os defeitos da rede.

5.2.3 Defeitos pontuais em cristais

Uma estrutura cristalina real, na prática, não possui periodicidade perfeita, porque, geralmente, são encontrados defeitos que são gerados por agitação térmica e consequente vibrações dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio. Portanto, eles existem tanto numa situação de equilíbrio termodinâmico quanto numa situação de transiente, podendo ser incrementados/gerados devido ao aumento da temperatura, uma vez que essa aumenta a agitação.

Os defeitos são classificados segundo suas dimensões. Logo, esses podem ser pontuais, lineares, superficiais ou volumétricos, os quais se manifestam como a ausência de um íon em um sítio atômico (vacância), ou um íon posicionado na estrutura fora de

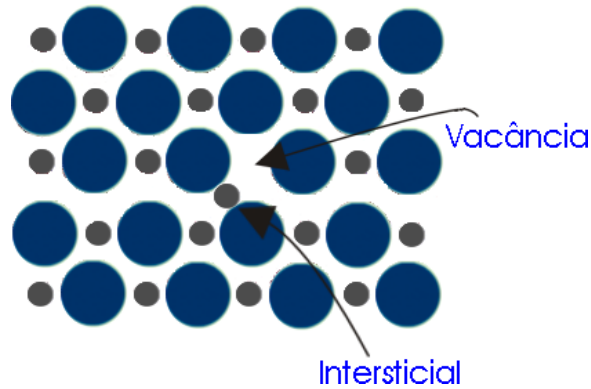


Figura 5.1: Ilustração de uma vacância e um interstício em uma rede diatômica. Na representação, um íon representado pela bola menor deixou uma vacância em seu sítio convencional e migrou para um sítio não convencional da rede..

um sítio (interstícios); um íon diferente localizado em um sítio da estrutura (impureza substitucional) ou fora de um sítio (impureza intersticial); um empilhamento alterado, ou até mesmo um precipitado. Detalharemos em especial, os defeitos pontuais.

Esta classe de defeito possui dimensão nula, daí o nome pontual. Os dois defeitos básicos são a vacância, a qual é representada por lacunas presentes em algum sítio da estrutura que deveria estar ocupado por algum íon; e interstícios, representados por íons localizados em sítios que não deveriam ser ocupados por átomos. A Figura (5.1) mostra o caso de uma vacância e um interstício para uma rede diatômica.

A partir da combinação desses defeitos básicos podemos obter os chamados defeitos intrínsecos, cujos tipos principais são os defeitos de Schottky, de anti-Schottky, pseudoSchottky e de Frenkel. Em todos esses defeitos a neutralidade da estrutura é mantida. Assim, no defeito de Schottky uma molécula inteira do material é retirada deixando vacâncias e é colocada na superfície [32, 33]. A Figura (5.2) mostra esse defeito para um cristal de NaF.

No defeito de Frenkel um íon deixa seu sítio gerando uma vacância e migra para um interstício [34]. A Figura (5.3) mostra esse tipo de defeito para um cristal de NaF.

No caso do defeito PseudoSchottky são retiradas moléculas dos compostos de partida que deram origem ao composto investigado. Por exemplo, no SrAlO₄ podemos

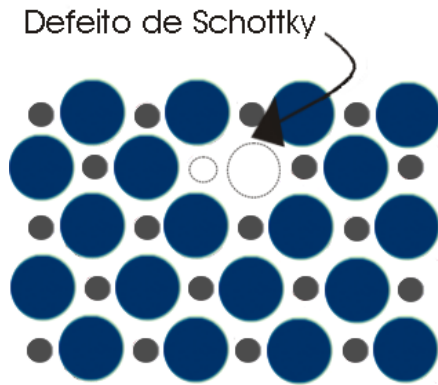


Figura 5.2: Par de Schottky, uma vacância no sítio do Na e outra no sítio de F.

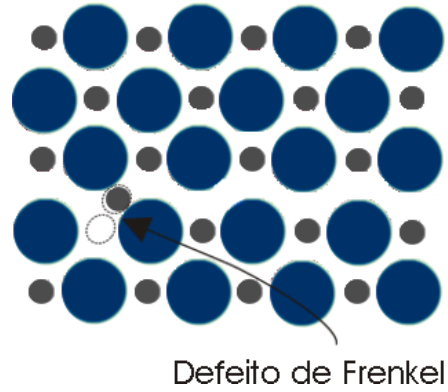


Figura 5.3: Par de Frenkel, uma vacância causada pelo deslocamento de um íon para uma posição intersticial.

tirar moléculas de SrO e Al_2O_3 [35]. Finalmente, no caso do defeito de anti-Schottky, uma molécula inteira é colocada em interstício. Normalmente, em cristais superiônicos, a condução está associada a defeitos de Frenkel e Schottky. De fato, a inserção do conceito de defeitos na ciência foi feita por Frenkel quando discutiu os defeitos em cristal de AgCl em 1926 [36]. Assim, discutamos esses dois defeitos detalhadamente, para o caso simples de cristais diatômicos.

Para que um átomo seja retirado da rede cristalina é necessário um consumo de energia. A variação de energia interna é numericamente igual a essa energia. Como nas transformações do estado sólido a variação da pressão e do volume são muito pequenas, podemos considerar a energia interna U aproximadamente equivalente à entalpia H ($U \approx H$). Assim, em um cristal possuindo N sítios atômicos, se H_f é a entalpia de formação das n_v vacâncias, a variação total de entalpia é dada por:

$$\Delta H = n_v H_f. \quad (5.12)$$

O aumento da energia interna provocada pelos defeitos dentro do material, acarreta um aumento da entropia do mesmo, resultando na existência de uma concentração de equilíbrio de defeitos (vacâncias e intersticiais) em função da temperatura. O nosso próximo passo é determinar esta concentração de equilíbrio.

A entropia configuracional deste sistema pode ser representada por [37]

$$S = k \ln W \quad (5.13)$$

sendo k a constante de Boltzmann e W o número de estados acessíveis, isto é, o número de arranjos possíveis de n_v vacâncias em N sítios atômicos, o qual é descrito matematicamente como:

$$W = \left[\frac{N!}{(N - n_v)!n_v!} \right] \quad (5.14)$$

Substituindo a Equação (5.14) na Equação (5.13) temos que:

$$S = k \ln \left[\frac{N!}{(N - n_v)!n_v!} \right]. \quad (5.15)$$

Assim, a variação da energia livre de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, será:

$$\Delta G = n_v H_f - kT \ln \left[\frac{N!}{(N - n_v)!n_v!} \right]. \quad (5.16)$$

Utilizando a aproximação de Stirling [37] na equação acima, obtemos que a variação da energia de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = n_v H_f - kT \left[N \left[\ln N - \ln (N - n_v) \right] + n_v \left[\ln (N - n_v) - \ln n_v \right] \right] \quad (5.17)$$

Na concentração de equilíbrio, a Energia livre de Gibbs é mínima, ou seja

$$\frac{\Delta G}{\Delta n_v} = 0. \quad (5.18)$$

Logo,

$$H_f = kT \ln \left(\frac{N - n_v}{n_v} \right), \quad (5.19)$$

como $N \gg n_v$, temos finalmente que

$$n_v = N \exp \left(- \frac{H_f}{kT} \right) \quad (5.20)$$

representa a concentração de vacâncias no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura e da entalpia de formação H_f , esta equação também é a mesma para a concentração de intersticiais.

Outra grandeza termodinâmica importante, é a entropia de formação, que caracteriza a desordem ligada a cada vacância, e não deve ser confundida com a entropia resultante dos vários defeitos existentes no cristal. Um cristal pode ser considerado, em primeira aproximação, como a soma de vários osciladores harmônicos, logo sua energia interna pode ser escrita como:

$$E_{i,n} = \hbar\omega_i \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (5.21)$$

sendo ω_i a frequência de oscilação do i -ésimo oscilador. A Função de Partição para um oscilador é:

$$Z_i = \sum_n \exp \left[- \frac{\hbar\omega_i \left(n + \frac{1}{2} \right)}{kT} \right]. \quad (5.22)$$

Portanto, a Função de Partição para um cristal será

$$Z = \prod_{i=1}^{3M} Z_i \quad (5.23)$$

em que $3M$ é o número de graus de liberdade.

A entropia pode ser encontrada a partir da energia livre de Helmholtz F como

$$S = \frac{\partial F}{\partial T} \quad (5.24)$$

onde $F = -kT \ln Z$ [37]. Então a energia livre de Helmholtz para o cristal será:

$$F = -kT \cdot \sum_i \left\{ \frac{\hbar\omega_i}{4\pi kT} + \ln \left[1 - \exp \left(\frac{-\hbar\omega_i}{2\pi kT} \right) \right] \right\}; \quad (5.25)$$

Tal que a entropia S para um cristal perfeito é:

$$S = k \cdot \sum_i \left\{ \ln \left[1 - \exp \left(\frac{\hbar\omega_i}{2\pi kT} \right) \right] + \frac{\frac{\hbar\omega_i}{2\pi kT}}{\exp \left(\frac{\hbar\omega_i}{2\pi kT} \right) - 1} \right\}. \quad (5.26)$$

Logo, a Entropia de Formação S_f para uma vacância é dada por:

$$S_f = S' - S \quad (5.27)$$

com S' representando a entropia do cristal perfeito e S a entropia devido à uma vacância.

Apliquemos agora esse formalismo aos defeitos de Frenkel e Schottky. Em um defeito de Frenkel catiônico devemos ter

$$n_i = n_v = n_{PF}, \quad (5.28)$$

onde n_i e n_{PF} correspondem aos números de intersticiais e pares de Frenkel, respectivamente. Logo, a variação da Energia livre de Gibbs associada à formação dos pares de Frenkel é dada por:

$$\begin{aligned}\Delta G &= n_{PF}(H_{PF} - TS_{PF}) - kT \ln Z \\ \Delta G &= n_{PF}(H_{PF} - TS_{PF}) - kT \left(\ln \frac{N!}{(N - n_v)!n_v!} + \ln \frac{N'!}{(N' - n_i)!n_i!} \right),\end{aligned}\quad (5.29)$$

sendo N e N' os números de átomos positivos na rede e que podem ser tirados de suas posições e de sítios intersticiais, respectivamente. Novamente, em uma situação de equilíbrio termodinâmico é necessário que $\frac{\Delta G}{\Delta n}$ seja nula. Logo, após alguma álgebra temos que a concentração de equilíbrio dos pares de Frenkel é:

$$c_{PF} = \left(\frac{N'}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \frac{S_{PF}}{2k} \cdot \exp \frac{H_{PF}}{2kT}.\quad (5.30)$$

Outra forma de manter a neutralidade do material na criação de defeitos, é o conhecido Defeito de Schottky. Nesse tipo de defeito uma molécula inteira do composto é retirada do sólido e colocada na superfície. A carga assumida por essas vacâncias é similar à carga assumida pelos buracos em um semicondutor, isto é, o buraco possui carga oposta ao átomo que residia na posição que no momento se comporta como buraco, logo se o íon que se moveu deixando uma lacuna no seu sítio estiver carregado positivamente, então a vacância estará carregada negativamente.

5.2.4 Probabilidade de salto e mobilidade dos defeitos

A condução em cristais iônicos é proporcional aos saltos que os íons dão para ocupar os defeitos [39], processo ao qual está envolvida uma frequência ω_j , chamada de frequência de salto. Há contudo, uma probabilidade que um íon salte para um defeito em uma dada direção por unidade de tempo, além da probabilidade de um íon possuir um defeito em um sítio vizinho.

A forma analítica que descreve a frequência de salto é da forma

$$\omega = \omega_o \exp \left(- \frac{\Delta G}{kT} \right),\quad (5.31)$$

onde ΔG é a barreira de potencial que se opõe à migração do íon para o defeito. Nesse caso é a diferença de energia livre entre o máximo e o mínimo da curva de energia

sobre os sítios da rede na ausência de gradiente de campo elétrico, ver Figura (5.4). No entanto, quando um gradiente de campo é aplicado na direção do salto, a barreira

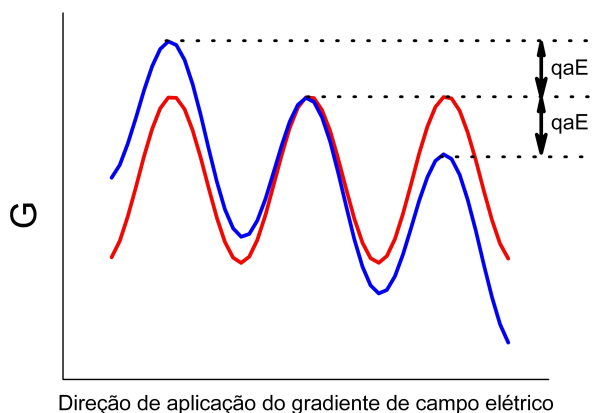


Figura 5.4: Energia ao longo da direção de salto para os casos quando o gradiente não está (linha vermelha) e está (linha azul) aplicado na direção do salto.

de potencial é decrementada de um termo qEx , onde q é a carga do íon, E é o campo elétrico e x o tamanho do salto. Assim, a energia decrescerá de $-\frac{1}{2}qaE$ para dois mínimos subsequentes, pois nesse caso $x = \frac{a}{2}$, onde a é a distância interiônica. Portanto, a frequência de salto é diferente na direção e contra o campo, sendo essas dadas por

$$\omega' = \omega_o \exp\left(-\frac{\Delta G - \frac{1}{2}qaE}{kT}\right) \quad (5.32)$$

$$\omega'' = \omega_o \exp\left(-\frac{\Delta G + \frac{1}{2}qaE}{kT}\right), \quad (5.33)$$

onde ω' e ω'' são as frequências de salto na mesma direção e contra a direção de aplicação do gradiente de campo elétrico, respectivamente.

A corrente iônica depende do número médio de portadores de carga que passa através de uma determinada área A . Assim, como o número de portadores na direção do campo por unidade de volume é

$$n' = n(\omega' - \omega'') \quad (5.34)$$

sendo n o número médio de íons intersticiais por unidade de volume, para um mecanismo intersticial do tipo 0.5, 0, 0, numa rede cúbica. As exponenciais nas equações (5.38) e

(5.39) podem ser aproximadas considerando-se que $\frac{1}{2}qaE \ll kT$, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\Delta G - \frac{1}{2}qaE}{kT}\right) &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \exp\left(-\frac{qaE}{2kT}\right) \\ &\sim \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \left(1 - \frac{qaE}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (5.35)$$

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\Delta G + \frac{1}{2}qaE}{kT}\right) &= \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \exp\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \\ &\sim \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \left(1 + \frac{qaE}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (5.36)$$

tal que a Equação (5.34) pode ser aproximada por

$$n' \sim \frac{n\omega qaE}{kT}. \quad (5.37)$$

Portanto, a densidade de corrente pode ser escrita como

$$j = \frac{n\omega q^2 a^2 E}{kT} \quad (5.38)$$

o que resulta, usando a lei de Ohm [40] em uma condutividade da forma

$$\sigma = \frac{n\omega q^2 a^2}{kT} = nq\rho \quad (5.39)$$

onde ρ representa a mobilidade do íon. Ainda, se η é a fração molar de concentração de defeitos, então

$$n = N\eta \quad (5.40)$$

sendo N é o número de íons por unidade de volume. Finalmente, a condutividade para um tipo de portador será

$$\sigma = \left(\xi \frac{Nq^2 a^2}{kT}\right) \omega \eta = \left(\xi \frac{Nq^2 a^2}{kT}\right) \eta \omega_o \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (5.41)$$

em que $\xi = 4$ é multiplicidade de sítios que o íon pode saltar na mesma direção, para o cristal de NaCl.

5.2.5 Cristais superiônicos

Como dito anteriormente, os condutores superiônicos apresentam alta condutividade iônica, da ordem de $1 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-1}$ [31]. Porém, antes de se tornarem superiônicos, os condutores apresentam apenas média condutividade, sofrendo uma mudança no comportamento condutivo, onde a condutividade aumenta de 3 a 6 ordens de grandeza. Esta mudança é chamada de transição superiônica, e pode ocorrer de três formas distintas [31]:

- Nos superiônicos do tipo I a condutividade muda bruscamente do estado normal de condução para o superiônico. O exemplo mais clássico desse tipo de comportamento é β -AgI. Nesse caso, a transição é de primeira ordem e bem definida;
- Nos superiônicos do tipo II a transição ocorre gradualmente, sendo caracterizada por uma anomalia no calor específico (derivada segunda da energia livre), sendo portanto, de segunda-ordem;
- Nos superiônicos do tipo III não são observadas anomalias e a condutividade cresce exponencialmente.

A Figura (5.5) mostra o comportamento da condutividade para estes tipos de condutores superiônicos.

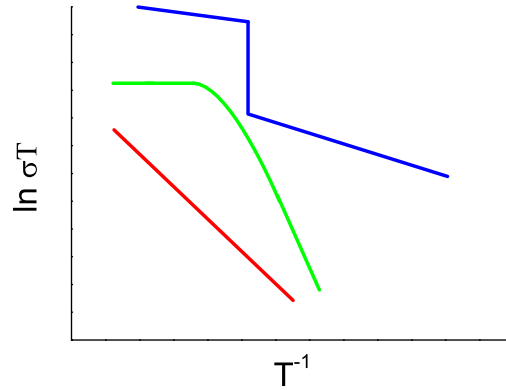


Figura 5.5: Ilustração do comportamento da condutividade nos diferentes tipos de sólidos superiônicos. Condutores do tipo I (Linha azul); Condutores do tipo II (Linha verde) e condutores do tipo III (Linha vermelha).

5.3 Montagem experimental

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas mediante a confecção de um capacitor de placas paralelas preenchido com o cristal de Na_2ThF_6 . Dessa forma, lixamos a amostra a fim de deixá-la fina e com faces paralelas. Posteriormente, pintamos as duas faces com tinta prata condutiva formando um capacitor. Finalmente, fixamos a essas faces dois eletrodos com a mesma tinta prata, que foram conectados ao analisador de resposta em frequência (FRA). O FRA utilizado nesse trabalho foi o Solartron modelo 1260 acoplado com um interface dielétrica Solartron 1296. O FRA foi operado no método NORMAL no modo Off de autointegração com período de 1s. As medidas foram realizadas entre 1 Hz e 1 MHz com um sinal ac de 1 mV.

Para as medidas em função da temperatura foi confeccionado um porta-amostra mostrado na Figura (5.6).

Este porta-amostra, construído em aço-inoxidável, consiste em três tubos cilíndricos, sendo que dois destes, se destinam à passagem dos eletrodos que estão colados na amostra, possuindo 25,5 cm de comprimento e diâmetros interno e externo medindo 1,0 cm e 1,2 cm, respectivamente. Pelo terceiro tubo, de comprimento igual 25,5 cm, diâmetro externo de 1,0 cm, passa o termopar que mede temperatura da amostra (Figura (5.7)).



Figura 5.6: Porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.

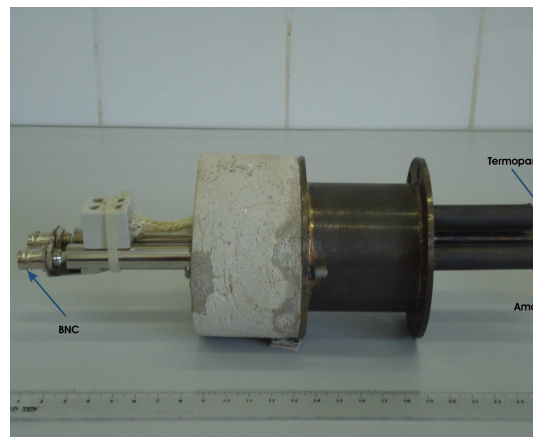


Figura 5.7: Parte interna do porta-amostra utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância em função da temperatura.

Estes tubos estão encaixados em duas peças refratárias, cujo o diâmetro é de 8,7 cm e espessura igual a 5,0 cm. Em uma das extremidades dos tubos cilíndricos temos BNC's encaixados, que servem para a conexão entre o FRA e o porta-amostra. Na outra, a entrada e saída de gás inerte, no caso N_2 , para evitar a oxidação dos cristais.

O porta-amostra foi inserido dentro da cavidade de um forno *EDG10P – S* mostrado na Figura (5.8) durante todo período de medidas, sendo a temperatura da amostra lida através de um controlador de temperatura NOVUS modelo *N2000*.



Figura 5.8: Forno *EDG10P – S*, utilizado para variar a temperatura da amostra.

5.4 Resultados

A Figura (5.9) mostra o comportamento do módulo da impedância em função da frequência para vários valores de temperatura. Como podemos perceber, a medida que a temperatura cresce o módulo da impedância diminui. Além disso, para altas temperaturas, praticamente não há dependência com a frequência do módulo da impedância.

As Figuras (5.10) e (5.11) mostram a dependência das partes real e imaginária da constante dielétrica do Na_2ThF_6 em função da temperatura, obtida a partir da impedância do material, para um plano (311) da amostra. Esse plano é um plano de clivagem natural da amostra e carrega basicamente, informação sobre a constante dielétrica perpendicular ao eixo principal.

Como podemos perceber, a constante dielétrica apresenta forte contribuição da condutividade. Inicialmente, a constante dielétrica apresenta um platô que depende da frequência, sendo plenamente exibido para 1 Hz e sequer percebido para 1 MHz. Esse fenômeno (região de baixa frequência) está, provavelmente, associado à respostas transientes, como movimento de paredes de domínios, entre outros, uma vez que as medidas foram realizadas através de varredura da temperatura. Este efeito também pode ser observado na dependência da parte imaginária da constante dielétrica com a temperatura. Podemos observar nessa que, para frequências de 100 kHz e 1 MHz não há

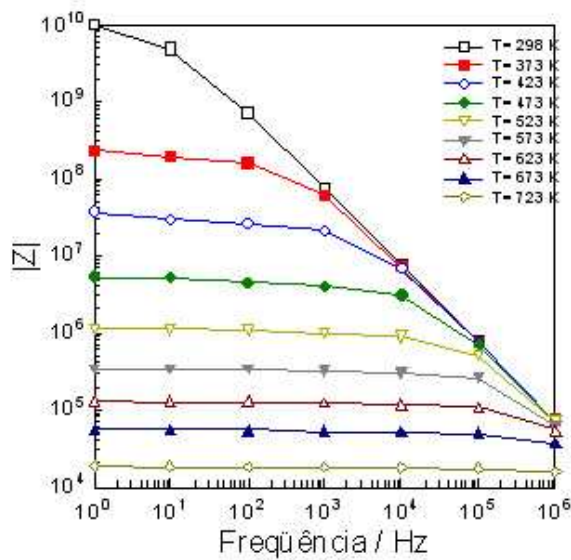


Figura 5.9: Módulo de impedância em função da frequência para vários valores de temperatura.

"crossing" entre as inclinações da parte imaginária, indicando que para altas frequências apenas um mecanismo predomina. Além disso, a constante dielétrica apresenta uma anomalia em torno de 735 K também observada na sua parte imaginária.

Analisando o comportamento da condutividade, mostrada na Figura (5.12), observamos que antes dessa anomalia na constante dielétrica há uma mudança na inclinação de $\ln \sigma T$, indicando quando os efeitos de transiente deixam de contribuir. Analisemos então, a de ativação do processo de condução. A energia de ativação desse processos pode ser calculada à partir da multiplicação da inclinação da condutividade (segunda parte do espectro) na Figura (5.12) pela constante de Boltzmann. Assim, obtemos que a energia de ativação do processo condutivo é de 0,28 eV.

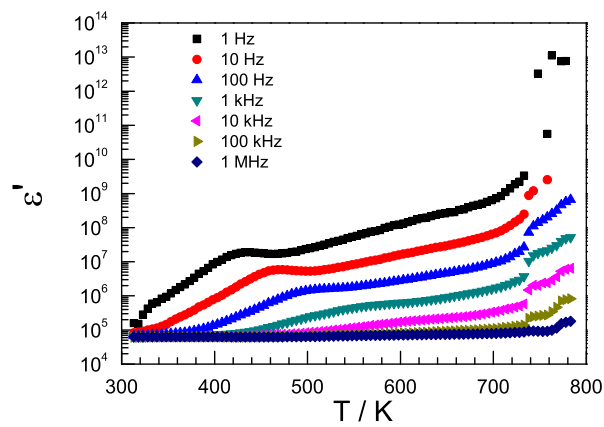


Figura 5.10: Parte real da constante dielétrica em função da temperatura para vários valores de frequência.

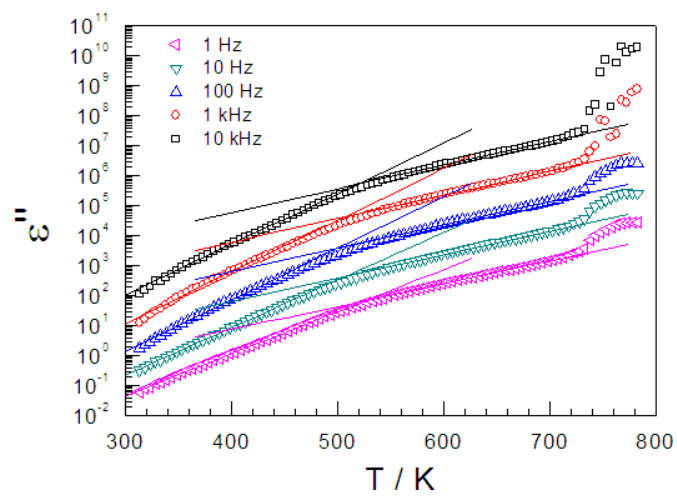


Figura 5.11: Parte imaginária da constante dielétrica em função da temperatura para vários valores de frequência.

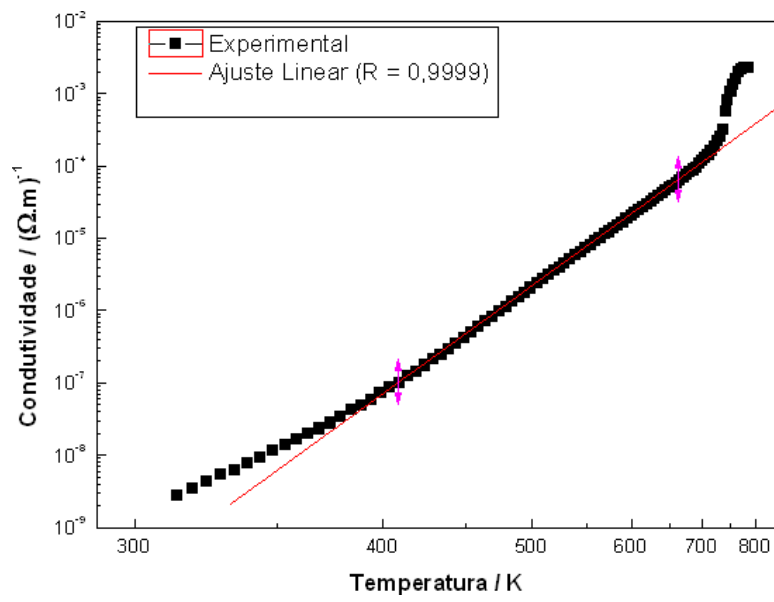


Figura 5.12: Parte real da condutividade em função do recíproco da temperatura frequência de 1 kHz.

Capítulo 6

Simulações estáticas

Simulações em sólidos podem ser embasadas no tratamento quântico, o qual realiza as simulações apenas em torno da temperatura de zero absoluto. No tratamento clássico, os dados simulados carregam parâmetros de temperatura imbutidos, assim a vantagem de um tratamento em relação à outro, terá haver com o tratamento que melhor adequa ao tipo de sistema que se pretende resolver. O processo de simulação estática de um dado composto é caracterizado por três etapas, a primeira consiste em definir os potenciais de interação entre os pares de íons interagentes, em seguida, é encontrado o mínimo de energia que optimize a rede e, finalmente, tendo encontrado um mínimo de energia bem definido, os observáveis físicos desse material podem ser calculados.

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados do estudo computacional de energias de formação de defeitos e transições de fase no monocristal de Na_2ThF_6 . Para tanto, utilizamos o software de simulações clássicas GULP, do inglês *General Utility Lattice Program* [41, 42, 43]. Discutiremos a seguir, cada etapa desta metodologia mencionada.

6.1 Metodologia

6.1.1 Potenciais de interação

Geralmente, os potenciais de interação são divididos em duas categorias, potenciais de longo alcance e potenciais de curto alcance. Deste modo, o potencial que descreve uma rede é formado pela combinação dos dois tipos de potencial. Para alguns cristais iônicos temos que este potencial é expresso por

$$V_{ij} = -\frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (6.1)$$

onde os índices i e j denominam as espécies atômicas, $Z_i e$ é carga do i -ésimo íon e r_{ij} é a distância entre os íons..

O primeiro termo da equação acima é o potencial eletrostático, que é uma interação de longo alcance, o qual influi sobre praticamente toda a estrutura cristalina, sendo responsável pela maior contribuição para a energia da rede. Contudo este tipo de potencial converge muito lentamente, e o número de interações tende a crescer com r^2 [44], assim surge uma grande dificuldade em calcular diretamente a energia associada a este potencial. Para solucionar este problema, é aplicado o método da soma de Ewald [45, 46], que consiste em reescrever o inverso da distância com sua transformada de Laplace e separar o cálculo em duas séries que convergem rapidamente, uma referente ao espaço real e outra ao espaço recíproco.

Os outros dois potenciais são de curto alcance. O primeiro é denominado de Born-Mayer, em que A e ρ são parâmetros ajustáveis e medem, respectivamente, a intensidade e o alcance da interação, sendo A associado a dureza do íon e ρ ao tamanho do mesmo. O potencial de Born-Mayer é consequência direta do princípio da repulsão de Pauli, o qual determina que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Deste modo, quando dois elétrons se aproximam, suas funções de ondas individuais vão se superpor (ver Figura (6.1)), havendo uma probabilidade não-nula, dos elétrons estarem no mesmo estado quântico, correspondendo à região da que ocorre a superposição da função de onda destes elétrons. Entretanto, para que o princípio de Pauli não seja violado, é necessário que exista uma repulsão entre as cargas, maior do que a atração eletrostática.

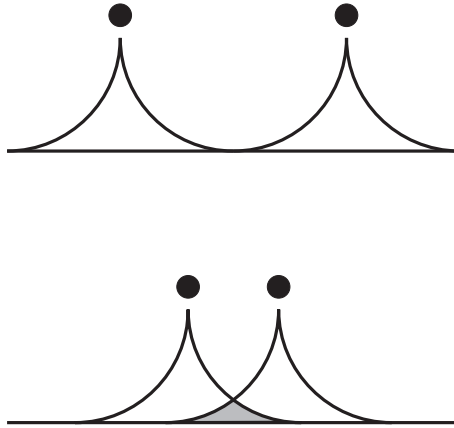


Figura 6.1: Esboço da superposição das funções de onda para dois elétrons vizinhos.

O último termo da expressão é devido à interação de dipolo induzido existente entre os íons. A explicação para este fenômeno, é que um íon causará uma indução eletrostática no seu íon vizinho, provocando neste um momento de dipolo induzido, o qual provoca no íon desencadeador desse processo um outro momento de dipolo. Esse potencial é conhecido como de van der Waals, onde C é uma constante positiva e ajustável. A superposição dos potenciais de Born-Mayer e de van der Waals, é conhecida como potencial de Buckingham.

6.1.2 Modelos Iônicos

Os íons constituintes da estrutura que será simulada, poderão ser descritos pelos modelos de íon rígido ou de casca esférica. O modelo de íon rígido trata os íons como esferas rígidas e impenetráveis e é empregado para íons que apresentam baixa polarizabilidade. O Modelo iônico de casca esférica (do inglês shell model), o qual utilizamos em nossa simulação, foi proposto por Dick e Overhauser [47]. De acordo com a proposta inicial desse modelo, o íon é composto de duas partes, o núcleo de carga X , formado pelo núcleo iônico e os elétrons fortemente ligados a este, e a casca de carga Y , formada pelos elétrons de valência ou pelo elétrons fracamente ligados ao núcleo. De fato, essas "cargas" são uma parametrização e não tem significado rígido. Estas duas partes estão

conectadas uma a outra por uma força restauradora do tipo harmônica, isto é, um potencial quadrático com constante de mola k Figura(6.2). Notamos então que este modelo trás dois novos parâmetros a serem ajustados, as carga do núcleo ou da casca e a constante de mola k entre o núcleo e a casca. A polarizabilidade α do íon, pode ser escrita em termos destes parâmetros como

$$\alpha = \frac{Y^2}{k}. \quad (6.2)$$

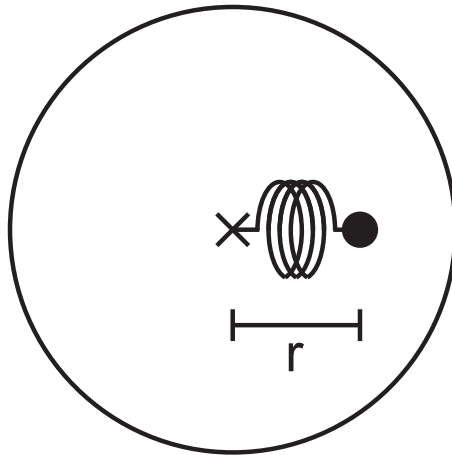


Figura 6.2: Representação do modelo de casca esférica.

As interações entre os íons descritos pelo modelo de casca esférica, podem ser resumidas pela Figura (6.3), em que NC, CN, CC e NN são interações núcleo-casca, casca-núcleo, casca-casca e núcleo-núcleo, respectivamente. Para a interação de curto alcance, apenas a interação CC, além da interação harmônica núcleo-casca em um mesmo íon, é considerada.

6.1.3 Minimização da energia e otimização da rede

O cálculo das propriedades de um material requer, como pré-requisito essencial, o conhecimento da energia mínima do sistema, então o cálculo da minimização é uma das partes mais importantes da simulação. O mínimo de energia é encontrado pelo programa

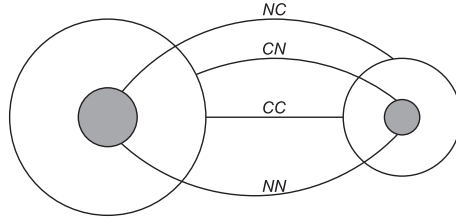


Figura 6.3: Esboço das interações de curto alcance entre dois íons descritos pelo modelo de casca esférica.

através do cálculo numérico do gradiente dos potenciais e buscando-se qual ou quais serão os pontos mínimos da superfície de energia que anula esse gradiente, sendo estes pontos denominados de pontos estacionários. Todavia, existem dois problemas que o cálculo de gradientes apresenta. O primeiro é que comumente a norma do gradiente não é zero nos pontos estacionários devido ao fato do gradiente ser calculado para todos os átomos do cristal, acarretando erros que todo e qualquer método numérico possui. O manual do GULP recomenda trabalhar com resultados cuja norma esteja abaixo de 0,1. O segundo, e mais grave problema, é sobre o próprio ponto estacionário. Como a superfície de energia depende de várias variáveis, sua forma é muito "irregular", ou seja, com muitos mínimos e máximos.

A energia no ponto mínimo, é encontrada por meio do cálculo do valor mínimo de energia que esteja mais próximo ao da estrutura inicial. A energia em uma vizinhança $d\mathbf{x}$ de qualquer ponto arbitrário \mathbf{x} pode ser expandida em série de Taylor da seguinte forma:

$$E(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}) + E'(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} + \frac{1}{2}E''(\mathbf{x}) \cdot d^2\mathbf{x} + \dots, \quad (6.3)$$

onde $E'(\mathbf{x})$ é o vetor de derivada primeira ou gradiente, e $E''(\mathbf{x}) = H$ é a matriz da derivada segunda, chamada hessiano. Podemos fazer uma aproximação harmônica e calcular a expansão até segunda ordem, desprezando os termos superiores. Derivando a Equação (6.3) e em seguida igualando sua derivada a zero, encontraremos uma estimativa para o vetor $d\mathbf{x}$, que conecta a estrutura inicial com a estrutura otimizada, como sendo:

$$d\mathbf{x} = -H^{-1} \cdot \mathbf{g}, \quad (6.4)$$

onde $\mathbf{g} \equiv E'(\mathbf{x})$ e $H \equiv E''(\mathbf{x})$. Geralmente, podemos utilizar esse procedimento para

calcular a posição do mínimo. Depois de sucessivas interações atingiríamos cada vez mais próximo do mínimo, onde a energia tende a se comportar harmonicamente. Este método é chamado de Newton-Raphson [44]. É o melhor método numérico para se encontrar os zeros de uma função, porém, o mesmo apresenta duas dificuldades básicas: a primeira é que a matriz de segundas derivadas é muito mais difícil de ser calculada diretamente do que os gradientes e a energia propriamente dita. Dessa forma, repetidos cálculos, chamados de atualizações, do inverso da matriz hessiano, não são convenientes de ser calculados diretamente. Segundo, se o hessiano não for positivo-definido, o método de Newton-Raphson convergirá para um máximo, e não para um mínimo de energia, como desejado [44].

Para resolver esses problemas, uma solução é a atualização rápida e auto-consistente de H^{-1} , que ficaria em função do gradiente \mathbf{g} , da posição \mathbf{x} e da própria matriz H^{-1} , só que calculada em um ciclo anterior, ou seja, não atualizada. Um dos primeiros métodos para a atualização de H^{-1} é devido a Davidon, Fletcher e Powell (DFP) [48], que propuseram que o inverso do hessiano poderia ser calculado da seguinte forma

$$H_{i+1}^{-1} = H_i^{-1} + \frac{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)}{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} - \frac{[H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)] \cdot [H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)]}{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}, \quad (6.5)$$

onde i representa um ciclo. Posteriormente, Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno (BFGS) [49] aperfeiçoaram o método DFP, introduzindo um termo adicional. No método BFGS o inverso do hessiano tem a forma:

$$H_{i+1}^{-1} = H_i^{-1} + \frac{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)}{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} - \frac{[H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)] \cdot [H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)]}{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} + [(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)] \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}, \quad (6.6)$$

onde o vetor \mathbf{u} é definido como:

$$\mathbf{u} = \frac{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)}{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} - \frac{H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}. \quad (6.7)$$

Nos casos investigados neste trabalho, o método BFGS foi utilizado, uma vez que é o padrão do GULP. Com esse método de atualização da matriz hessiano, podemos formular um algoritmo básico baseado no método de Newton-Raphson para a determinação da

estrutura otimizada a partir de um conjunto \mathbf{x} de coordenadas, que são as posições atômicas na célula unitária, mostrado na Figura (6.4). Este é o algoritmo adotado pelo

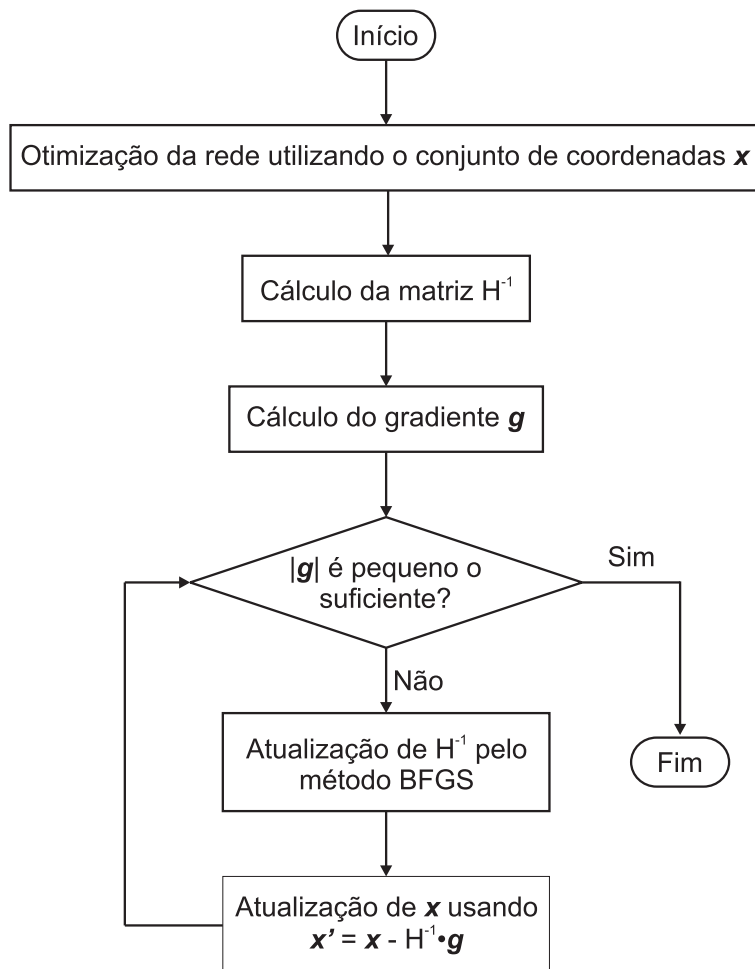


Figura 6.4: Fluxograma que descreve o processo de otimização da estrutura cristalina.

GULP para o cálculo da otimização da rede, sendo que os cálculos das propriedades da rede ficam inteiramente dependentes de um sucesso no resultado na minimização da energia da rede.

6.1.4 Observáveis simulados

O ponto crucial da simulação, é o cálculo dos observáveis, o que nos permite uma ampla análise do comportamento das propriedades do material. Apresentaremos a seguir alguns destes observáveis.

Constantes elásticas

A constante elástica diz respeito à rigidez mecânica do material e à deformação, sendo representada pela segunda derivada da densidade de energia com respeito à deformação ε

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right), \quad (6.8)$$

onde V é o volume. O tensor de constante elástica de um cristal é representado por uma matriz 6x6 simétrica. Para os casos investigados em nosso trabalho, as matrizes são dadas na Figura (6.5), onde se utilizou a notação empregada por Nye [16], onde os pontos pequenos indicam que a componente é nula; os pontos maiores em negrito, indicam que a componente é diferente de zero; componentes ligadas por um traço tem a mesma magnitude; círculos pequenos (vazios) indicam que os valores das componentes são diferentes de zero mas com sinal inverso ao da componente que está ligada; círculos maiores com um ponto em seu centro indicam que as componentes são iguais a duas vezes a componente a que está ligada; e o símbolo \times indica componente igual a $2(C_{11} - C_{12})$.

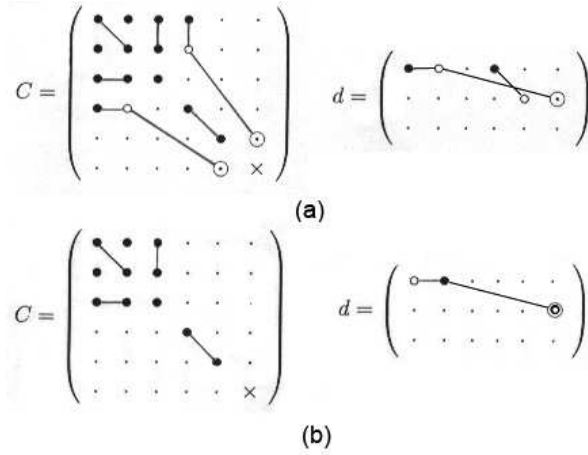


Figura 6.5: Simetria dos tensores de constante elásticas do Na_2ThF_6 para os casos investigados neste trabalho. (a) fase ferróica e (b) fase protótipo

Para efeito de cálculo, o GULP gera as constantes elásticas de determinada estrutura uma vez conhecido seu grupo espacial, calculando as derivadas segundas em

relação à deformação, conforme escrito abaixo:

$$D_{\varepsilon\varepsilon} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \partial \varepsilon} \right)_{\text{interno}} \quad (6.9)$$

$$D_{\varepsilon i} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \partial \alpha_i} \right)_{\varepsilon} \quad (6.10)$$

$$D_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \beta_j} \right)_{\varepsilon} \quad (6.11)$$

onde $D_{\varepsilon\varepsilon}$ é a matriz de derivadas segundas puras em relação à deformação, $D_{\varepsilon i}$ é uma matriz de derivadas segundas mistas e D_{ij} é a matriz de derivadas segundas puras em relação às coordenadas cartesianas.

Assim, a expressão para a constante elástica total é:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} (D_{\varepsilon\varepsilon} - D_{\varepsilon i} D_{ij}^{-1} D_{j\varepsilon}), \quad (6.12)$$

onde V é o volume da célula unitária.

Constantes dielétricas

O tensor de constante dielétrica tem como representação matricial uma matriz quadrada ε_{ij} de ordem 3. O cálculo de cada uma das componentes da matriz de constantes dielétricas é realizado da seguinte maneira:

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{V} \left(q^T D_{\alpha\beta}^{-1} q \right), \quad (6.13)$$

onde q é um vetor que contém as cargas de cada constituinte do material e $D_{\alpha\beta}$ é a matriz de segundas derivadas que possui as componentes cartesianas para o modelo de casca esférica. Para determinar a constante dielétrica estática, a soma percorre todos os *núcleos* e *casca*s, enquanto que para a constante dielétrica óptica a soma é apenas sobre os *casca*s. Caso o sistema tenha todos os seus constituintes tratados pelo modelo de íon rígido, a matriz de constante dielétrica a altas frequências será uma matriz unitária.

6.2 Resultados

6.2.1 Parâmetros dos Potenciais

Os parâmetros dos potenciais utilizados foram aqueles que melhor se ajustaram aos parâmetros estruturais e as constantes dielétricas do monocristal de Na_2ThF_6 a temperatura ambiente. Os parâmetros são exibidos na Tabela (6.1).

Tabela 6.1: Parâmetros dos potenciais utilizados nesta simulação.

Parâmetros Potenciais de curto alcance			
Interação	A/eV	$\rho /$	C/eV ⁶
Na-F	377,38543	0,3776656	0.0000
Th-F	3907,5051	0,304819	0,0000
F-F	3785,7318	0,330705	450,95802
Parâmetros do modelo de casca			
Íon	k/eV ⁻²	Y / e	X / e
Na	18,296757	2,128000	-0,381245
Th	20898,441	8,000000	-3,457628
F	28,426373	-1,339000	-0,000313

A comparação entre os resultados simulados e os observados é dada na Tabela (6.2). Notamos que existe um bom acordo entre os observáveis experimentais e os calculados, particularmente, para a constante dielétrica. É pertinente dizer que, uma vez que as constantes dielétricas são calculadas à partir das derivadas segundas, baixos erros nestes parâmetros indicam um bom ajuste.

6.2.2 Transição de Fase Estrutural

O foco desta simulação foi observar os efeitos de pressão na estrutura cristalina do Na_2ThF_6 . Deste modo otimizamos a estrutura no intervalo de pressão compreendido entre a pressão ambiente até 20 GPa em passos de 0,5 GPa e a temperatura de 300 K. A dependência dos parâmetros de rede com a pressão é mostrada na Figura (6.6), na qual

Tabela 6.2: Comparação entre os observáveis experimentais e calculados.

	Experimental	Calculado	Erro	Referência
Parâmetro	Parâmetros Estruturais			
$a/$	5,98500	5,94130	0,73	[8]
$c/$	3,84300	3,81034	0,85	[8]
z_{Na}	0,54800	0,54689	0.20	[8]
x_{F_1}	0,61900	0,61904	< 0,01	[8]
x_{F_2}	0,25100	0,25090	0,04	[8]
Constante Dielétrica				
ϵ_{11}	6,953	6,945	0,12	[24]
ϵ_{33}	24,693	24,206	1,97	[24]

evidencia-se novamente um bom acordo entre dados experimentais e teóricos.

Na Figura (6.7) os valores simulados para a coordenada z do íon de Na com a pressão é mostrada. Podemos notar que a coordenada z do átomo de Na atinge o valor $1/2$ por volta da pressão de 6 GPa, indicando por meio da simulação, a presença da transição ferrítica predita [13] para o monocristal de Na_2ThF_6 . A simetria da fase à alta pressão foi verificada pelo código Platon, que busca simetrias na estrutura cristalina de entrada. Estes cálculos nos permitiram confirmar que a pressão hidrostática induz à fase $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ predita. É importante ressaltar que todos os parâmetros permanecem como parâmetros livres durante todo o cálculo. Portanto, a estrutura protótipo $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$ está associada ao mínimo natural de energia livre à altas pressões.

Os observáveis calculados pela simulação, também nos permite fazer outras considerações, assim como a existência da transição ferrobilástica e ferroelastoelétrica, pois as componentes tensoriais C_{14} da constante elástica e d_{14} do coeficiente piezoelétrico (ver Figura (6.5)), desaparecem em torno de 6 GPa, indicando o carácter ferrítico da transição de fase, tal fato é exibido nos gráficos da dependência destas componentes tensoriais com a pressão nas Figuras (6.8) e (6.9).

Outros observáveis apresentaram comportamento anômolo com o aumento da pressão. Foram estes, a constante dielétrica e módulo de Young, módulo de shear e bulk.

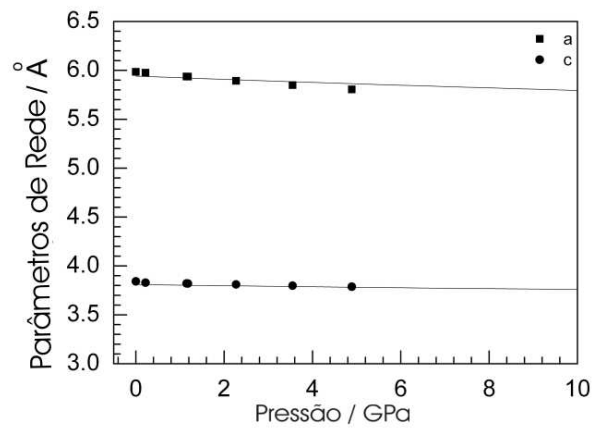


Figura 6.6: Dependência dos parâmetros de rede simulados com a pressão do monocristal de Na_2ThF_6 . As linhas sólidas indicam os resultados da simulação e os símbolos os valores experimentais.

E as componentes tensoriais C_{12} e C_{13} , possuíam praticamente o mesmo valor, porém, após a transição predita passarem a ter valores distintos, como mostra a Figura (6.10).

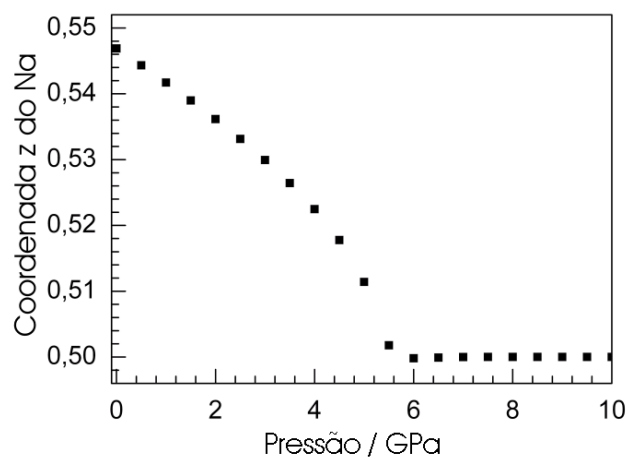


Figura 6.7: Dependência da coordenada z do íon de Na com a pressão hidrostática do monocristal de Na_2ThF_6 .

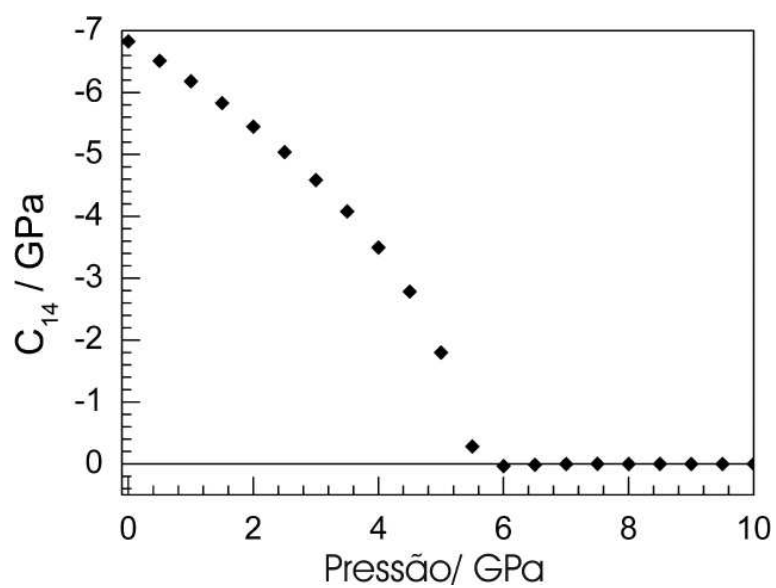


Figura 6.8: Dependência da componente tensorial C_{14} da constante elástica simulada com a pressão do monocristal de Na_2ThF_6 .

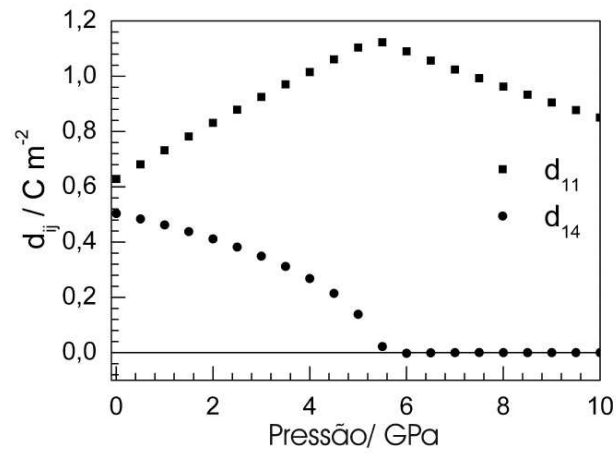


Figura 6.9: Dependência da componente tensorial d_{14} do coeficiente piezoelétrico simulada com a pressão do monocristal de Na_2ThF_6 .

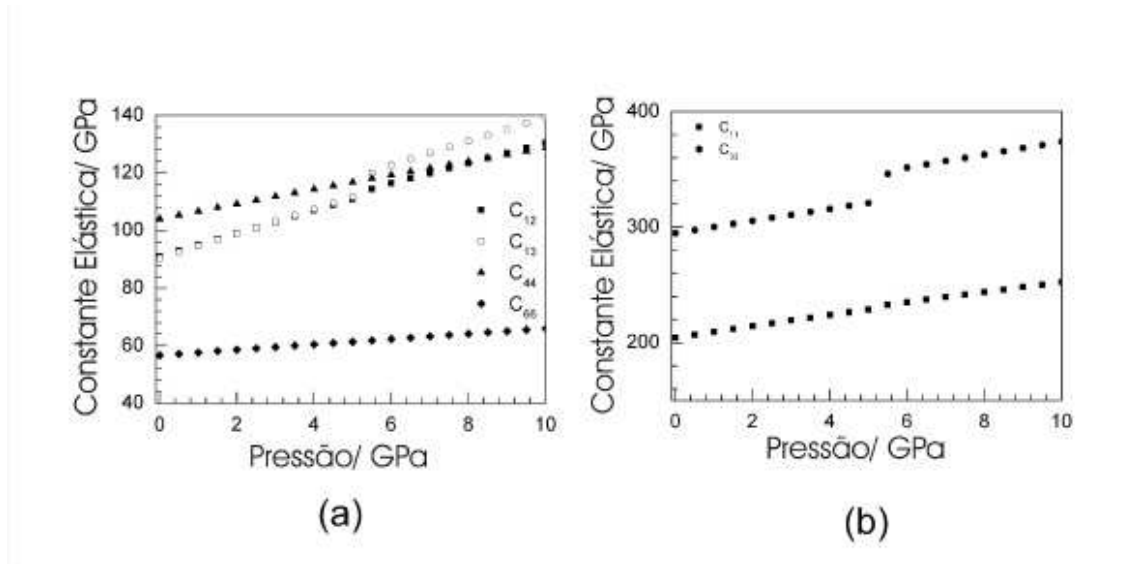


Figura 6.10: Dependência com a pressão das componentes tensoriais elásticas C_{12} (a) e C_{13} (b) do monocristal de Na_2ThF_6 .

Capítulo 7

Discussão Geral

Neste capítulo iremos tentar sintetizar todos os resultados obtidos. Inicialmente, no que tange às transições de fase estrutural, não foram observadas anomalias nas medidas calorimétricas e vibracionais. Entretanto uma anomalia foi observada nas medidas dielétricas em torno de 735 K. Com base em resultados de outros trabalhos [12] e no espectro vibracional, extremamente sensível à simetria do cristal, podemos inferir que esta anomalia está associada a um comportamento superiônico do Na_2ThF_6 para altas temperaturas. Por outro lado, para baixas temperaturas, um modo de simetria A_1 , observado em torno de 200 cm^{-1} desapareceu entre 50 K e 10 K, indicando uma possível transição de fase estrutural da fase da fase $P321(D_3^2) \rightarrow P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$. Isto porque a teoria de grupos mostra que nessa transição dos 3 modos A_1 da fase à temperatura ambiente ($P321(D_3^2)$), apenas dois modos de simetria A são observados na fase $P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$. Esta suposição é corroborada pelos resultados de simulação estática, que mostram que essa transição ocorre para altas pressões (em torno de 6 GPa), o que é equivalente ao efeito devido ao resfriamento, ou seja, ambas essas modificações termodinâmicas implicam numa contração da estrutura cristalina. Além disso, pode-se afirmar que a fase à temperatura ambiente é ferróica com base nos resultados de simulação e em trabalhos anteriores [12] como proposto por Tolédano [13].

Quanto ao comportamento condutivo podemos observar que o Na_2ThF_6 apresenta um processo termicamente ativado, com energia de ativação de 0,28 eV. Observamos que a largura dos modos Raman também crescem com um comportamento semelhante ao do

tipo Arrhenius com energia de ativação da ordem de 0,17 eV. Ou seja, isso pode ser um indício que a quebra de simetria local seja uma consequência da condução refletindo diretamente nas larguras dos modos ativos no Raman. Infelizmente, não possível, ainda, identificar os processos condutivos que estão ocorrendo. Os cálculos iniciais de defeitos obtidos a partir do potencial utilizado (não mostrados) mostraram energias de ativação para defeitos intrínsecos e básicos bem mais altas que as medidas. Cálculos de defeitos pontuais mais detalhados e de migração de defeitos estão em andamento para identificarmos quais processos estão sendo ativados.

Capítulo 8

Conclusões e perspectivas

Neste capítulo apresentamos um resumo das principais conclusões obtidas no trabalho, que foram as seguintes:

- As medidas de Calorimetria Diferencial de Temperatura (DSC), revelaram a estabilidade estrutural do Na_2ThF_6 no intervalo de temperatura de 300 K à 823 K.
- Acerca das informações obtidas da investigação vibracional, realizada em função da temperatura, através da Espectroscopia Raman, podemos afirmar que na região de temperatura compreendida entre 50K e 770K, o monocristal de Na_2ThF_6 apresenta estrutura cristalina estável e processos termicamente ativados, com comportamento semelhante ao da condutividade em condutores iônicos, fato este que foi evidenciado pela característica linear do gráfico construído no modelo de Arrhenius, o qual forneceu energias de ativação para os principais picos da ordem de 0,17eV e 0,16eV;
- para temperaturas inferiores a 50 K, o desaparecimento de um modo A_1 sugere uma possível transição de fase $P321(D_3^2) \rightarrow P\bar{6}2m(D_{3h}^3)$;
- Essa transição foi observadas através de simulações estáticas através do incremento da pressão hidrostática em torno de 6 GPa;
- As simulações estáticas também mostraram o caráter ferróico dessa transição, indicando o Na_2ThF_6 como sendo ferrobilástico e ferroelastoelétrico, devido ao desaparecimento das componentes tensoriais C_{14} e d_{14} na transição;

- As medidas dielétricas executadas de 298K à 773K, utilizando a Espectroscopia de Impedância, revelaram o aumento da condutividade com a elevação da temperatura característica de um condutor iônico típico, mostrando um processo ativado termicamente com energia de 0,28 eV, respectivamente;
- Outro dado importante mostrado através das medidas de espectroscopia de impedância, foi uma anomalia na constante dielétrica em torno de 735K, sendo um forte indício de uma possível transição superiônica;

Como perspectivas para esse trabalho podemos citar:

- Medir através de espectroscopia Raman com pressão para comprovar a existência da transição de fase ferróica proposta por simulação;
- Medir o espectro vibracional de forma mais detalhada na região de baixas temperaturas para confirmar o desaparecimento do modo de simetria A_1 na polarização $y(zz)\bar{y}$ e confirmar a transição de fase;
- Medir o espectro vibracional a temperaturas superiores a transição de superiônica para observar o comportamento da larguras das bandas;

Bibliografia

- [1] W. H. Zachariasen, *Journal of the American Chemical Society* **70**, 2147 (1948).
- [2] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallographica* **1**, 265 (1948).
- [3] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallographica* **2**, 390 (1949).
- [4] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallographica* **2**, 388 (1949).
- [5] R. W. Moir and E. Teller, *Nuclear Technology* **151**, 334 (2005).
- [6] C. Le Brun, *Journal of Nuclear Materials* **360**, 1 (2007).
- [7] J. P. M. van der Meer and R. J. M. Konings, *Journal of Nuclear Materials* **360**, 16 (2007).
- [8] A. Cousson, A. Tabuteau, M. Pages, and M. Gasperin, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science* **35**, 1198 (1979).
- [9] P.A.W. Dean, D.F. Evans, *J. Chem. Soc. A* **4**, 698 (1967).
- [10] R. Hoppe and B. Mehlhorn, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **425**, 200 (1976).
- [11] A.P. Lane, D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. A* **19**, 2942 (1969).
- [12] A. Grzechnik, M. Fechtelkord, W. Morgenroth, J. M. Posse, and K. Friese, *Journal of Physics-Condensed Matter* **19**, (2007).
- [13] P. Toledano and J. C. Toledano, *Physical Review B* **16**, 386 (1977).

- [14] R. E. Newnham, *American Mineralogist* **59**, 906 (1974).
- [15] E. Teixeira, J. Mendes, F. E. A. Melo, A. P. Ayala, J. Y. Gesland, C. W. A. Paschoal, and R. L. Moreira, *Vibrational Spectroscopy* **31**, 159 (2003).
- [16] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford, (1985).
- [17] D. L. Rousseau, R. P. Bauman e S. P. S. Porto *J. Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
- [18] Kroumova E, Perez-Mato J M and Aroyo M I, *J. Appl. Cryst.* **31**, 646 (1998).
- [19] Ivantchev S, Kroumova E, Madariaga G, Perez-Mato J M and Aroyo M I, *J. Appl. Cryst.* **33**, 1190 (2000).
- [20] Hemminger, *Thermal Analysis*, Jonh Wiley, 2^a edição 1996.
- [21] T. Hatakeyama and F.X. Quinn, *Thermal Analysis*, Jonh Wiley, 2^a edição.
- [22] HARRIS, Daniel C.; MICHAEL, D. Bertolucci. *Symmetry and Spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*, Reimpressão. Originalmente publicado, Nova Iorque: Oxford University Press, 1978.
- [23] Wilson, E. Bright; Decius J. C. ; Cross, Paul C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Mcgraw Hill: New York, (1955)
- [24] J. D. Jackson, *Classical Eletrodynamics*, John Wiley and Sons,(1962).
- [25] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown *Introductory Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2^a edição (2003)
- [26] G. Burns, A.M. Glazer, *Space Groups for Solid State Scientists*, Academic Press, (1978).
- [27] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley and and Sons,(1990).
- [28] D. Levenson, *J.Raman Spectroscopy*, **10**, 9-23, (1981)

- [29] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Physical Review B* **28**, 1928 (1983).
- [30] Macdonald J. Ross *Brazilian Journal of Physics*, **29**, 332-346, (1999).
- [31] S. Chandra, *Superionic Solids*, 3^a edição, North-Holland Publishing Company (1981).
- [32] Blakemore *Solid State Physics*, 2^a edição, Cambridge (1985).
- [33] C. Kittel *Introduction to Solid State Physics*, 8^a edição, John Wiley (2004).
- [34] F. Aguilo-Lopes, C. R. A. Catlow and P. P. Townesend *Point Defects in Materials*, Academic Press, (1988).
- [35] Marcos Vinícius dos Santos Rezende, *Estudo dos Defeitos Gerados por Metais Substitucionais nos Aluminatos de Estrôncio Através da Simulação Computacional*, Dissertação de Mestrado, (2008).
- [36] [online] Disponível na Internet via WWW. URL: http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/backbone.pdf. Arquivo capturado em 20 de janeiro de 2008.
- [37] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, 2^a edição, John Wiley (1996).
- [38] A. G. Padilha, *Materiais de Engenharia*, 1^a edição Editora Hermus, (1997).
- [39] F. Berniere, *Physics of Electrolytes*, Academy Press, New York and London, (1972).
- [40] J. R. Reitz, J. F. Milford e W. Christy, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, 1^a edição, (1982).
- [41] J. D. Gale, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **93**, 629 (1997).
- [42] J. D. Gale, *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties* **73**, 3 (1996).
- [43] J. D. Gale and A. L. Rohl, *Molecular Simulation* **29**, 291 (2003).

- [44] J. D. Gale, *General utility lattice program*. Versão 1.2, Londres: [s.n], 78p. (199?).
- [45] P. P. Ewald, *Ann. Phys.*, **v.24**, n.253, (1921)
- [46] M. P. Tosi, Cohesion of ionic solids in the born model, *Solid State Physics*, **v.16**, p. 1-120, (1964).
- [47] B. G. Dick and A. W. Overhauser, *Physical Review*, **112**, 90 (1958).
- [48] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimisation* Jonh Wiley, (1980).
- [49] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flanery, *Numerical Recipes*, 2^a ed., Cambridge (1992).
- [50] A. P. Ayala, *Journal of Physics-Condensed Matter* **13**, 11741 (2001).
- [51] B. Bertheville, H. Bill, and H. Hagemann, *Journal of Physics-Condensed Matter* **10**, 2155 (1998).
- [52] B. Bertheville and H. Bill, *Solid State Ionics* **139**, 159 (2001).
- [53] E. M. Diniz and C. W. A. Paschoal, *Solid State Communications* **136**, 538 (2005).
- [54] A. Grzechnik, P. Bouvier, M. Mezouar, M. D. Mathews, A. K. Tyagi, and J. Kohler, *Journal of Solid State Chemistry* **165**, 159 (2002).
- [55] P. J. D. Lindan and M. J. Gillan, *Journal of Physics-Condensed Matter* **5**, 1019 (1993).
- [56] J. H. Loehlin, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **40**, 570 (1984).
- [57] J. M. Vail, E. Emberly, T. Lu, M. Gu, and R. Pandey, *Physical Review B* **57**, 764 (1998).
- [58] M. E. G. Valerio, R. A. Jackson, and J. F. de Lima, *Journal of Physics-Condensed Matter* **12**, 7727 (2000).

[59] A. Zalkin, D. H. Templeton, and J. D. Forrester, *Acta Crystallographica* **17**, 1408 (1964).

Capítulo 9

Artigos resultantes deste trabalho

Em decorrência do trabalho de dissertação, o seguinte artigo foi publicado:

1. Paschoal, CWA; Mouta, R; Melo, WDC; Paraguassu, W; Ayala, AP. 2008. Computer simulation of Na₂ThF₆ single crystals: prediction of a phase transition under hydrostatic pressures. JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER 20 (16) (anexo ao final do trabalho).

Computer simulation of Na₂ThF₆ single crystals: prediction of a phase transition under hydrostatic pressures

C W A Paschoal¹, R Mouta¹, W D C Melo¹, W Paraguassu¹ and A P Ayala²

¹ Departamento de Física, CCET, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580, São Luís, Maranhão, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, PO Box 6030 60455-900, Fortaleza, Ceará, Brazil

E-mail: paschoal@ufma.br

Received 1 February 2008, in final form 2 March 2008

Published 31 March 2008

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/20/165202

Abstract

In this work we have performed atomistic simulations for the Na₂ThF₆ compound in order to investigate the predicted ferroelastoelectric and ferrobielastic $P\bar{6}2m \rightarrow P321$ structural phase transition induced by hydrostatic pressure. The set of potentials obtained describe very well the structural parameters and dielectric constants at room temperature and pressure. On increasing pressure this phase transition occurs at around 6 GPa and has been observed from anomalous changes in several calculated observables. The elastic constant and piezoelectric coefficient tensors satisfy the symmetry criteria imposed by the $P\bar{6}2m \rightarrow P321$ ferroic phase transition.

1. Introduction

Together with other complex fluorides containing the 5f elements, Na₂ThF₆ was first investigated as part of the Manhattan project by Zachariassen [1–4], who determined its crystalline structure using x-ray diffraction experiments. The interest in these compounds arises from their potential applications in core coolants with solid fuels, liquid fuel in a molten salt reactor or solvent for spent nuclear fuel [5–7]. Besides this, Na₂ThF₆ belongs to a set of a few hexafluorometallates (A₂MF₆) that show highly coordinated polyhedra for A⁺ and M⁴⁺ ions [8]. Commonly, these compounds show octahedrally coordinated M sites [1–4]. Zachariassen [1–4] proposed several structures for the A₂MF₆ compounds. The first one, called the α -phase, is isomorphic with the fluorite structure CaF₂ ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). In this structure the Na⁺ and Th⁴⁺ ions are randomly distributed over the metal sites (Ca site). The second one, called the β -phase, is trigonal, belonging to the $P321$ space group with one molecule per unit cell. This phase was also described with a basis in the $P\bar{6}2m$ group. In both proposed β structures, Na⁺ and Th⁴⁺ ions are disposed in an ordered fashion at the centers of trigonal tricapped prisms whose vertices are occupied

by fluorine ions. More recently, using x-ray diffraction, calorimetric and second-harmonic generation measurements, Grzechnik *et al* [8] have confirmed the structure at room temperature as $P321$. Moreover, they also demonstrated that this phase is stable between 290 and 954 K or under hydrostatic pressure up to 4.89 GPa. The relationship between $P321$ and $P\bar{6}2m$ space groups suggest that Na₂ThF₆ is ferrobielastic and ferroelastoelectric, where $P321$ is the high order ferroic phase and $P\bar{6}2m$ is the prototypic phase [9]. This transition was not observed by Grzechnik *et al*, but they observed that the z coordinate of the Na⁺ ion, occupying the 2d Wyckoff site ($1/2, 2/3, z$), shows a tendency to converge to the value $1/2$, which corresponds to the 2d site ($1/2, 2/3, 1/2$) of the $P\bar{6}2m$ space group, on increasing pressure. They also observed that Na₂ThF₆ presents structural twins at room temperature. These two facts are indirect evidence of the presence of this SPT under hydrostatic pressure above the experimental investigation values. Simulation methods are good tools for investigating this problem since they easily allow us to achieve pressures higher than the one obtained in the laboratory. In this work we have performed atomistic simulation for Na₂ThF₆ in order to describe its behavior under high hydrostatic pressures, including the appearance of

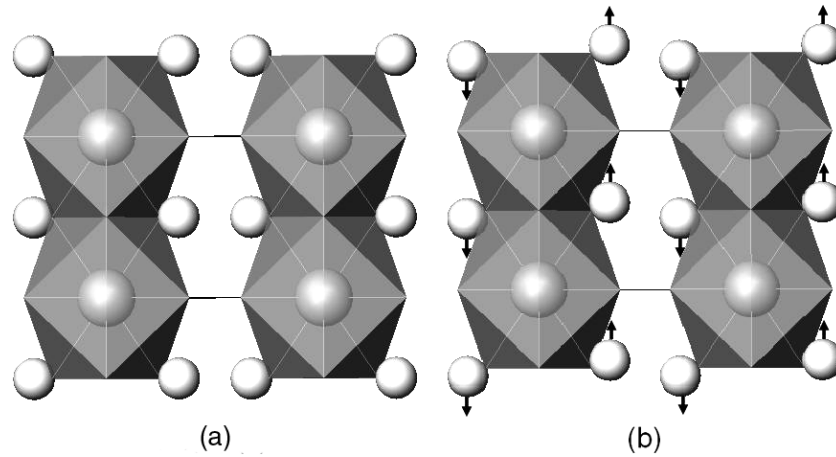


Figure 1. Comparison between the (a) prototype (predicted) and (b) ferroic (room temperature observed) structures of the Na_2ThF_6 single crystal. The view is perpendicular to the z axis.

Ferroic group $P321$			Prototype group $P\bar{6}2m$		
Ion	Site	Position		Site	Position
Na	2d	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z_{1f})$	\longrightarrow	2d	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$
Th	1a	$(0, 0, 0)$	\longrightarrow	1a	$(0, 0, 0)$
F1	3e	$(x_{1f}, 0, 0)$	\longrightarrow	3f	$(x_{1p}, 0, 0)$
F2	3f	$(x_{2f}, 0, \frac{1}{2})$	\longrightarrow	3g	$(x_{2p}, 0, \frac{1}{2})$

Figure 2. Wyckoff site splitting across the $P\bar{6}2m$ to $P321$ structural modification.

the predicted elastic structural phase transitions (SPT). This simulation method has the main advantage of introducing temperature effects intrinsically to the empirical potentials, ones that fit experimental observables at finite temperatures. Moreover, this methodology has been employed successfully for describing other fluoride compounds and for modeling SPT at increasing pressure [10–15].

2. Ferroic and prototype structures

2.1. Crystalline structures and their relationships

The β -phase (the predicted ferroic phase) of the Na_2ThF_6 crystal is trigonal, belonging to the $P321$ space group with one molecule per unit cell. As discussed in the later section, in this structure each Na and Th ion occupies the center of a trigonal tricapped prism whose vertices are occupied by fluorine ions, where the NaF_9^{-8} polyhedron is more irregular than the ThF_9^{-8} polyhedron. This space group is a subgroup of the prototype $P\bar{6}2m$ space group. In this possible SPT the $P\bar{6}2m$ group loses a twofold symmetry along the z axis, leading to the $P321$ group. This is due the Na displacement along the z axis as shown in figure 1. This is the only change in the crystalline

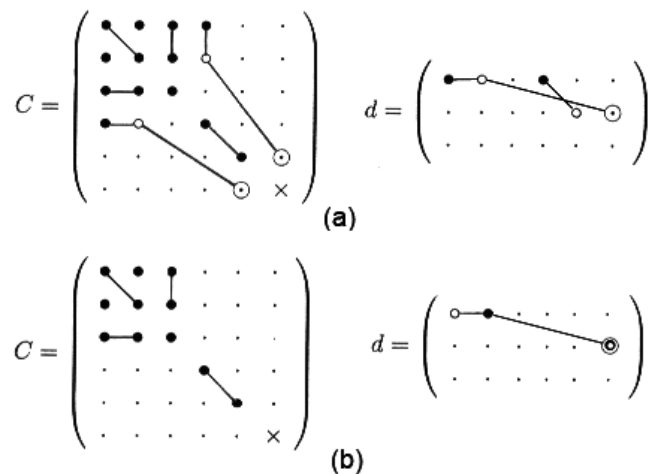


Figure 3. Independent components of the elastic constant (C) and piezoelectric (d) tensors in the (a) ferroic and (b) prototype symmetries, respectively.

structure due to the SPT, as we can see from the complete Wyckoff site splitting shown in the correlation diagram of figure 2 [16, 17].

Thus, when the $P321 \rightarrow P\bar{6}2m$ SPT occurs, the z coordinate of the Na^+ ion goes to the special position $1/2$. This tendency was observed by Grzechnik *et al* [8] and z is the most interesting parameter to be considered under increasing pressure in order to verify the SPT.

2.2. Crystalline tensorial properties

As the SPT is simultaneously ferroelastic and ferroelastoelectric, it is interesting to observe the elastic and piezoelectric tensor changes. The elastic constant C and piezoelectric d tensors of the $P321$ structures have their independent components given in figure 3, where we have employed Nye’s matrix notation [18]. Thus, we can see that the most remarkable changes in the elastic constant and piezoelectric coefficient are that the C_{14} and d_{14} components vanish at the ferroic transition.

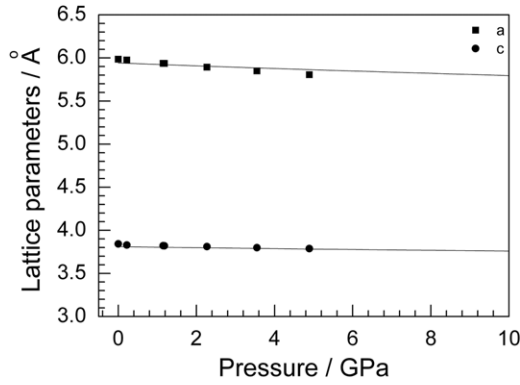


Figure 4. Pressure dependence of the simulated lattice parameters of the Na_2ThF_6 crystal. The solid lines indicate the simulation results and the symbols the experimental values [8].

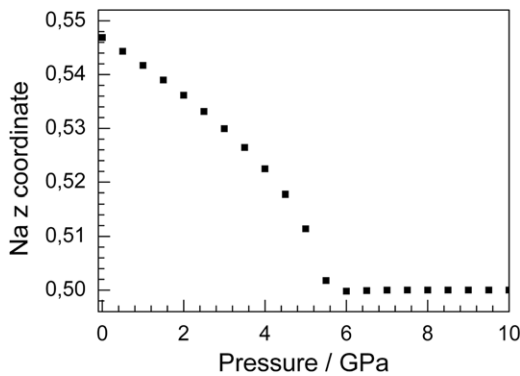


Figure 5. Pressure dependence of the simulated z coordinate of the Na ion in the Na_2ThF_6 crystal.

3. Computational method

The interactions between the ions was assumed to be of the form

$$V_{ij} = -\frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A \exp(-r_{ij}/\rho) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

where the index i and j label the ionic species, Z_i is the charge of the ion labeled by i in units of proton charge. In this expression, the three terms represent the Coulombic, Pauli and Van der Waals interactions, respectively.

In order to model the ions in the Na_2ThF_6 structure we have used the shell model proposed by Dick and Overhauser [19], since this model has been applied with success to describe other fluoride compounds [10–15]. In this classical model, the ion is represented by a system constituted of a massless shell with charge Y and a core with charge X , connected by a harmonic potential represented by a spring of elastic constant k (see equation (2)), giving rise to a finite ionic polarizability. It is worth noting, however, that this representation is only a parametrization, and the charges assigned to the ions, the shells and the cores do not necessarily mean the actual charges resulting from detailed electronic structure of the crystal:

$$E_{\text{core-shell}} = \frac{1}{2} k r^2. \quad (2)$$

Table 1. Potential parameters used in this work.

Short-range potential parameters			
Interaction	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)
Na–F	377.385 43	0.376 656	0.0000
Th–F	3907.5051	0.304 819	0.0000
F–F	3785.7318	0.330 705	450.958 02
Shell model parameters			
Ion	k (eV Å ⁻²)	Y ($ e $)	X ($ e $)
Na	18.296 757	2.128 000	-0.381 245
Th	20 898.441	8.000 000	-3.457 628
F	28.426 373	-1.339 000	-0.000 313

Table 2. Comparison between experimental and calculated observables.

Parameter	Experimental	Calculated	Error (%)	Reference
Structural parameters				
a (Å)	5.985 00	5.941 30	0.73	[8]
c (Å)	3.843 00	3.810 34	0.85	[8]
z_{Na}	0.548 00	0.546 89	0.20	[8]
x_{F1}	0.619 00	0.619 04	<0.01	[8]
x_{F2}	0.251 00	0.250 90	0.04	[8]
Dielectric constants				
ϵ_{11}	6.953	6.945	0.12	[24]
ϵ_{33}	24.693	24.206	1.97	[24]

To perform the calculations, we have employed the GULP code [20–22] which fits the experimental data (lattice parameters and dielectric constants) by optimizing the structure with respect to the cell strains and atomic coordinates. To optimize, the program uses analytically adapted derivatives using the Newton–Raphson procedure starting from the exact Hessian matrix. More details about the algorithm used by GULP can be found elsewhere [23].

From the best fit achieved to reproduce adequately some physical properties of the Na_2ThF_6 crystals, namely dielectric constants and structural parameters, we determined the short-range interionic potentials A , ρ and C , as well as the shell parameters Y and k of the fluorine ions.

4. Results and discussion

4.1. Potential parameters

The potential parameters were set to fit the experimental structural and dielectric parameters of the Na_2ThF_6 single crystals. The potential parameters adopted are given in table 1.

The good reliability of the potentials adopted is observed from the comparison between the experimental and calculated observables given in table 2. In particular, the dielectric constants calculated agree well with experimental data. Since these parameters are obtained through a second-derivative matrix, these small errors reflect a good potential set [20–22].

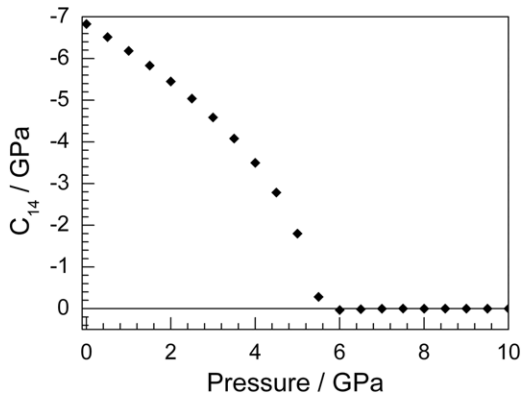


Figure 6. Pressure dependence of the simulated C_{14} component of the elastic constant tensor of the Na_2ThF_6 crystal.

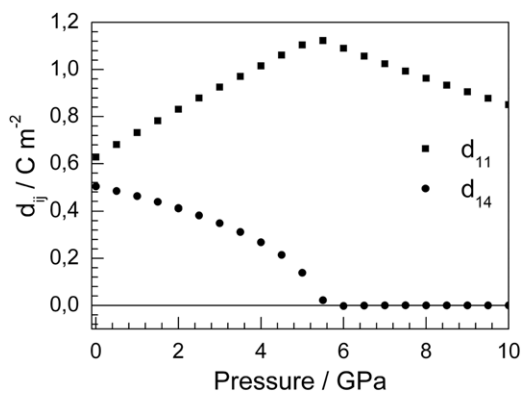


Figure 7. Pressure dependence of the simulated d_{14} component of the piezoelectric coefficient tensor of the Na_2ThF_6 crystal.

4.2. Structural phase transition

In order to observe the pressure effects on crystalline structure, we have performed the optimization of the structure from room pressure to 20 GPa in steps of 0.5 GPa. The dependence of the lattice parameters on the pressure is shown in figure 4. The good reliability of the potentials is seen again from the very good reproduction of the experimental results.

In order to emphasize the SPT we have plotted in figure 5 the pressure dependence of the z coordinate of the

Na ion. As we can see, this coordinate goes to 1/2 at around 6 GPa indicating the presence of the predicted ferroic SPT in Na_2ThF_6 single crystals. The symmetry of the high pressure phase was verified using the missing symmetry algorithm implemented in the Platon code. These calculations allow us to confirm that the hydrostatic pressure induces the $P\bar{6}2m$ predicted structure. It is important to notice that above 6 GPa, all the parameters of the atmospheric pressure phase have remained as free parameters. Thus, the prototype $P\bar{6}2m$ structure is a natural minimum of the free energy at high pressures, even though the system is allowed to relax under other conformations. In order to confirm the ferroelastic and ferroelastoelectric character of the SPT we have investigated the pressure dependence of the C_{14} and d_{14} components of the elastic constant and piezoelectric coefficient tensors, respectively; these are shown in figures 6 and 7, respectively. We can see that both vanish at around 6 GPa indicating the ferroelastic and ferroelastoelectric phase transition between the $P321$ and $P\bar{6}2m$ groups. It is interesting to note that the d_{11} component of the piezoelectric coefficient tensor also shows an anomaly at the transition showing a maximum. The SPT is observed in the anomalous behavior of other observables with increasing pressure, such as the dielectric constant and Young, shear and bulk moduli. For example, in figure 8 we show the other simulated elastic constants. We can observe that the components C_{12} and C_{13} are approximately the same before the transition and are different after the transition, as predicted from symmetry for $P321 \rightarrow P\bar{6}2m$ (see figure 8).

5. Conclusions

The static simulation of the Na_2ThF_6 crystal under hydrostatic pressure indicates that this compound shows the predicted simultaneous ferroelastic and ferroelastoelectric $P321 \rightarrow P\bar{6}2m$ phase transition at around 6 GPa. The set of potentials obtained used in the simulation describe very well the structure even under pressure changes, as well as the dielectric constant tensor at room conditions. The calculated elastic constant and piezoelectric tensors obey the symmetry imposed by the $P321 \rightarrow P\bar{6}2m$ SPT. Finally, several observables show the phase transition.

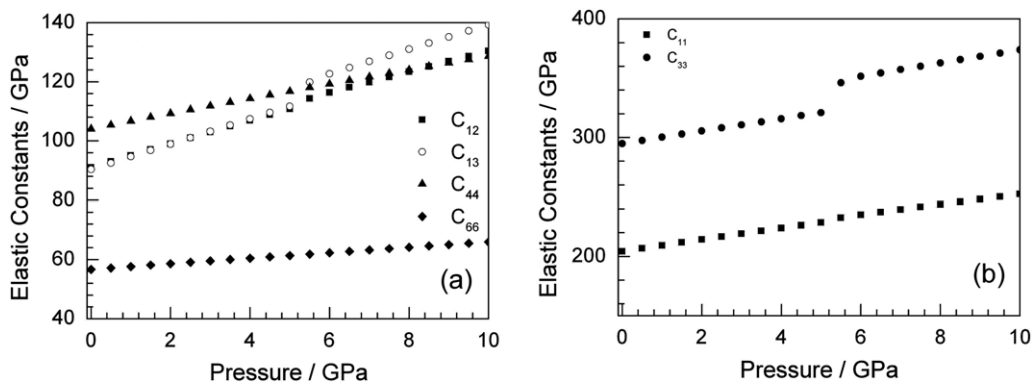


Figure 8. Pressure dependence of the rest of the simulated C_{ij} components of the elastic constant tensor of the Na_2ThF_6 crystal.

Acknowledgments

This work was partially supported by the Brazilian funding agencies CNPq and FAPEMA. We thank Dr J D Gale for the permission to use the GULP code. C W A Paschoal and W Paraguassu thanks CENAPAD-Campinas for allowing the use of its computational facilities.

References

- [1] Zachariasen W H 1948 *J. Am. Chem. Soc.* **70** 2147
- [2] Zachariasen W H 1948 *Acta Crystallogr.* **1** 265
- [3] Zachariasen W H 1949 *Acta Crystallogr.* **2** 388
- [4] Zachariasen W H 1949 *Acta Crystallogr.* **2** 390
- [5] Moir R W and Teller E 2005 *Nucl. Technol.* **151** 334
- [6] Le Brun C H 2007 *J. Nucl. Mater.* **360** 1
- [7] van der Meer J P M and Konings R J M 2007 *J. Nucl. Mater.* **360** 16
- [8] Grzechnik A, Fechtelkord M, Morgenroth W, Posse J M and Friese K 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 266219
- [9] Tolédano P and Tolédano J-C 1977 *Phys. Rev. B* **16** 386
- [10] Diniz E M and Paschoal C W A 2005 *Solid State Commun.* **136** 538
- [11] Ayala A P 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 11741
- [12] Valério M E G, Jackson R A and de Lima J F 2000 *J. Phys.: Condens. Matter* **12** 7727–34
- [13] Vail J M, Emberly E, Lu T, Gu M and Pandey R 1998 *Phys. Rev. B* **57** 764
- [14] Lindan P J D and Gillan M J 1993 *J. Phys.: Condens. Matter* **5** 1019
- [15] Jiang H T, Costales A, Blanco M A, Gu M, Pandey R and Gale J D 2000 *Phys. Rev. B* **62** 803
- [16] Kroumova E, Perez-Mato J M and Aroyo M I 1998 *J. Appl. Crystallogr.* **31** 646
- [17] Ivantchev S, Kroumova E, Madariaga G, Perez-Mato J M and Aroyo M I 2000 *J. Appl. Crystallogr.* **33** 1190
- [18] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* (New York: Oxford University Press)
- [19] Dick B G and Overhauser A W 1958 *Phys. Rev.* **112** 90
- [20] Gale J D 1997 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93** 629
- [21] Gale J D 1996 *Phil. Mag. Lett.* **73** 3
- [22] Gale J D and Rohl A L 2003 *Mol. Simul.* **29** 291
- [23] Gale J D 2006 *General Utility Lattice Program—User Manual* Version 3.0
- [24] Teixeira E, Mendes J, Melo F E A, Ayala A P, Gesland J Y, Paschoal C W A and Moreira R L 2003 *Vib. Spectrosc.* **31** 159