

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*Espectroscopia vibracional e de Impedância  
de  $A_{1-x}A'_xTaWO_6 \cdot nH_2O$  ( $A=H, Li,$   
 $A'=Ag, H$ )*

Daniel Valim dos Reis Junior

Tese de Doutorado

Orientador:  
Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Fortaleza  
27 Fevereiro de 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Daniel Valim dos Reis Junior

*Espectroscopia vibracional e de Impedância  
de  $A_{1-x}A'_xTaWO_6 \cdot nH_2O$  ( $A = H, Li,$   
 $A' = Ag, H$ )*

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação  
em Física da Universidade Federal do Ceará  
como parte dos requisitos para a obtenção do  
título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Co-orientador:

Antônio Gomes Souza Filho

Fortaleza

27 Fevereiro de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Daniel Valim dos Reis Junior

*Espectroscopia vibracional e de Impedância  
de  $A_{1-x}A'_xTaWO_6 \cdot nH_2O$  ( $A=H, Li,$   
 $A'=Ag, H$ )*

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

---

Prof. Dr. Josué Mendes Filho  
Orientador

---

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará

Aprovada em 27 Fevereiro de 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Daniel Valim dos Reis Junior**

*Espectroscopia vibracional e de Impedância  
de  $A_{1-x}A'_xTaWO_6 \cdot nH_2O$  ( $A=H, Li,$   
 $A'=Ag, H$ )*

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

---

Prof. Dr. Josué Mendes Filho  
Orientador

---

Prof. Dr. Francisco Erivan de Abreu Melo  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira  
Universidade Regional do Cariri

---

Dr. Eder Nascimento Silva  
Universidade Federal do Maranhão

Aprovada em 27 Fevereiro de 2009.

# *Agradecimentos*

- Aos colegas que estão em Cuiabá: Teldo, Euzenil, Eduardo Delmondes, Jorge Lus Brito de Faria (Hulk), Ricardo, Antônio, Jean (valeu pela torcida);
- Aos meus irmãos: Wilson, Sérgio, João Weber, Elda, Dayse e Dayli e a minha mãe Gemima Felipe dos Reis pela ajuda e apoio dispensados;
- Aos meus amigos Manoel Messias Chaves e Simone de Jesus Chaves pela recepção e estadia;
- A todos os colegas do laboratório do grupo de Espalhamento de Luz do Departamento de Física da UFC: José Alves, Clenilton, Bartolomeu, Cleanio, Bruno, Gilberto Dantas, Arian, Ricardo, Sara e todos os outros;
- Em especial à aqueles colegas que me ajudaram pessoalmente: Francisco, Gilberto Dantas Saraiva, Eduardo Bede Barros, Gardênia e Cleânio;
- Aos funcionários do Departamento de Física da UFC, Ana Cleide, Creuza, e em especial Rejane por me lembrar da matrícula de 2008;
- Ao pessoal da mecânica, principalmente ao Sales e ao Ronaldo (Pastor) pela ajuda com o projeto do forninho;
- Ao Recém doutor e ex-colega deste Departamento: Eder Nascimento Silva pela Colaboração nos estudos desta Tese;
- Ao meu Co-orientador Dr. Antônio Gomes Souza Filho pela ajuda e direcionamento das pesquisas;
- Ao meu Orientador Prof. Dr. Josué Mendes Filho por toda ajuda que tive sempre que foi estritamente necessário;
- As agências Funcap e CNPq pelo apoio financeiro durante o período de vigência do Doutorado;
- E finalmente, mas não em último lugar, a Deus que tudo propiciou para que eu concluísse essa importante etapa acadêmica.

# Resumo

Realizamos a caracterização das amostras  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$  pirocloro e  $H_xLi_{1-x}TaWO_6$  trirrutilo. Técnicas de espectroscopia Raman e transmitância de infravermelho foram usadas com o objetivo de investigar propriedades estruturais do trirrutilo dopado. Os estudos revelaram que as amostras  $H_xLi_{1-x}TaWO_6$  pertencem ao sistema tetragonal polar  $P\bar{4}21m$  ( $D_{2d}^3$ ).

Os estudos Raman serviram também para identificar a natureza dos modos Raman ativos dos materiais pirocloro. Dentre os modos Raman que podemos destacar aqueles observados a  $340$  e  $720\text{cm}^{-1}$  que são originários dos modos infravermelho ativos  $\nu_4$  e  $\nu_3$ . A presença destes modos indica desordem posicional dos cations Ta e W. Além disso, estudamos a dependência do número de onda destes modos com relação a concentração de  $Ag^+$ , que revelou um decrescimento monotônico do número de onda com a concentração (que só foi quebrada para a concentração  $x = 0,5$ ).

Estudo de espectroscopia de impedância foi feito para a caracterização elétrica dos materiais pirocloros. O experimento consistiu em medidas da dependência da impedância destes sistemas com a temperatura, durante o aquecimento ( $25$  a  $110^\circ\text{C}$ ), e resfriamento ( $110$  a  $25^\circ\text{C}$ ). O objetivo foi tentar evitar o efeito da umidade no espectro de impedância. No entanto, para amostra com  $x = 0,20$ , obtemos uma resposta anomala da condutividade durante o resfriamento.

Para explicar esse resultado, realizamos caracterização de micro-estrutura nessa amostra e nas amostras com  $x = 0,80$  e  $0,67$ . O resultado é que a amostra com  $x = 0,20$  é bem caracterizada pelo modelo de “*easy-path*” por possuir elevada porosidade enquanto nas outras duas devem possuir estrutura de precipitado de fase tipo Suzuki. Estes resultados serviram para explicar porque a anomalia no gráfico de Arrhenius ocorreu somente na amostra com concentração  $0,20$ : diferença de microestrutura. Neste estudo podemos constatar também que as amostras dopadas tiveram uma dependência das energias de ativação com relação às taxas de concentração. Com exceção da amostra com taxa de concentração  $0,20$ , as energias de ativação no resfriamento, encontram-se entre os valores de  $0,60$  e  $0,23\text{eV}$  de suas contrapartes puras registradas na literatura.



# *Abstract*

We have performed the characterization of doped pyrochlore ( $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and trirutile ( $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaWO}_6$ ) samples. Raman spectroscopy and infrared transmittance techniques were used to investigate the structural properties of doped trirutile. The studies revealed that  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaWO}_6$  samples belong to the tetragonal polar symmetry  $\text{P}\bar{4}21\text{m}$  ( $\text{D}_{2d}^3$ ).

Raman spectroscopy studies were also used to identify the nature of the Raman active modes of the pyrochlore materials. Among the Raman modes we can highlight the ones observed at 340 and  $720\text{ cm}^{-1}$  which originate from  $\nu_4$  and  $\nu_3$  infrared active modes. Their presence in the Raman spectra indicates a positional disorder of the Ta and W cations. Furthermore, we studied the dependence of the frequency of these modes on the  $\text{Ag}^+$  concentration, which revealed a monotonic decrease of the wave number with the dopant concentration  $x$  (which was only broken for a concentration  $x = 0.5$ ).

Impedance spectroscopy study was performed to the electric characterization of the pyrochlore materials. The experiment consisted of measuring the dependence of the impedance of these system on the temperature, throughout the heating (25 to  $110^\circ\text{C}$ ) and the cooling ( $110$  to  $25^\circ\text{C}$ ) processes. The goal was to try to avoid the humidity effect in the impedance spectra. However, for the sample with  $x = 0.20$ , we observed an anomalous response for the conductivity during the cooling process.

To explain these results, we performed a microstructural characterization of the samples with  $x = 0.80$ ,  $0.67$  and  $0.20$ . The result is that the sample with  $x = 0.20$  are well characterized by the model of “*easy-path*”, having high porosity, while the other two should have a Suzuki-type precipitate phase structure. These results explain the anomaly in the Arrhenius plot observed for the  $x = 0.20$  concentration sample as an effect of the different microstructures. In this study we could also verify that the doped samples had a clear dependence of the activation energies on the dopant concentration. With the exception of the sample with concentration  $x = 0.20$ , the activation energies during the cooling process were observed to be between  $0.60$  and  $0.23\text{ eV}$ , which are the values of their pure counterparts, as reported in the literature.

*“...há tempo para todo o propósito debaixo do céu.”*

*– Ec 3:1 –*

# *Sumário*

<b>Lista de Figuras</b>	<b>4</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>1</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>2</b>
1.1 Família dos pirocloros . . . . .	2
1.2 Família dos trirrutilos . . . . .	3
1.3 Propriedades Físicas dos pirocloros-trirrutilos . . . . .	8
1.3.1 Propriedades óticas . . . . .	8
1.3.2 Análises Térmicas TGA e DSC . . . . .	9
1.3.3 Espectroscopia Raman . . . . .	10
1.3.4 Condutividade elétrica . . . . .	18
<b>2 Procedimento Experimental</b>	<b>28</b>
2.1 Preparação das Amostras . . . . .	28
2.2 Difração de raios-X . . . . .	29
2.2.1 Amostras precursoras . . . . .	29
2.2.2 Amostras $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$ pirocloro . . . . .	29
2.2.3 Amostras $ATaWO_6$ trirrutilo . . . . .	33
2.3 Espectroscopia Raman . . . . .	34
2.4 Espectroscopia de Impedância . . . . .	34
<b>3 Análises Térmicas</b>	<b>36</b>
3.1 Termogravimetria . . . . .	36
3.2 Calorimetria Diferencial por Varredura - DSC . . . . .	38
3.3 Resultados . . . . .	39
<b>4 Teoria de Grupos</b>	<b>44</b>
<b>5 Espectroscopia Raman</b>	<b>48</b>
5.1 Espectro Vibracional do $LiTaWO_6$ trirrutilo . . . . .	48
5.2 Espectro Vibracional do $KTaWO_6$ . . . . .	54

5.3	Espectro Raman do $\text{Li}_{0,167}\text{H}_{0,833}\text{TaWO}_6$ trirrutilo . . . . .	57
5.4	Espectros Raman do $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pirocloro . . . . .	59
5.5	Estudos Raman com temperatura . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Espectroscopia de impedância</b>	<b>67</b>
6.1	Condutividade iônica dos $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	67
6.2	Caracterização da microestrutura . . . . .	74
6.3	Energias de ativação . . . . .	81
<b>7</b>	<b>Discussão Geral</b>	<b>89</b>
	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>93</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>95</b>
	Modelos de condutividade Iônica . . . . .	95
	<b>Apêndice B – Modelos usados na Espectroscopia de Impedância</b>	<b>100</b>
	B.1 Modelo de condutividade . . . . .	100
	B.2 Modelos de circuito equivalente . . . . .	101
	B.2.1 Elemento CPE . . . . .	101
	<b>Referências</b>	<b>103</b>

# *Lista de Figuras*

1.1	(a) Projeção ao longo da direção [110] da estrutura do $\text{AgTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , onde (b) e (c) são as subredes de tetraedros $(\text{OH}_2)\text{Ag}_4$ e octaedros $(\text{Ta/W})\text{O}_6$ , respectivamente. . . . .	4
1.2	Célula unitária do rutilo $\text{IrO}_2$ . . . . .	5
1.3	Célula unitária para a estrutura trirrutilo ( $\text{P4}_2/\text{mnm} - \text{D}_{4h}^{14}$ ) mostrando a ordem atômica dos átomos A e B. . . . .	6
1.4	Projeções da cela unitária com grupo espacial $\text{P}\bar{4}2_1\text{m}$ ( $\text{D}_{2d}^3$ ) do $\text{LiNbWO}_6$ [19] ao longo da direções (a) [100] e (b) [001]. . . . .	7
1.5	Análise termogravimétrica (TGA) para $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , reproduzido da Ref. [22]. . . . .	10
1.6	Curvas TGA (abaixo) e DSC (acima) de $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , reproduzido da Ref. [24]. . . . .	11
1.7	Espectros Raman dos composto: (abaixo) $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e (acima) $\text{HTaTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , reproduzidos da Ref. [25]. . . . .	12
1.8	Espectros Raman dos compostos $\text{DTaWO}_6 \cdot \text{D}_2\text{O}$ (a) antes da dissecação e (b) após dissecação, reproduzidos da Ref. [26]. . . . .	14
1.9	Espectros Raman do $\text{HTaTeO}_6$ (esquerda), $\text{KTaTeO}_6$ (centro) e $\text{KTaWO}_6$ (direita) hidratados (a) e desidratados (b), reproduzidos da Ref. [26]. . . . .	15
1.10	Espectros Raman dos compostos $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a), $\text{HTaTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b) e $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c) na região do estiramento das ligações H-O em $\text{H}_2\text{O}$ , reproduzidos da Ref. [26]. . . . .	15
1.11	Espectros Raman dos compostos $\text{DTaWO}_6 \cdot \text{D}_2\text{O}$ (à esquerda) e $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (à direita) na região dos modos de estiramento das ligações O-H (O-D) em $\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{D}_2\text{O}$ ), reproduzidos da Ref. [26]. . . . .	16
1.12	Espectros Raman do $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nas regiões do estiramento da ligação O-H ( $\nu(\text{O-H})$ ) e da deformação do ângulo H-O-H ( $\delta(\text{O-H})$ ), reproduzidos da Ref. [26]. . . . .	16
1.13	Espectros Raman do composto $\text{HTaWO}_6$ : (I) e (II) após irradiação com potência de laser variável, (III) e (IV) em diversos tratamentos térmicos, reproduzidos da Ref. [27]. . . . .	17

1.14	Espectros Raman de diferentes fases do $\text{HTaWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , reproduzidos da Ref. [28]: (a) estado entre $x = 3/2$ e $x = 1/2$ , (b) pó aquecido por 65 h em $150\text{ }^\circ\text{C}$ , resultando na composição desidratada, (c) pó aquecido por 17 h em $440\text{ }^\circ\text{C}$ , resultando no composto $\text{TaWO}_{5,5}$ , (d) pó aquecido por 22 h em $700\text{ }^\circ\text{C}$ e (e) pó aquecido por 20 h em $900\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	18
1.15	Espectros Raman na região de número de onda $200 - 500\text{ cm}^{-1}$ do $\text{HTaWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , reproduzidos da Ref. [28]: (a) estado próximo de $x = 3/2$ , (b) estado entre $x = 3/2$ e $x = 1/2$ , como na Fig. 1.14(a), e (c) pó aquecido por 20 h em $220\text{ }^\circ\text{C}$ , resultando na fase $\text{HTaWO}_6$ . . . . .	19
1.16	Espectros Raman da fase desordenada $\beta$ , sob diferentes condições, reproduzidos da Ref. [28]: (a) pastilha de trirutilo, após tratamento térmico em torno de $150\text{ }^\circ\text{C}$ , (b) pó de trirutilo aquecido por 67 h em $150\text{ }^\circ\text{C}$ , (mistura com a fase ordenada $\text{HTaWO}_6$ ) e (c) mesmo pó de trirutilo após aquecido por 20 h em $430\text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	19
1.17	Gráficos de Arrhenius da condutividade para $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I e II) e $\text{HTaWO}_6$ (III) reproduzida da Ref. [11]. . . . .	20
1.18	Gráficos de Arrhenius da condutividade para $\text{HTaWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , medidos sem atmosfera (esquerda) e com atmosfera seca de argônio (direita) para a fase $\text{HTaWO}_6$ , reproduzidos da Ref. [28]. . . . .	22
1.19	Condutividade como função da temperatura de $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , reproduzido da Ref. [24]. . . . .	23
1.20	Gráficos de Arrhenius da condutividade para $\text{HTaTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (a) e $\text{HTaTeO}_6$ (b), reproduzidos da Ref. [25]). . . . .	24
2.1	Difratograma de Raios-X para a estrutura tipo pirocloro do composto $\text{HTaWO}_6$ . Os números são os índices de Müller. . . . .	30
2.2	Difratograma do (a) $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , do (b) composto protonado $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e do composto contendo o $\text{AgTaWO}_6$ . . . . .	31
2.3	Difratogramas de Raios-X dos compostos nas diferentes taxas estequiométricas de acordo com a Referência [35]. . . . .	32
2.4	Difratogramas de Raios-X dos compostos na estrutura trirutilo $\text{P}\bar{4}2_1\text{m}$ ( $\text{D}_{2d}^3$ ): (a) $\text{LiTaWO}_6$ (b) $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [35]. . . . .	33
3.1	Exemplo de Termogravimetria Semi-isotérmica. . . . .	36
3.2	Exemplo de Termogravimetria Dinâmica. . . . .	37
3.3	Exemplo de Curva Termogravimétrica característica de um único estágio. . . . .	37

3.4	Curva típica de DSC mostrando picos endotermico e exotermico, tirado a referência [40]. . . . .	39
3.5	Gráficos de termogravimetria para a amostra $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$ com $x=0,5$ e para amostra pura $HTaWO_6 \cdot nH_2O$ [35]. . . . .	40
3.6	. Curvas de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) para as amostras 0,80, 0,67, 0,50 e 0,20. As setas indicam importantes temperaturas de transição de fase. . . . .	42
5.1	Espectro Raman à temperatura ambiente do $LiTaWO_6$ . . . . .	50
5.2	Comparação entre os espectros Raman e infravermelho do $LiTaWO_6$ nas regiões de (a) 800 a 1050 $cm^{-1}$ e (b) 550 a 840 $cm^{-1}$ e (c) 50 a 570 $cm^{-1}$ . . . . .	51
5.3	Espectro Raman do $KTaWO_6$ medido a temperatura ambiente com radiação $\lambda = 514,4nm$ e potência típica de 50 mW. . . . .	55
5.4	. Espectros de transmitância de infravermelho para o material $KTaWO_6$ . (a) para a região de 525 a 1275 $cm^{-1}$ . (b) para a região de 250 a 500 $cm^{-1}$ . . . . .	55
5.5	Espectro Raman do composto $KTaWO_6$ na região espectral da água. . . . .	56
5.6	Espectros Raman dos compostos trirrutilo: (a) Amostra $LiTaWO_6$ , (b) $HTaWO_6 \cdot nH_2O$ [35] e (c) amostra dopada $Li_{0,167}H_{0,833}TaWO_6$ . . . . .	58
5.7	Espectros Raman à temperatura ambiente do sistema $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$ com $x = 0,00, 0,20, 0,33, 0,50, 0,67, 0,80$ e 1,00. . . . .	60
5.8	Dependência dos números de ondas dos modos acima de 500 $cm^{-1}$ da Fig. 5.7 . . . . .	61
5.9	Espectros Raman do composto $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$ com $x = 0,8$ após tratamentos térmicos nas temperaturas de 25, 440, 550 e 700°C . . . . .	62
5.10	Espectros Raman das amostras $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$ com $x = 0,20, 0,33, 0,67$ e 0,80, à temperatura ambiente após serem submetidas a tratamento térmico a 700 °C. . . . .	63
5.11	Espectros Raman dos compostos $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$ , com $x = 0,20, 0,50$ e 0,67 após o experimento com DSC. . . . .	64
5.12	Espectros Raman do composto $H_{0,2}Ag_{0,8}TaWO_6 \cdot H_2O$ medidos nas temperaturas 25, 267 e 368 °C. . . . .	65
5.13	Espectros Raman do $H_{0,5}Ag_{0,5}TaWO_6 \cdot H_2O$ medidos nas temperaturas entre 30 e 530 °C nas regiões (a) de baixos números de onda e (b) altos números de onda. . . . .	66

6.1	Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com $x=0,2$ obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d)). . . . .	68
6.2	Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com $x = 0,33$ obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d)). . . . .	70
6.3	Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com $x = 0,50$ obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d)) . . . . .	71
6.4	Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com $x = 0,67$ 1:2 obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d)). . . . .	72
6.5	Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com $x = 0,80$ obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d)). . . . .	73
6.6	Modelo usado para caracterizar a amostra com $x = 0,20$ , mostrando a curva de impedância complexa e o circuito equivalente. . . . .	74
6.7	Impedância (a) e Módulo Elétrico (b) para (1) $x = 0,80$ e (2) $0,20$ . Situação análoga a encontrada nas referências[29, 55]. . . . .	76
6.8	Impedância (a) e Módulo Elétrico (b) para (1) $x = 0,67$ , (2) $x = 0,50$ e $0,33$ . . . . .	77
6.9	Modelo <i>easy-paths</i> para cerâmica de duas fases: (a) Representação esquemática de grãos separados por contorno de grãos descontínuos. (b) Circuito equivalente série de acordo com Bauerle(1969). (c) Circuito paralelo de acordo com Schouler(1970)[29]. . . . .	79
6.10	Curvas de Arrhenius para a condutividade das amostras $H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$ durante os processos (a) Resfriamento. (b) Aquecimento. Os números são a energia de ativação e pré-fator $\sigma_0$ . . . . .	82
6.11	Curvas de Arrhenius para a condutividade e frequência de relaxação $\omega_p$ para a amostra com $x = 0,80$ , durante os processos (a) Aquecimento. (b) Resfriamento. . . . .	83
6.12	Curvas de Arrhenius para a condutividade e frequência de relaxação $\omega_p$ para a amostra com $x = 0,67$ , durante os processos (a) Aquecimento. (b) Resfriamento. . . . .	84



6.13	Curvas de Arrhenius para as resistências de grão e contorno de grão da amostra com $x = 0,20$ . O gráfico indica duas regiões: Condução "easy-path" e condução de contorno de grãos. . . . .	86
7.1	Curvas de Arrhenius para a condutividade das amostras $H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$ durante os processos (a) Resfriamento. (b) Aquecimento. Os números são as energias de ativação e prefatores $\sigma_0$ . . . . .	90
7.2	. As direções nas arestas de um cubo. O cubo localiza as direções [110] em uma célula primitiva cúbica. . . . .	92
A.1	Ilustração dos defeitos tipo Frenkel e Schottky[58]). . . . .	95
A.2	Alguns possíveis mecanismos de transporte de íons nos cristais iônicos[58]. . . .	96
B.1	Um circuito equivalente R-CPE paralelo e o seu efeito no espectro de impedância.	102

# *Lista de Tabelas*

1.1	Compostos pertencentes à família dos pirocloros com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ .	3
1.2	Desdobramento das posições de Wyckoff das estruturas trirutilo. . . . .	7
1.3	Amostras $A_{1-x}B_xTaWO_6 \cdot nH_2O$ usadas na caracterização. . . . .	27
2.1	Características dos reagentes utilizados na síntese dos compostos[35]. . . .	29
4.1	Análise de teoria do grupo fator $O_h$ dos pirocloros $AB'B''O_6$ . . . . .	45
4.2	Análise de teoria do grupo fator $D_{2d}$ dos compostos $AB'B''O_6$ . . . . .	46
4.3	Tabela de correlação para $AB'B''O_6$ com grupo de ponto $D_{2d}$ . Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S). . . . .	47
6.1	Parâmetros obtidos nos ajustes de frequências para a amostra com $x =$ 0,20 durante o resfriamento. . . . .	78
6.2	$E_a^i$ (intrínseca, parte de alta temperatura), $E_a^{ext}$ (extrínseca, parte de baixa temperatura). . . . .	85

# 1 Introdução

## 1.1 Família dos pirocloros

O grupo dos pirocloros é quimicamente diverso. Hogarth [1] definiu a fórmula geral dos pirocloros óxidos como  $A_{2-m}B_2O_6\phi_{1-n}\cdot pH_2O$ , onde A representa algum elemento mono-, di-, ou trivalente; B representa um elemento tri-, tetra-, penta-, ou hexavalente e  $\phi = O, OH, F$ . As estruturas dos pirocloros são classificadas com relação à distribuição de cátions nos sítios A e de ânions nos sítios  $\phi$  como *normal*, *ideal*, *defeituosa* e *inversa*. Para os pirocloros normais há uma distribuição regular dos átomos nos sítios A (nas posições 16d, notação de wyckoff) e  $\phi$  (nas posições 18b). Um pirocloro normal possui uma estrutura intermediária entre as estruturas *ideal* e *defeituosa*, que são definidas para  $m = 0$  (cátion A completo) e  $m = 2$  (cátion A ausente). Algumas estruturas relativas dos pirocloros normais mostram uma distribuição invertida dos cátions A e vacâncias do sítio  $\phi$ , ou seja, os cátions A (com  $m \leq 1$ ) ocupam as posições 8b enquanto que as vacâncias ocupam as posições 16d. Os pirocloros com defeitos pertencem a uma classe de materiais catiônicos que têm sido extensivamente estudados nos últimos anos, tanto na busca de bons condutores iônicos sólidos para aplicações tecnológicas [2], como sistemas modelos para estudos de condução iônica [3]. Os compostos sob investigação aqui neste trabalho são do tipo  $m = 1, n = 1, p = 0, 0,5$  ou 1.

Muitos pirocloros com a fórmula química geral  $AB'B''O_6$ , tal como o HTaWO<sub>6</sub> [4] possui distribuição aleatória de cátions B' e B'' no centro dos octaedros. A Tabela 1.1 mostra vários compostos  $AB'WO_6 \cdot nH_2O$  (A= Ag, H, K, Li, Na; B'=Ta, Nb) com desordem nas posições dos cátions B' e W. Estes pertencem a uma classe de materiais da qual pertencem 450 composições sintéticas com propriedades que podemos citar: catálise,

piezoelectricidade, ferro e ferrimagnetismo, luminescência e magnetorresistência colossal[5].

Tabela 1.1: Compostos pertencentes à família dos pirocloros com grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ .

Composto	a (em Å)	Wyckoff	$f_A$	$f_{Ta}$	$f_W$	$f_O$	$f_{OH_2}$	Ref.
HTaWO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	10,444	48f,16c,16c,48f	1/6	1/2	1/2	1	1	[6]
HTaWO <sub>6</sub>	10,444	48f,16c,16c,48f	1/6	1/2	1/2	1	0	[6]
AgTaWO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	10,402	16c,16d,16d,48f,8a	1/2	1/2	1/2	1	1	[4]
AgNbWO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	10,416	16c,16d,16d,48f,8a	1/2	1/2	1/2	1	1	[4]
LiTaWO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	10,371	16d,16c,16c,48f,8b	1/2	1/2	1/2	1	1	[7]
LiTaWO <sub>6</sub> .½H <sub>2</sub> O	10,383	16d,16c,16c,48f,8b	1/2	1/2	1/2	1	1/2	[7]
LiTaWO <sub>6</sub>	10,430	16d,16c,16c,48f	1/2	1/2	1/2	1	0	[7]
NaTaWO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	10,375	16d,16c,16c,48f,8b	1/2	1/2	1/2	1	1	[7]
NaTaWO <sub>6</sub> .½H <sub>2</sub> O	10,415	16d,16c,16c,48f,8b	1/2	1/2	1/2	1	1/2	[7]
NaTaWO <sub>6</sub>	10,450	16d,16c,16c,48f	1/2	1/2	1/2	1	0	[7]
NaNbWO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	10,394	16d,16c,16c,48f,8b	1/2	1/2	1/2	1	1/2	[7]
NaNbWO <sub>6</sub> .½H <sub>2</sub> O	10,436	16d,16c,16c,48f,8b	1/2	1/2	1/2	1	1/2	[7]
NaNbWO <sub>6</sub>	10,450	16d,16c,16c,48f	1/2	1/2	1/2	1	0	[7]
KTaWO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	10,475	16d,16c,16c,48f,16d	1/2	1/2	1/2	1	1/2	[8]
KNbWO <sub>6</sub>	10,363	32e,16c,16c,48f	1/4	1/2	1/2	1	0	[9]
KNbWO <sub>6</sub>	10,330	8b,16c,16c,48f	1	1/2	1/2	1	0	[10]
KNbWO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	10,490	16d,16c,16c,48f,8b	1/2	1/2	1/2	1	1	[10]

Estes compostos cristalizam no grupo espacial  $Fd\bar{3}m(O_h^7)$ , com oito moléculas por célula unitária ( $Z = 8$ ). Nesta estrutura os átomos B e X formam uma matriz de octaedros ( $BX_6$ ) ligados pelos vértices enquanto que Y e A formam outra matriz de tetraedros ( $YA_4$ ) compartilhando vértices, como mostrado na Figura 1.1(a) para o AgTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O. Esta estrutura é análoga a outros tipos de estruturas como as do ReO<sub>3</sub> e da perovskita CaTiO<sub>3</sub>. Entretanto, nos pirocloros o esqueleto de unidade  $(BO_6)_n$  é mais complexo e as cavidades deixadas pelos mesmos são mais abertas que nos outros dois casos. Tais cavidades apresentam um diâmetro médio compreendido entre 3,8 e 4,6 Å[11]. A Figura 1.1(b) mostra a subrede de tetraedros  $(OH_2)Ag_4$  ( $Ag-OH_2=2,25$  Å) enquanto que a Figura 1.1(c) mostra a subrede de octaedros  $(Ta/W)O_6$  ( $Ta/W-O=1,96$  Å).

## 1.2 Família dos trirrutilos

A Figura 1.2 ilustra a cela unitária do composto IrO<sub>2</sub>, que pertence ao sistema tetragonal com simetria de grupo espacial centrosimétrico  $P4_2/mnm(D_{4h}^{14})$  [12] com  $Z = 2$  cujos parâmetros de cela são  $a = b = 4.5051$  e  $c = 3.1586$  Å. Os cátions Ir<sup>4+</sup> ocupam a posição geral  $2a(000)$ , resultando na ocupação do centro do octaedro IrO<sub>6</sub> (com oxigênios

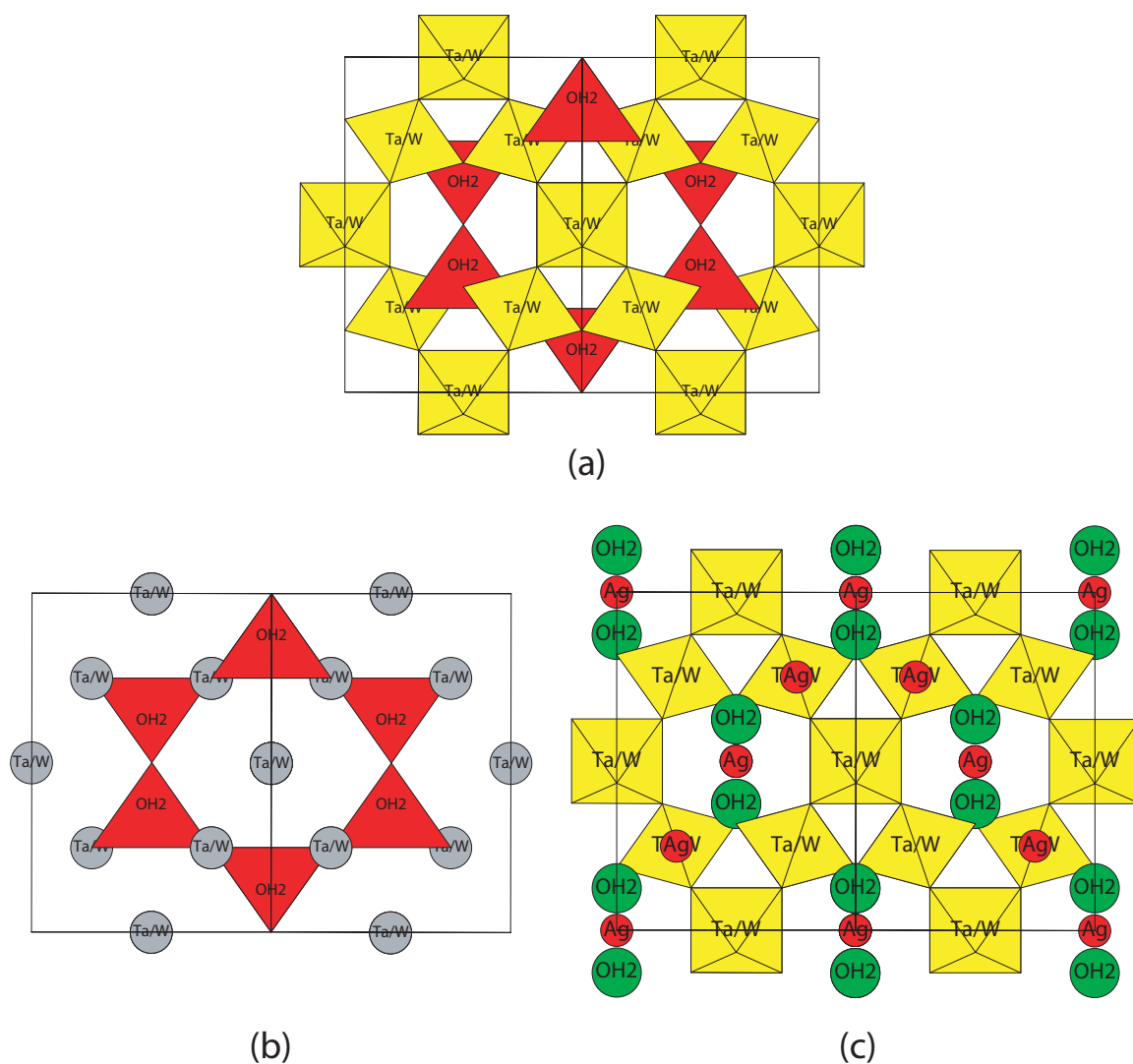


Figura 1.1: (a) Projeção ao longo da direção  $[110]$  da estrutura do  $\text{AgTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , onde (b) e (c) são as subredes de tetraedros  $(\text{OH}_2)\text{Ag}_4$  e octaedros  $(\text{Ta}/\text{W})\text{O}_6$ , respectivamente.

ocupando as posições  $4f(xx0)$  e os vértices da cela unitária, como mostrado na Figura 1.2. De forma geral esta estrutura é a repetição de tais octaedros cujo nome foi dado de estrutura rutilo, que é base para uma das famílias de compostos que estudaremos no decorrer deste trabalho.

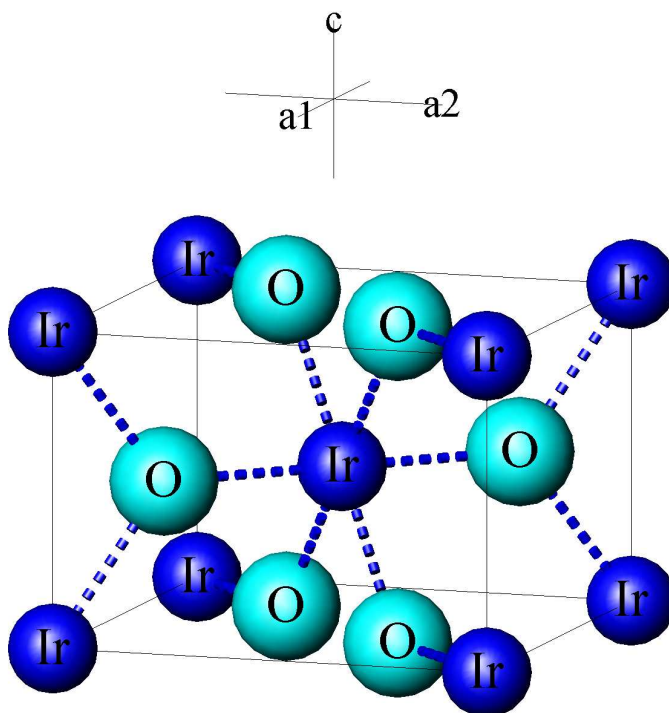


Figura 1.2: Célula unitária do rutilo  $\text{IrO}_2$ .

A estrutura trirutilo por sua vez, pode ser entendida como uma super-rede da cela unitária rutilo normal. A composição padrão é  $A_{1/3}B_{2/3}O_2$  ou  $AB_2O_6$  onde os cátions  $A^{n+}$  e  $B^{n'+}$  devem satisfazer a relação  $n + 2n' = 12$ . As únicas combinações conhecidas de  $n$  e  $n'$  são  $n = 6, n' = 3$  e  $n = 2, n' = 5$ . Para estes casos, a diferença de três unidades de cargas ( $n' - n = 3$ ) é evidentemente suficiente para causar ordem iônica triplicando o eixo rutilo normal  $c$ . O grupo espacial trirutilo é o mesmo como para a estrutura rutilo simples  $P4_2/mnm (D_{4h}^{14})$ , com  $Z = 2$ . Neste grupo espacial os cátions A e B ocupam as posições  $2a(000)$  e  $4e(00z)$ , respectivamente, enquanto que há duas posições não equivalentes para os oxigênios  $4f(xx0)$  e  $8j(xxz)$ . Uma representação da cela unitária do  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  [13, 14, 15, 16] é mostrada na Figura 1.3. A distribuição aleatória dos cátions A e B resulta numa estrutura rutila desordenada, tal como a do  $\text{IrO}_2$ . Uma estrutura trirutilo distorcida  $P2_1/n$ , que é um subgrupo de  $P4_2/mnm$ , foi encontrada para os compostos  $\text{CrTa}_2\text{O}_6$  [15]

e  $\text{CuSb}_2\text{O}_6$  [17].

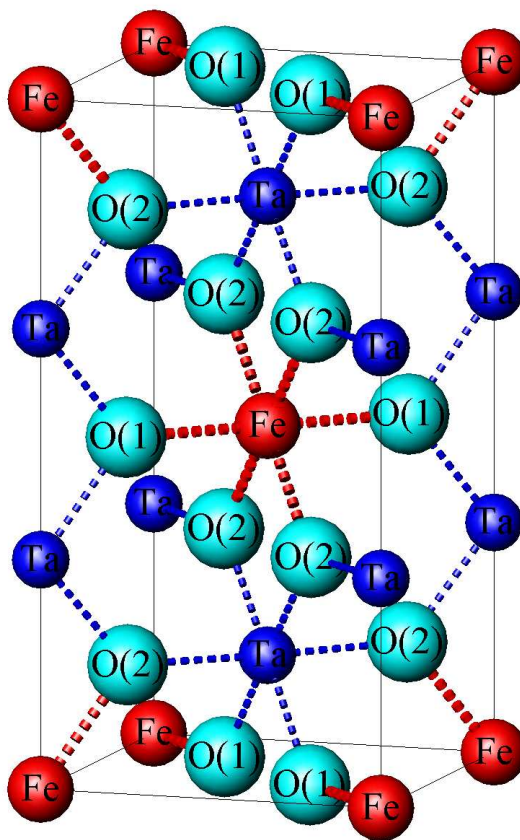


Figura 1.3: Célula unitária para a estrutura trirrutilo ( $P4_2/mmm - D_{4h}^{14}$ ) mostrando a ordem atômica dos átomos A e B.

Os compostos de  $\text{LiMWO}_6$  ( $M = \text{Ta}, \text{W}$ ) pertencem a uma família de materiais com fórmula química do tipo  $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_6$ , onde A, B' e B'' são cátions monovalente, pentavalente e hexavalente, respectivamente. Em 1970 Blasse e Pauw [18] propuseram que estes compostos pertencem ao sistema tetragonal com grupo espacial centrossimétrico  $P4_2/mmm$  ( $D_{4h}^{14}$ ) cujos parâmetros de rede são  $a = b = 4,67303$  e  $c = 9,0337$  Å. No entanto, para Fourquet et.al.[19], a estrutura do  $\text{LiTaWO}_6$  é o grupo espacial não-centrossimétrico  $P\bar{4}2_1m$  ( $D_{2d}^3$ ) (com  $a = b = 4,6776$ ,  $c = 9,2710$  Å). Mais recentemente, em 2002 Catti [20] propôs uma nova estrutura para este composto, obtendo uma estrutura geometricamente tetragonal mas de estrutura ortorrômbica centrossimétrica  $Cmmm$  ( $D_{2h}^{19}$ ) (com  $a = b = 6,6088$  e  $c = 9,2999$  Å) com volume aproximadamente o dobro daqueles propostos anteriormente. Neste mesmo trabalho a estrutura do  $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  trirrutilo foi refinada no grupo espacial  $P4_2/mmm$  ( $D_{4h}^{14}$ ). Em todos os casos, a estrutura do  $\text{LiTaWO}_6$  é formada por três redes de octaedros conectados  $\text{LiO}_6$ ,  $\text{TaO}_6$  e  $\text{WO}_6$  tal como aquela mostrada na Figura

1.4. Observe que devido ao ordenamento, os cátions Li, Ta e W são dispostos ao longo de um eixo paralelo ao eixo  $c$ .

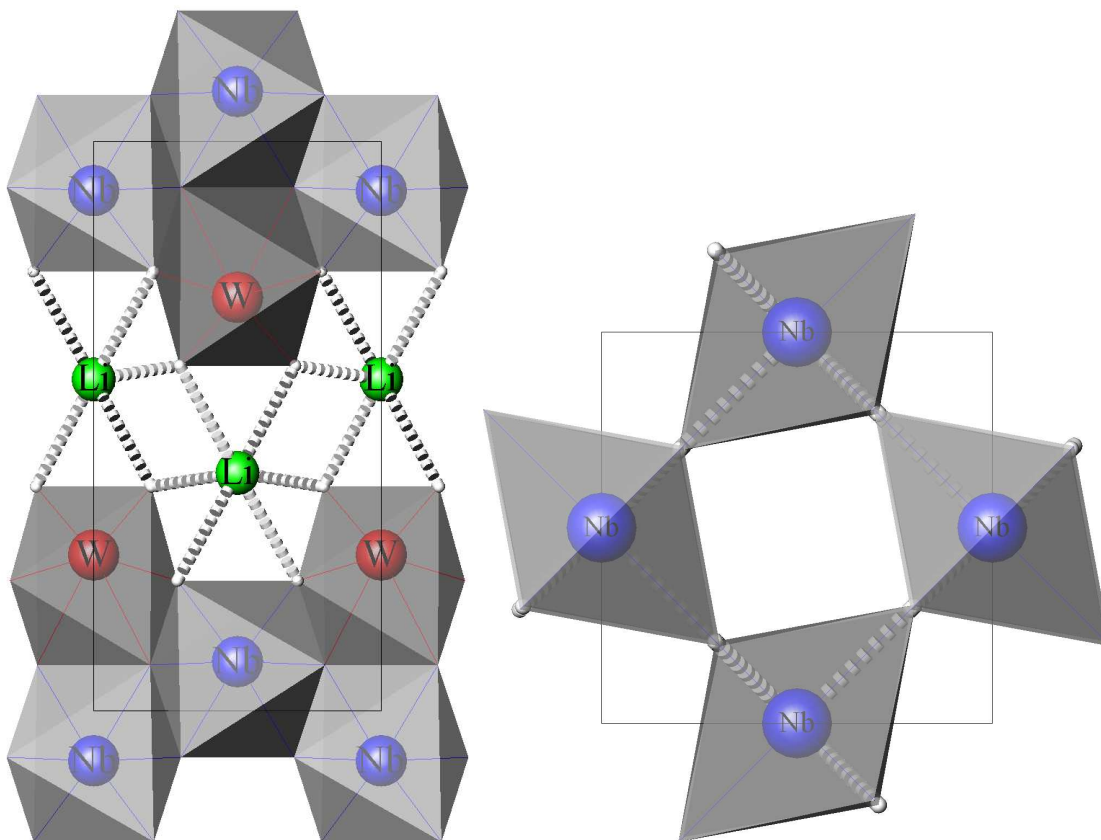
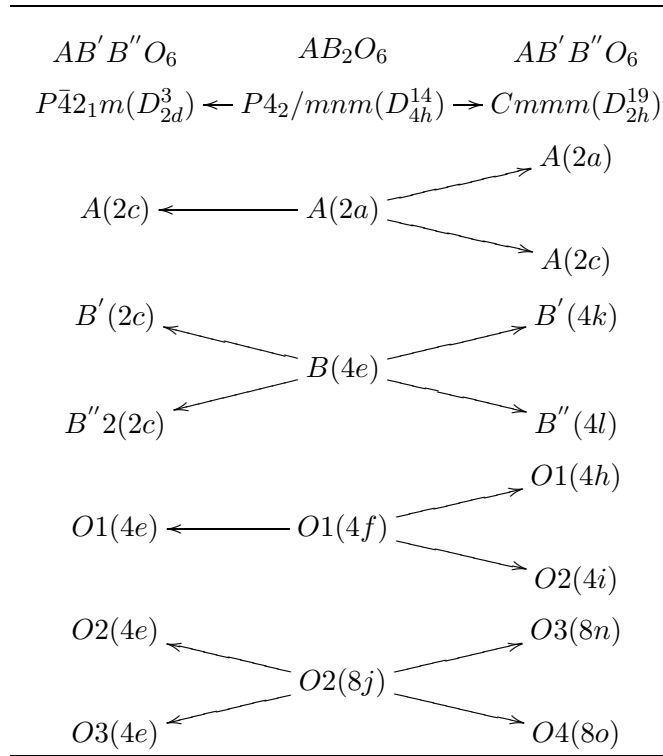


Figura 1.4: Projeções da cela unitária com grupo espacial  $P\bar{4}2_1m$  ( $D_{2d}^3$ ) do  $\text{LiNbWO}_6$  [19] ao longo das direções (a)  $[100]$  e (b)  $[001]$ .

Desde que os grupos espaciais  $P4_2/mnm$ ,  $P\bar{4}2_1m$  e  $Cmmm$  obedecem relações de grupo-subgrupo bem definidas, quando uma estrutura sofre redução de simetria do grupo espacial  $P4_2/mnm$  para qualquer uma das estruturas  $P\bar{4}2_1m$  ou  $Cmmm$ , deve ocorrer o desdobramento das posições de Wyckoff como mostrado através da Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Desdobramento das posições de Wyckoff das estruturas trirutilo.





A introdução de dois cátions de tamanho e/ou raio semelhante nas posições dos cátions B pode resultar num ordenamento dos mesmos, como ocorre para o  $\text{LiTaWO}_6$  na fase trirutilo. Isto significa, por exemplo, que durante a correlação dos grupos espaciais  $P4_2/mnm$  e  $P\bar{4}2_1m$  haverá agora duas posições não equivalentes para os cátions B e três posições não equivalentes para os ânions oxigênio.

É sabido que o  $\text{HTaWO}_6$  cristaliza em duas diferentes estruturas cristalinas, uma tipo pirocloro defeituosa e outra tipo trirutilo. O  $\text{HTaWO}_6$  com a estrutura piroclora defeituoso pode ser obtido via troca aniônica do correspondente sal alcalino com a mesma estrutura, usualmente o  $\text{KTaWO}_6$ . Por outro lado, o  $\text{HTaWO}_6$  com a estrutura trirutilo pode ser obtido via troca aniônica partindo do  $\text{LiTaWO}_6$  que possui estrutura trirutila.

## 1.3 Propriedades Físicas dos pirocloros-trirutilos

### 1.3.1 Propriedades óticas

Buvanesh et.al.[21] estudaram a resposta ótica não linear de amostras policristalinas de  $\text{LiM}^V\text{M}^{VI}\text{O}_6$  ( $\text{M}^V = \text{Nb, Ta}$ ;  $\text{M}^{VI} = \text{Mo, W}$ ) de tamanho de grão entre  $25\text{-}45\mu\text{m}$ . Foi demonstrado que estes materiais exibem Geração de Segundo Harmônico (SHG do inglês)

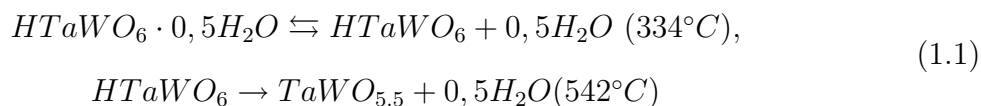
de radiação de comprimento de onda de 1064 nm com eficiência 16-28 vezes que a do  $\alpha$ -quartzo. Além disso foi observado que a resposta SHG era retida pelos derivativos protonados  $\text{HM}^V\text{M}^{VI}\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Como sabemos, a observação da SHG é permitido apenas para amostras que não possuem centro de inversão que é consistente com o grupo espacial não centrossimétrico  $\text{P}\bar{4}2_1m$ .

Era esperado uma forte resposta SHG dos com postos  $\text{LiM}^V\text{M}^{VI}\text{O}_6$  devido à alta polarizabilidade das ligações W - O (ou Mo - O), mas o fato de que as polarizabilidades das ligações  $\text{M}^V - \text{O}$  e  $\text{M}^{VI} - \text{O}$  tenderem a se cancelarem devido ao deslocamento oposto dos cátions fora do centro  $\text{M}^V$  e  $\text{M}^{VI}$ , uma distinta resposta foi observado. Foi suposto neste trabalho que a distribuição aleatória dos cátions  $\text{M}^V$  e  $\text{M}^{VI}$  também reduz a eficiência da geração de SHG, como foi observado no  $\text{LiNbWO}_6$ .

### 1.3.2 Análises Térmicas TGA e DSC

A estabilidade térmica de compostos tais como o  $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  é muito dependente da estrutura e do modo de preparo, por isso é importante fazermos uma revisão bibliográfica a respeito do comportamento térmico destes compostos. Para o composto  $\text{HTaWO}_6$  pirocloro com defeito, a Figura 1.5 mostra os dados de termogravimetria reproduzido da Ref. [22], onde são mostrados três níveis de perda de massa nas regiões de temperatura 100 - 325 °C, para formar a fase do pirocloro anidro  $\text{HTaWO}_6$ , 400 - 500 °C, para formar  $\text{TaWO}_{5.5}$ . Usando amostras obtidas pelo mesmo método de preparo apresentado na Ref. [22], Mari et.al. [11] obtiveram resultados semelhantes nas regiões de temperatura de 25 - 230 °C (transformação reversível) e 370 - 470 °C (transformação irreversível). Além disso, estes autores [11] fizeram análises de calorimetria para estes compostos e observaram dois picos largos em 220 °C e 470 °C, com entalpias de 80 kJ/mol e 13 kJ/mol, respectivamente.

Kumada et.al. [23] estudaram as curvas TG e DTA do  $\text{HTaWO}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  trirrutilo e obteram as mudanças de fases como mostrados na equação a seguir:



O material  $\text{HTaWO}_6$  trirrutilo apresenta uma propriedade interessante: o parâmetro

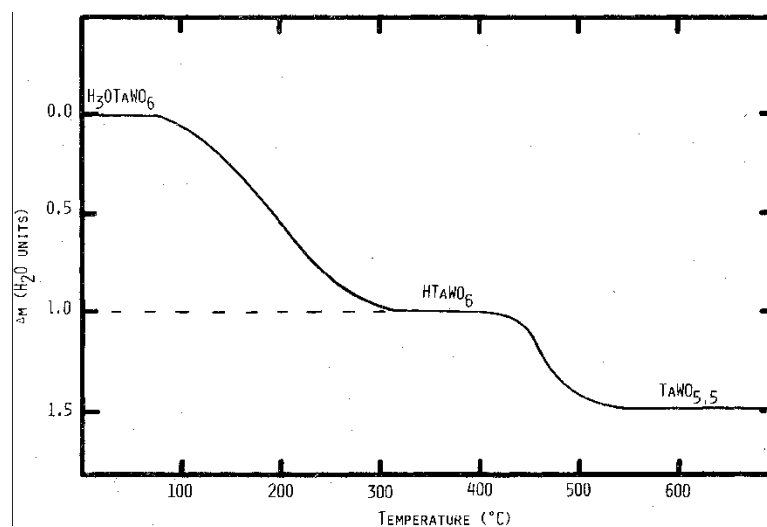


Figura 1.5: Análise termogravimétrica (TGA) para HTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O, reproduzido da Ref. [22].

de rede *c* varia com a hidratação, de 9,40 Å na fase anidra HTaWO<sub>6</sub> à 26,0 Å na fase HTaWO<sub>6</sub>.1,5H<sub>2</sub>O. Este comportamento é reversível e depende da umidade relativa, e está relacionada com o acúmulo de molécula de água no espaço entre as camadas [23].

Para o KTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O, foi observado um pico endotérmico em torno de 140 °C (reproduzido na Fig. 1.6 (acima)), com entalpia de 70 KJ/mol [24]. A análise termogravimétrica revelou que há uma variação de 3,2% do peso molecular correspondente a um mol de água [24].

### 1.3.3 Espectroscopia Raman

Nesta seção, realizamos uma pesquisa bibliográfica a respeito do espectro vibracional dos compostos com estrutura do pirocloro e trirutilo com a fórmula química AB'B''O<sub>6</sub> · xH<sub>2</sub>O.

Em 1990, Catti et.al. [25] estudaram os espectros Raman dos compostos hidratados HTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O e HTaTeO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O (reproduzidos através da Fig. 1.7), onde uma breve discussão foi feita comparando os espectros destes compostos com aquele do pirocloro Cd<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Neste trabalho foi sugerido que as bandas centradas em 180, 245, 325, 500 e 720 cm<sup>-1</sup> tem origem nas vibrações do octaedro TaO<sub>6</sub>. A banda em 500 cm<sup>-1</sup> é consideravelmente mais intensa para o composto contendo telúrio que para o composto contendo tungstênio.

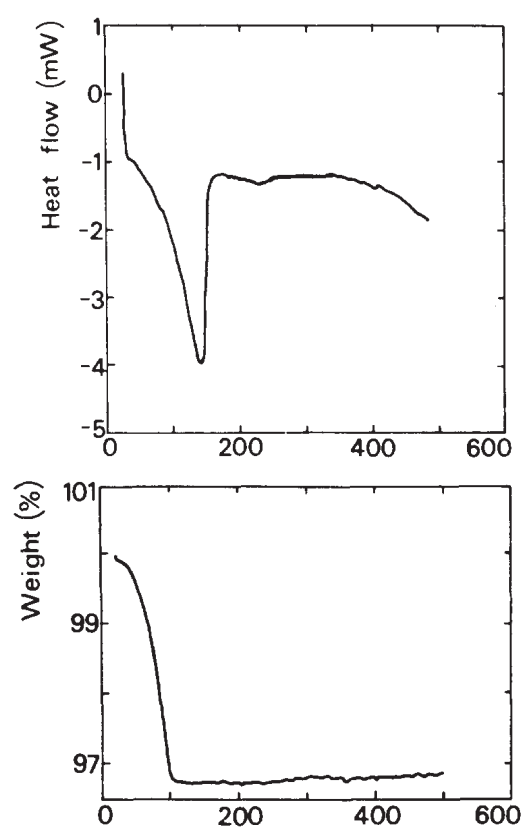


Figura 1.6: Curvas TGA (abaixo) e DSC (acima) de  $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , reproduzido da Ref. [24].

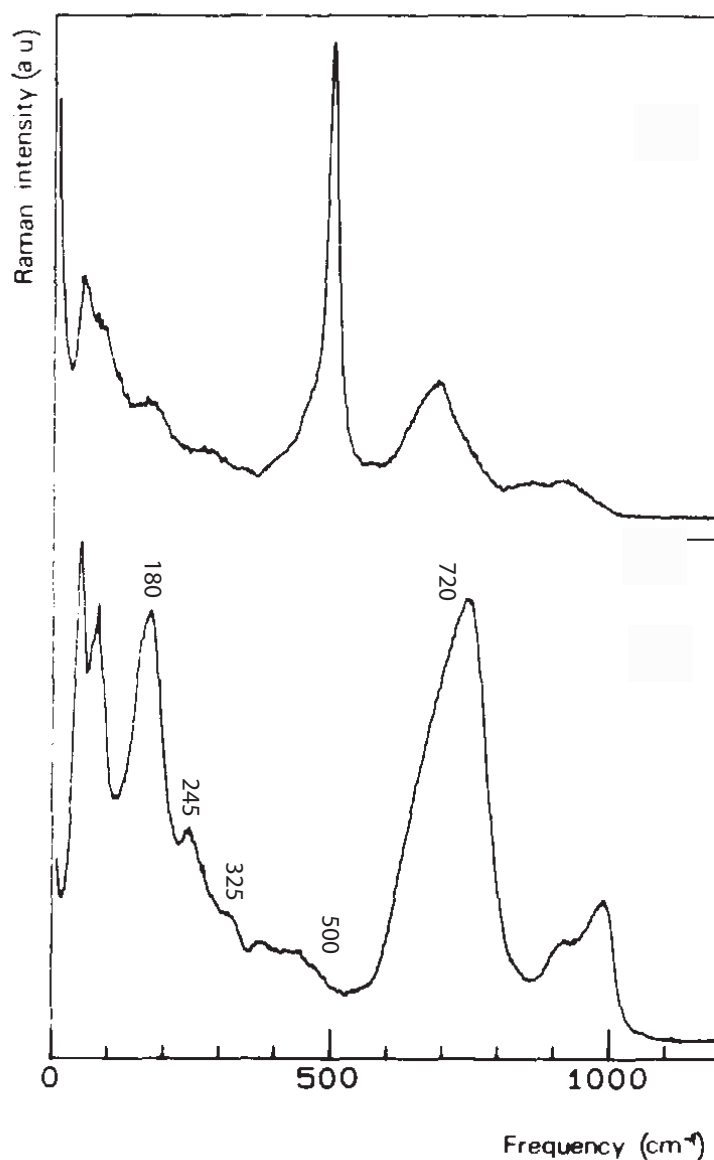


Figura 1.7: Espectros Raman dos composto: (abaixo) HTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O e (acima) HTaTeO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O, reproduzidos da Ref. [25].

Cazzanelli et.al.[26] estudaram os espectros Raman de vários compostos com a fórmula química ATaBO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O (A = H, K e B = Te, W) e DTaWO<sub>6</sub>.D<sub>2</sub>O, que estão reproduzidos através das Figs.1.8 - 1.12. Através destas, figuras foi observado a grande similaridade entre os espectros Raman dos compostos DTaWO<sub>6</sub>.D<sub>2</sub>O e KTaWO<sub>6</sub> hidratado e desidratado, com aqueles apresentados na Ref. [25]. Além disso, os compostos contendo telúrio hidratados ou desidratados possuem a banda centrada em torno de 500 cm<sup>-1</sup>, mais intensa que os compostos contendo tungstênio, como observado anteriormente (ver Ref. [25]). Os modos de vibração da água foram estudados com mais detalhes por estes auto-

res, como mostram os espectros Raman dos compostos HTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O (a), HTaTeO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O (b) e KTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O (c) na região do estiramento das ligações H-O de H<sub>2</sub>O reproduzidos através das Figuras 1.10 - 1.12. O efeito da substituição do hidrogênio (H) pelo deutério (D) pode ser observado pelo deslocamento para baixos números de onda do estiramento das ligações O - H e O - D, como mostra a Fig. 1.11.

Em 1992, Cazzanelli[27] estudou os espectros Raman do HTaWO<sub>6</sub> (reproduzidos através da Fig.1.13), em várias condições de medida, por exemplo, as Figs. 1.13(I) e (II), mostram os espectros Raman deste composto medidos após vários meses da síntese, com irradiação de comprimento de onda de 488 nm e com tempo de exposição variável entre 5 min e 1 h. Estes autores observaram que as bandas novas que surgiam no espectro Raman do HTaWO<sub>6</sub> são devido à decomposição deste nos compostos WO<sub>3</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Por outro lado, as Figs. 1.13(III) e (IV), mostram os espectros Raman deste composto medidos em várias condições térmicas. Foi observada uma mudança de cor da amostra quando irradiado com laser de comprimento de onda 488 nm e logo após foi medido o espectro Raman da região transformada (veja a Fig. 1.13(III)). Nenhuma mudança drástica foi observada neste caso. Com laser de comprimento de onda de 514,5 nm e com potência de 60 mW, para evitar transformações induzidas por fótons, foram medidos os espectros Raman do referido composto e uma transformação da fase pirocloro para trirrutilo foi observada mais claramente na Fig 1.13(IVd) na região de número de onda menor que 400 cm<sup>-1</sup>.

Em 1993, Catti et.al.[28] estudaram o espectro Raman do LiTaWO<sub>6</sub> e o efeito da concentração de água nos espectros Raman do composto HTaWO<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O, com  $x = 3/2$ ,  $1/2$  e 0. As figuras 1.14 - 1.16, reproduzem os espectros Raman obtidos por estes autores. Do ponto de vista do número de bandas observadas no espectro Raman do composto com  $x$  entre  $3/2$  e  $1/2$  (Fig. 1.14(a)) e aquele com  $x = 0$  (Fig. 1.14(b)), nenhuma diferença é observada. Estes espectros mais se assemelham àquele do composto LiTaWO<sub>6</sub>, enquanto que as figuras 1.14(c) - 1.14(e), se assemelham a aquelas publicados anteriormente por Catti et.al.[25] e Cazzanelli et.al.[27, 26]. A Fig. 1.15 mostra a modificação na região de 200 a 500 cm<sup>-1</sup> do espectro Raman, onde há um decréscimo da energia da banda centrada em

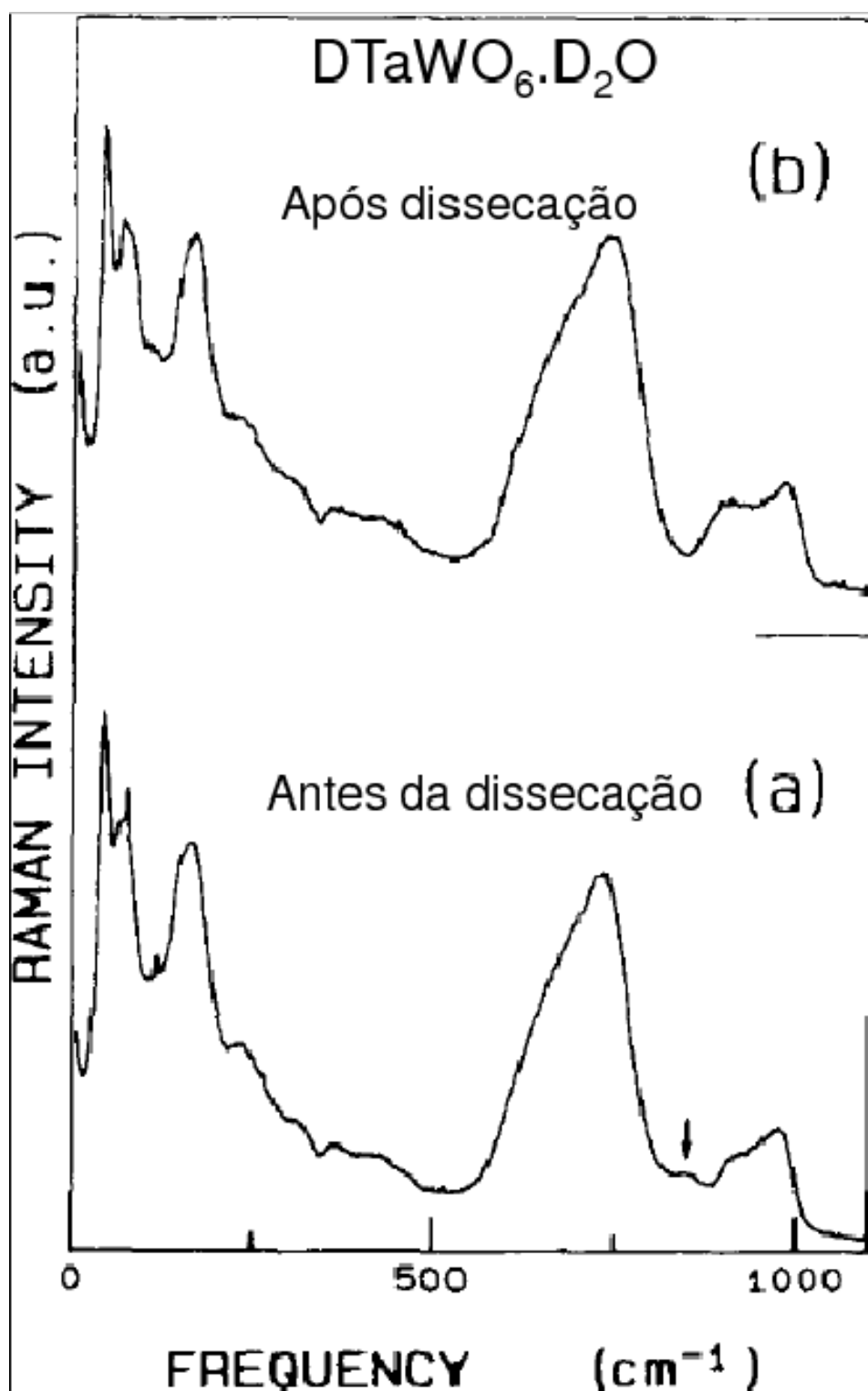


Figura 1.8: Espectros Raman dos compostos  $\text{DTaWO}_6 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (a) antes da dissecação e (b) após dissecação, reproduzidos da Ref. [26].

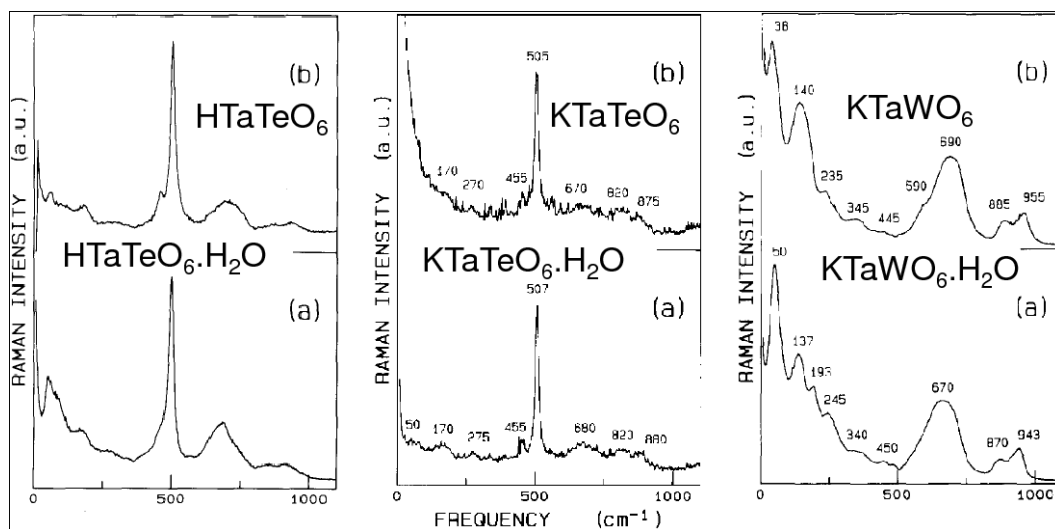


Figura 1.9: Espectros Raman do  $\text{HTaTeO}_6$  (esquerda),  $\text{KTaTeO}_6$  (centro) e  $\text{KTaWO}_6$  (direita) hidratados (a) e desidratados (b), reproduzidos da Ref. [26].

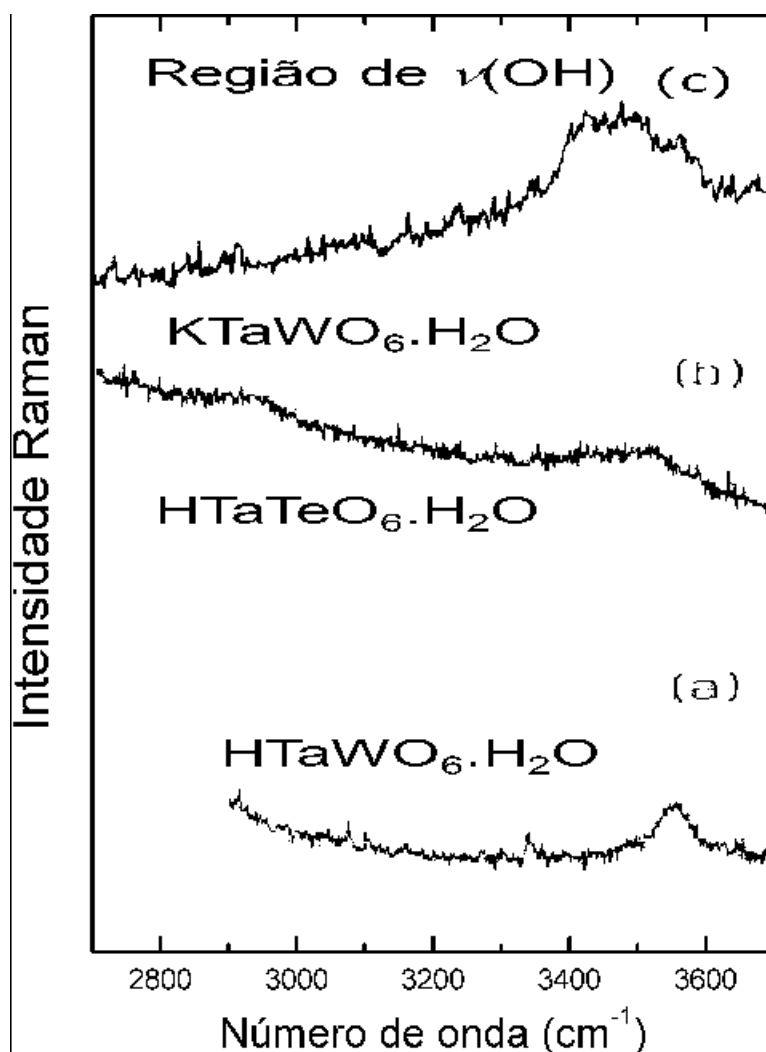


Figura 1.10: Espectros Raman dos compostos  $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a),  $\text{HTaTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (b) e  $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (c) na região do estiramento das ligações H-O em  $\text{H}_2\text{O}$ , reproduzidos da Ref. [26].



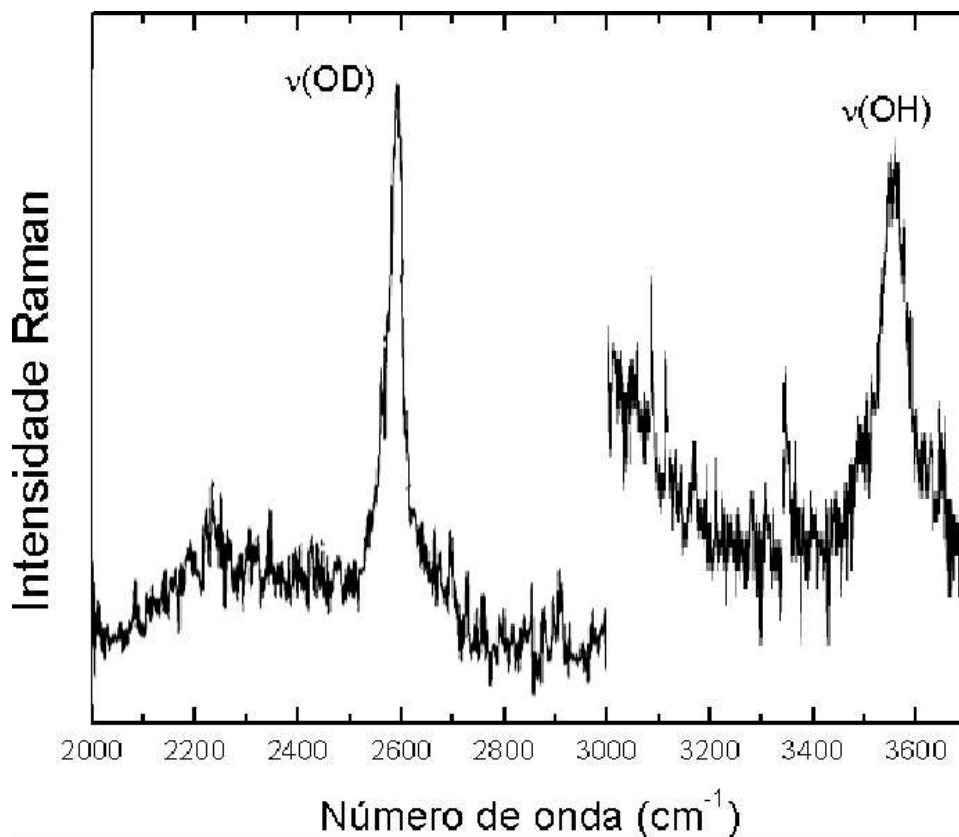


Figura 1.11: Espectros Raman dos compostos  $\text{DTaWO}_6 \cdot \text{D}_2\text{O}$  (à esquerda) e  $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (à direita) na região dos modos de estiramento das ligações O-H (O-D) em  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ), reproduzidos da Ref. [26].

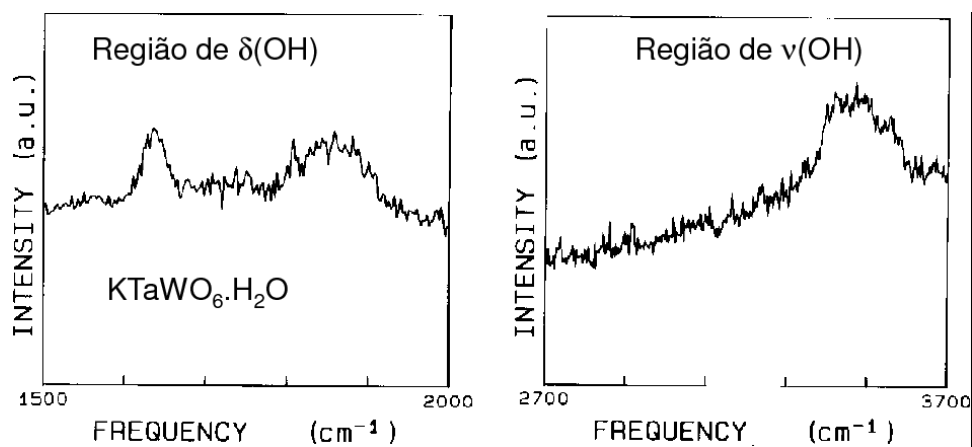


Figura 1.12: Espectros Raman do  $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nas regiões do estiramento da ligação O-H ( $\nu(\text{O-H})$ ) e da deformação do ângulo H-O-H ( $\delta(\text{O-H})$ ), reproduzidos da Ref. [26].

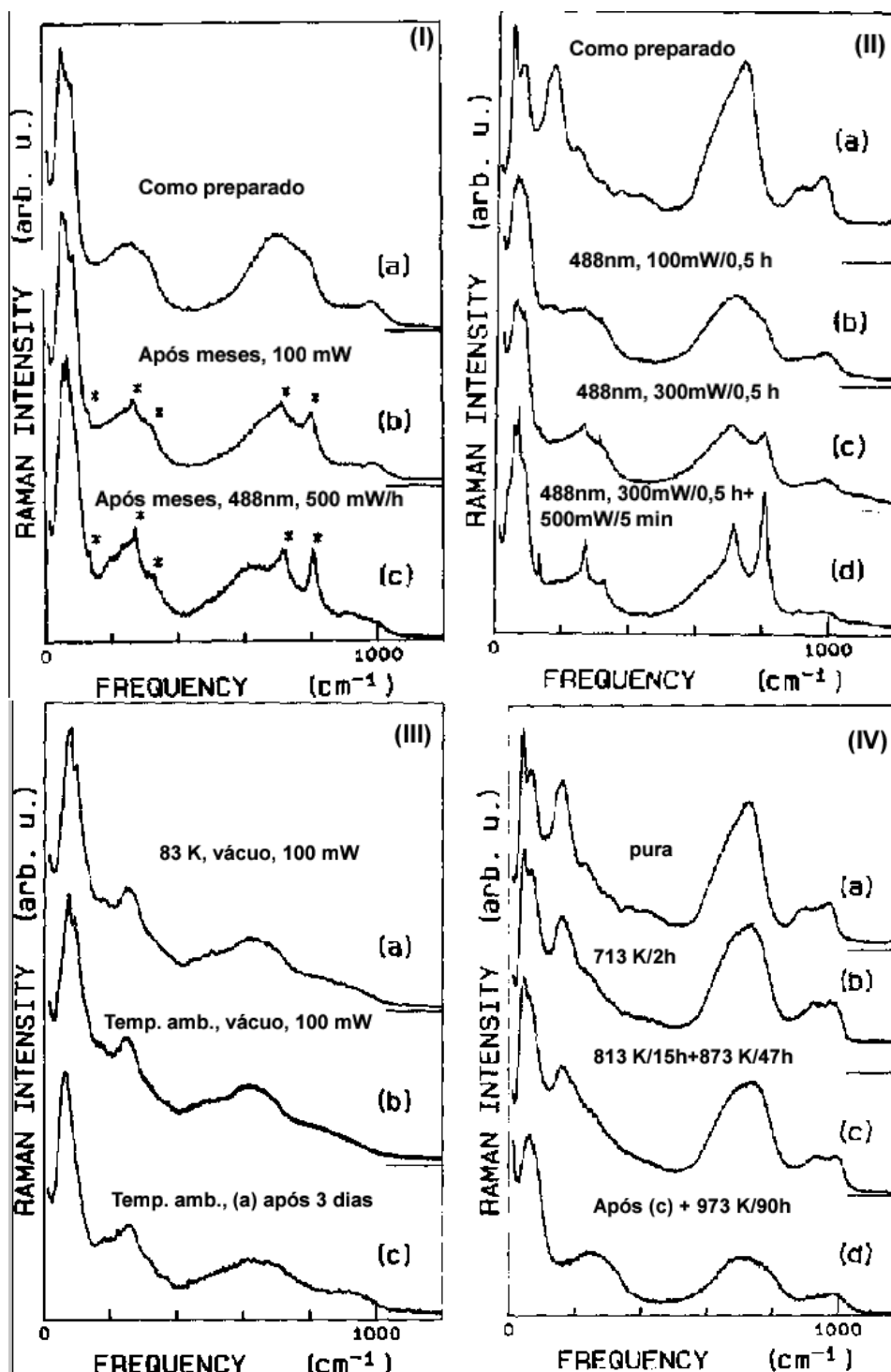


Figura 1.13: Espectros Raman do composto HTaWO<sub>6</sub>: (I) e (II) após irradiação com potência de laser variável, (III) e (IV) em diversos tratamentos térmicos, reproduzidos da Ref. [27].

torno de  $350\text{ cm}^{-1}$  próximo de colapsar com a banda em torno de  $310\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1.15(c)).

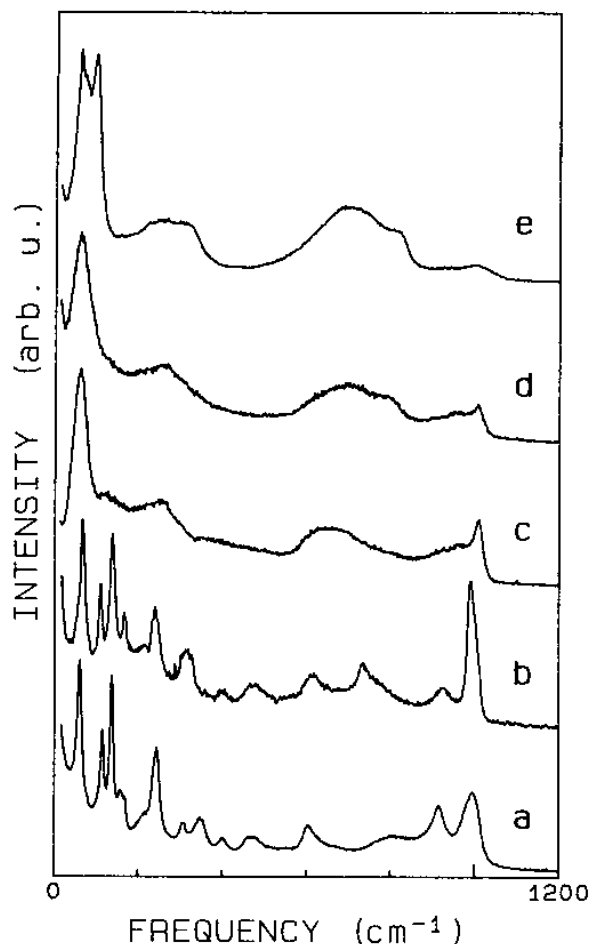


Figura 1.14: Espectros Raman de diferentes fases do  $\text{HTaWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , reproduzidos da Ref. [28]: (a) estado entre  $x = 3/2$  e  $x = 1/2$ , (b) pó aquecido por 65 h em  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , resultando na composição desidratada, (c) pó aquecido por 17 h em  $440\text{ }^\circ\text{C}$ , resultando no composto  $\text{TaWO}_{5,5}$ , (d) pó aquecido por 22 h em  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e (e) pó aquecido por 20 h em  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 1.3.4 Condutividade elétrica

Mari et.al.[11] estudaram as propriedades estruturais, térmicas e elétricas dos compostos  $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HTaWO}_6$ . Os resultados de difração de Raios-X obtidos por estes autores mostraram que a estrutura do  $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pertence ao sistema cúbico com parâmetro de rede  $a = 10,388\text{ \AA}$ . A Figura 1.17 reproduz os gráficos de Arrhenius para estes compostos, obtidos pelos autores supracitados. Um mínimo foi observado na medida de condutividade em  $130\text{ }^\circ\text{C}$  enquanto que é observado um crescimento quase linear em altas temperaturas, bem como uma descontinuidade em torno de  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Além disso foi

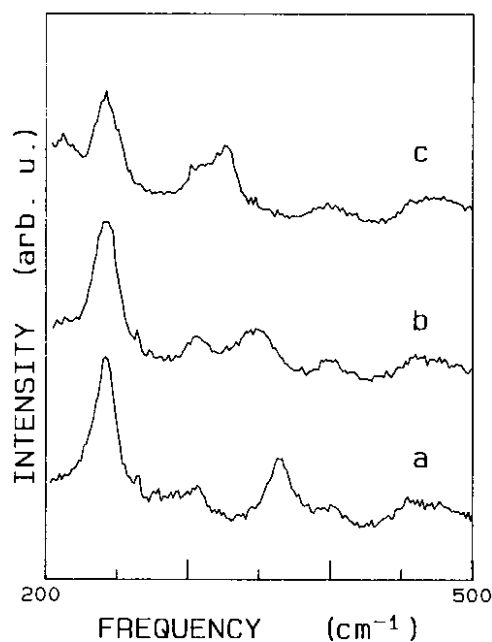


Figura 1.15: Espectros Raman na região de número de onda 200 - 500  $\text{cm}^{-1}$  do  $\text{HTaWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , reproduzidos da Ref. [28]: (a) estado próximo de  $x = 3/2$ , (b) estado entre  $x = 3/2$  e  $x = 1/2$ , como na Fig. 1.14(a), e (c) pó aquecido por 20 h em 220  $^\circ\text{C}$ , resultando na fase  $\text{HTaWO}_6$ .

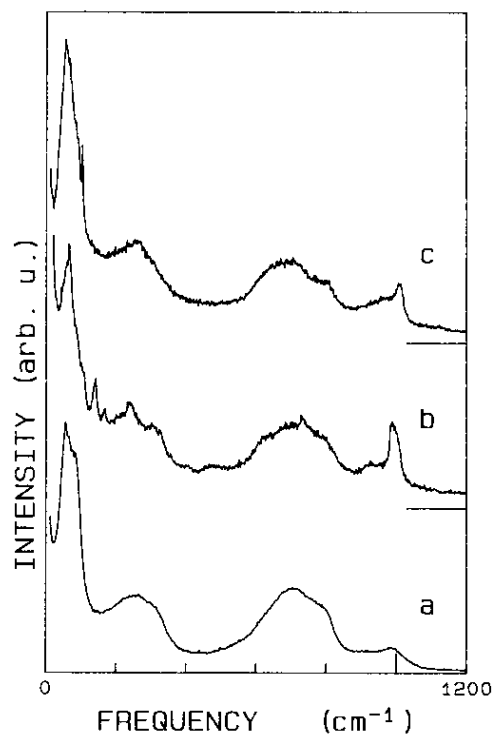


Figura 1.16: Espectros Raman da fase desordenada  $\beta$ , sob diferentes condições, reproduzidos da Ref. [28]: (a) pastilha de trirutilo, após tratamento térmico em torno de 150  $^\circ\text{C}$ , (b) pó de trirutilo aquecido por 67 h em 150  $^\circ\text{C}$ , (mistura com a fase ordenada  $\text{HTaWO}_6$ ) e (c) mesmo pó de trirutilo após aquecido por 20 h em 430  $^\circ\text{C}$ .

observado que o comportamento da condutividade é irreversível para temperaturas inferiores a 350 °C e para temperaturas superiores a esta, a condutividade cresce linearmente (região III). Este autores calcularam a energia de ativação do processo mostrado na região II, como sendo 0,23 eV, em bom acordo com aquele obtido pela técnica de Ressonância Magnética Nuclear (Nuclear Magnetic Resonance - NMR) (0,27 eV) [22]. Para temperaturas superiores a 400 °C, a condutividade foi atribuída à fase  $\text{TaWO}_{5,5}$  com energia de ativação de 0,25 eV. Estes autores atribuíram o comportamento decrescente da condutividade na região de temperatura  $< 130$  °C à perda de água. Este autores concluíram que apesar do aumento da condutividade do  $\text{HTaWO}_6$  com a temperatura, ainda permanece baixo para ser aplicável como célula de combustível, mas se o mecanismo de transporte se der por causa do  $\text{H}^+$ , este é um bom candidato para aplicações em sensores eletroquímicos de estado sólido.

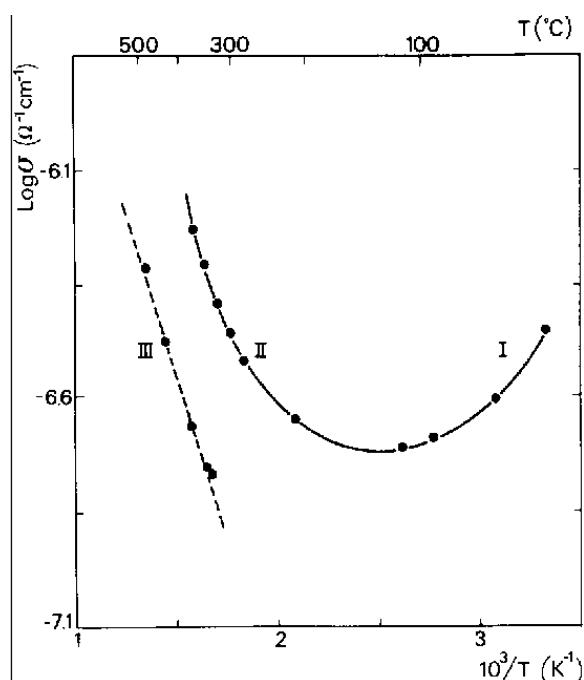


Figura 1.17: Gráficos de Arrhenius da condutividade para  $\text{HTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I e II) e  $\text{HTaWO}_6$  (III) reproduzida da Ref. [11].

Catti et.al.[28] estudaram as propriedades térmicas, estruturais, vibracionais e elétricas das fases do  $\text{HTaWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 3/2, 1/2, 0$ ). Os resultados de difração de Raios-X obtidos por este autores mostraram que a estrutura do  $\text{HTaWO}_6 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$  pertence ao sistema tetragonal com parâmetros de rede  $a = 4,710$  Å e  $c = 25,80$  Å. O gráfico de Arrhenius das

medidas de condutividade elétrica obtidos por estes autores estão reproduzidos na Fig. 1.18, medidos sem atmosfera e com atmosfera seca de argônio (para a fase HTaWO<sub>6</sub>). Os resultados são similares aos obtidos por Mari et.al.[11] para os compostos HTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O e HTaWO<sub>6</sub>. Em baixas temperaturas (<150 °C) a condutividade elétrica deve ser designada principalmente para o transporte de H<sup>+</sup> via as moléculas de água, provavelmente relacionados à umidade de contorno de grão. Isto explica a tendência do decréscimo da condutividade devido a desidratação. A energia de ativação calculada do processo de condutividade (Fig. 1.18-esquerda) para T > 150 °C, correspondente à fase do HTaWO<sub>6</sub> foi de 0,39 eV. No caso das medidas em atmosfera de argônio a energia de ativação calculada não foi diferente, resultando em 0,35 eV.

Similar aos exemplos supracitados, o gráfico de Arrhenius do KTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O exibe um mínimo em torno de 100 °C, como reproduzido pela Fig. 1.19 [24]. São observados também dois comportamentos distintos em energia de ativação, acima desta temperatura, com valores calculados de E<sub>a</sub><sup>II</sup> = 0,43 eV e E<sub>a</sub><sup>III</sup> = 0,64 eV. O comportamento incomum da condutividade observado abaixo de 100 °C para o KTaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O também foi designado ao processo de desidratação gradual do pirocloro.

Como nos casos anteriores a condutividade elétrica do HTaTeO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O mostra um mínimo em torno de 433 K (160 °C), mostrado na Fig. 1.20(a), reproduzida da Ref. [25]. Tal comportamento é reversível se a temperatura não ultrapassar o valor de 623 K (350 °C). A energia de ativação na região de 523 - 673 K (observe a reta na parte (a) do gráfico) foi determinada como sendo 0,39 eV. Para a fase HTaTeO<sub>6</sub>, dois comportamentos lineares foram observados (ver Fig. 1.20(b)) separados pela temperatura de 365 K. As energias de ativações calculadas abaixo e acima desta temperatura são 0,39 e 0,66 eV, respectivamente.

Para a explicação dos resultados das energias de ativação para compostos HTaWO<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O, há vários modelos de condução iônica disponíveis. A primeira hipótese dos pesquisadores foi o modelo de condução por saltos (do inglês hopping), que é baseado no problema do andarilho aleatório da mecânica estatística[29, 30, 31]. Neste modelo, estão implícitas as suposições de que as partículas saltam iguais distâncias com iguais

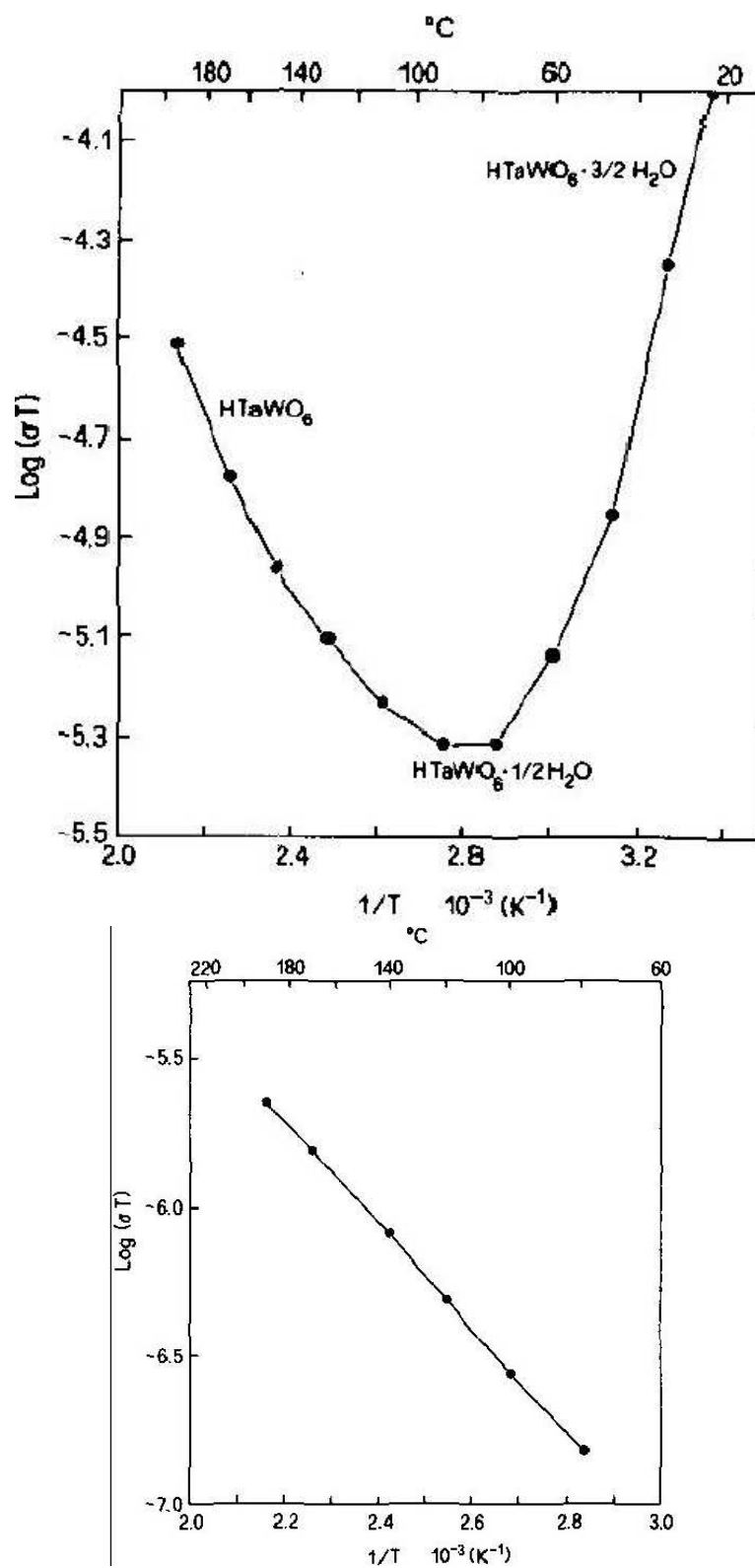


Figura 1.18: Gráficos de Arrhenius da condutividade para  $\text{HTaWO}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , medidos sem atmosfera (esquerda) e com atmosfera seca de argônio (direita) para a fase  $\text{HTaWO}_6$ , reproduzidos da Ref. [28].

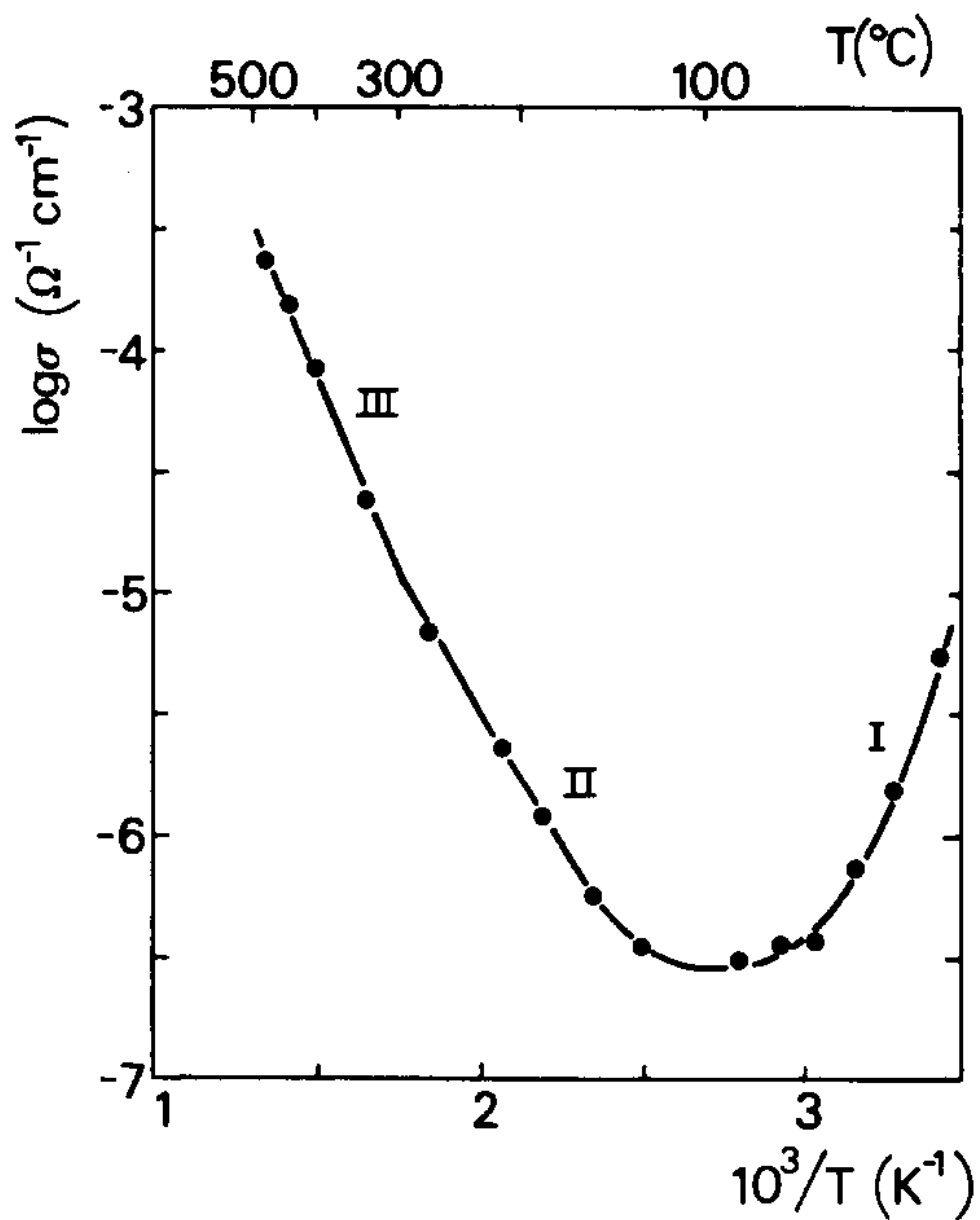


Figura 1.19: Condutividade como função da temperatura de  $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , reproduzido da Ref. [24].



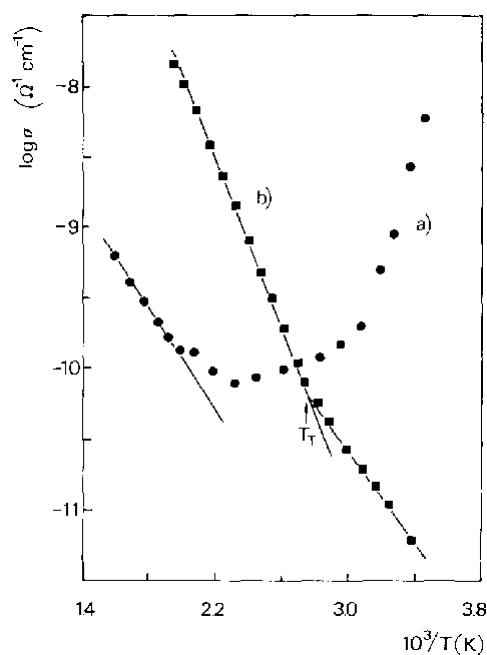


Figura 1.20: Gráficos de Arrhenius da condutividade para  $\text{HTaTeO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (a) e  $\text{HTaTeO}_6$  (b), reproduzidos da Ref. [25]).

intervalos de tempo fixos (andarilho aleatório discreto), possuem energia de ativação fixa e o processo é Markoviano, ou seja, partícula sem memória: a probabilidade de salto independe da história prévia da partícula. Os detalhes sobre o modelo de saltos está descrito no Apêndice A.

Porém o modelo de saltos não contempla todos os mecanismos existentes para um íon se movimentar entre poços de potencial. Outros processos em que isso ocorre são os efeitos intrínsecos tais como por tunelamento através da barreira, mecanismo misto (saltos e tunelamento) e mecanismo de Grotthus. O efeito extrínseco é a condutividade por águas superficiais localizadas no contorno de grãos no caso de materiais policristalinos[3]. O mecanismo de condução misto (saltos e tunelamento) é proposto por Butler et.al.[22] para condução iônica do composto  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  afim de explicar a baixa energia de ativação exibida por este composto, concordando parcialmente com os resultados de Mari et.al.[11], cuja hipótese proposta é a de mecanismo por tunelamento.

Já o mecanismo de Grotthus[3] é aquele em que um dado íon em um sítio de origem não salta para um sítio de destino sem antes saltar para um sítio intermediário, formando um íon cujo movimento de libração facilita a passagem para o sítio de destino. No caso do

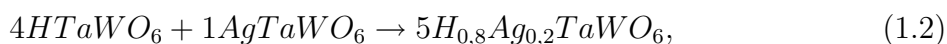
HTaWO<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O o átomo de hidrogênio do sítio 16d saltaria temporariamente para o sítio 8b formando o íon hidrônio com o fim de saltar para o outro sítio 16d desocupado. Tal hipótese é feita com base em estudos teóricos, teve a finalidade de se encontrar um caminho alternativo no mapa de potenciais em que a energia de ativação seria a menor possível a fim de explicar os valores das referências [11] e [22] (0,23 e 0,27 eV, respectivamente) para as amostras HTaWO<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O puras. A energia de ativação é extraída levando-se em conta a diferença de potencial entre os pontos de mínimo e de celda do potencial do tipo Born-Mayer de dois corpos[3]. Os valores obtidos foram de 0,60 eV em concordância com um valor previamente registrado na literatura (0,66 eV)[32]. Tal resultado é registrado para amostras anidras tais como HTaTeO<sub>6</sub>[25]. Por esta razão, os autores investigam a contribuição da água estrutural no mecanismo de condução. Partindo do pressuposto da existência de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> no sítio 8b, que é uma das hipóteses registradas na literatura, considerações teóricas foram feitas para um possível mecanismo de Grotthus envolvendo íons hidrônios na condução e difusão de íons H<sup>+</sup> na estrutura. Tal modelo é possível se existir uma condição: que a energia do sítio 8b seja menor que a energia de ativação entre dois sítios 16d. Mas a energia de ativação calculada entre o sítio da molécula de água e o sítio mais próximo de um íon ácido H<sup>+</sup> foi de 0,70 eV, bem maior que o valor de 0,22 eV para a amostra hidratada. Por outro lado, a distância entre esses dois sítios (1,252 Å) torna o tunelamento improvável. Além disso, a existência de íons hidrônios H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> nos sítios 8b não é confirmada na literatura[6, 22].

Afim de explicar a baixa energia de ativação para amostras hidratadas, os autores da referência[3] postulam a hipótese de que a condutividade do material é devido, majoritariamente, à condutividade de águas superficiais em contorno de grãos. Corrobora a isso, a alta energia de ativação de amostras anidras de HTaWO<sub>6</sub> e HTaTeO<sub>6</sub> registradas nas referências [32] e [25]. E para comprovar essa hipótese, os autores da referência [3] sugerem estudos de espectroscopia de impedância em amostras monocristalinas.

O mecanismo de condutividade de contorno de grãos é um efeito extrínseco, que ocorre em materiais policristalinos. Este efeito é decorrente do fato de sólidos óxidos ácidos como HTaWO<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O absorverem água com muita facilidade. Isto pode explicar a diferença de

energias de ativação de amostras hidratadas[3] com relação as anidras, de HTaWO<sub>6</sub> e HTaTeO<sub>6</sub> registradas na literatura[32, 25]. Além disso, em amostras de sólidos óxidos, a condutividade de contorno de grãos pode aumentar com aumento da área superficial dos microgrãos, ou seja, diminuindo o diâmetro médio dos mesmos. Outro meio de aumentar a condutividade de um condutor iônico é interferindo em sua estrutura cristalina por meio da dopagem substitucional. A dopagem substitucional pode ser de dois tipos diferentes: aquela feita com a substituição heterovalente [33] ou homovalente [34]. Em ambos os exemplos os materiais estudados possuem estrutura pirocloro e a dopagem substitucional foi feita para o átomo A (sítio 16c).

Nosso trabalho consistiu de um estudo semelhante ao da referência [34], onde as amostras HTaWO<sub>6</sub> pirocloro foram submetidas a dopagem substitucional homovalente com prata por meio de uma reação de troca iônica, ou seja, o próton do composto foi trocado por Ag<sup>+</sup> a fim de formar compostos do tipo H<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>TaWO<sub>6</sub>[35]. O mesmo procedimento foi usado para o composto LiTaWO<sub>6</sub> trirrutilo, usando como dopante o íon H<sup>+</sup>, para formar o composto H<sub>x</sub>Li<sub>1-x</sub>TaWO<sub>6</sub>. A razão molar H:Ag de cada uma das amostras foram de 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 e 1:4, cujo código das amostras são: HAg1:0,25, HAg1:0,5, HAg1:1, HAg1:2 e HAg1:4. Sabendo que a reação de troca iônica, para 4:1 por exemplo, ocorre da seguinte maneira



podemos ajustar o x, que é a taxa de concentração de prata para 0,2. Para os demais compostos, com nomes HAg1:0,5, HAg1:1, HAg1:2 e HAg1:4 os valores de x são 0,33, 0,50, 0,67 e 0,80, respectivamente. Para a amostra LiH1:5 cuja fórmula geral é H<sub>x</sub>Li<sub>1-x</sub>TaWO<sub>6</sub> temos x = 0,167 (1/6), resultando na fórmula Li<sub>0,833</sub>H<sub>0,167</sub>TaWO<sub>6</sub>. Os nomes das amostras e as respectivas taxas de dopagem estão mostrados na Tabela 1.3.

A presente revisão bibliográfica cobrem todos os aspectos dos compostos pirocloro e trirrutilo nas formas puras. Resta saber como é o comportamento destes materiais, principalmente o pirocloros, na forma dopada. Por essa razão, nos capítulos seguintes trataremos dos compostos pirocloro e trirrutilo nas formas dopadas. No capítulo 2 mos-

Tabela 1.3: Amostras  $A_{1-x}B_xTaWO_6.nH_2O$  usadas na caracterização.

Nome	Fórmula Geral	1-x	x	Observações
HAg1:0,25	$H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$	0,8	0,2	Sensível à luz (pirocloro)
HAg1:0,5	$H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$	0,67	0,33	Sensível à luz (pirocloro)
HAg1:1	$H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$	0,5	0,5	Sensível à luz (pirocloro)
HAg1:2	$H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$	0,33	0,67	Sensível à luz (pirocloro)
HAg1:4	$H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$	0,2	0,8	Sensível à luz (pirocloro)
K36	$KTaWO_6$	-	-	Precursor (pirocloro)
Li67	$LiTaWO_6$	-	-	Precursor (trirrutilo)
LiH1:5	$H_xLi_{1-x}TaWO_6$	0,167	0,833	Prod. de troca iôn. Li/H no Li67 (trirrutilo)

traremos os processos de síntese dos materiais e suas respectivas caracterizações estruturais usando difratogramas de Raios-X. Nos capítulos que se seguem, seguiremos a seguinte linha de investigação:

1. Transição de Fase. No Capítulo 3 estudaremos as possíveis transições de fase que podem ocorrer nas amostras dopadas  $A_{1-x}A'_xTaWO_6$  ( $A=Ag, H$ ) pirocloro usando as técnicas de análises térmicas (DSC e TG), e quais as influências da dopagem no processo. No Capítulo 5, há também o estudo Raman destas amostras nas temperaturas estudadas pelas análises térmicas.
2. Estrutura e modos vibracionais. Nos Capítulos 4 e 5 distinguiremos a estrutura das amostras trirrutilo  $A_{1-x}A'_xTaWO_6$  ( $A=H, Li$ ). No Capítulo 5 também estudaremos a influência da dopagem de prata nas frequências dos modos Raman das amostras pirocloro  $A_{1-x}A'_xTaWO_6$  ( $A=Ag, H$ );
3. Qual a influência da dopagem na transição de fase dos compostos pirocloro nas condições mostradas no temperatura Para qual das estruturas trirrutilo há a transição pirocloro-trirrutilo? E em quais condições? E como a dopagem influencia no processo? Estes aspectos serão tratados nos capítulo 3 e 5;
4. Condutividade Iônica. Qual a influência da dopagem na condutividade iônica do material pirocloro? E como isso ocorre? Este assunto será tratado usando a técnica de Espectroscopia de Impedância.

## 2 *Procedimento Experimental*

Neste Capítulo apresentamos alguns aspetos experimentais relacionados ao nosso trabalho. Descreveremos a preparação das amostras e os aparatos experimentais utilizados no estudo dos materiais com estrutura pirocloro e trirrutilo.

### 2.1 **Preparação das Amostras**

As amostras foram preparadas pelo grupo do Prof. Oswaldo Luís Alves do Instituto de Química da UNICAMP, no Laboratório de Química do Estado Sólido-LQES[35]. A preparação das amostras consistiu em formar os compostos por meio de reação de troca iônica a partir de um composto precursor, o  $\text{KTaWO}_6$ . Este por sua vez, foi preparado por meio da reação de estado sólido dos compostos  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{WO}_3$ . A reação para a formação do compostos precursor é a seguinte:



Já a reação de troca iônica do composto  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , apresentando estrutura trirrutilo foi obtido a partir de uma reação de troca iônica entre o  $\text{KTaWO}_6$  e uma solução de  $\text{HCl}$   $12 \text{ mol.L}^{-1}$ . Os detalhes do procedimento de síntese são descritos por M. C. de Santis[35]. O mesmo procedimento foi feito para o composto precursor  $\text{LiTaWO}_6$  com estrutura trirrutilo, mas o reagente utilizado foi o  $\text{HNO}_3$   $4 \text{ mol.L}^{-1}$  por 48 h, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  para formar o  $\text{HTaWO}_6$  trirrutilo.

Para formar as amostras  $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  pirocloro, um procedimento análogo foi feito para os compostos protonados só que desta vez, usando  $\text{AgNO}_3$  na reação de troca iônica, variando a razão molar H:Ag nas taxas 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 e 1:8.

As especificações técnicas dos reagentes utilizados tanto na preparação das fases precursoras quanto para reações de troca estão listados na Tabela 2.1 por M.C. de Santis[35].

Tabela 2.1: Características dos reagentes utilizados na síntese dos compostos[35].

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Óxido de tântalo	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Alfa	99
Óxido de tungstênio	WO <sub>3</sub>	Aldrich	99
Carbonato de Lítio	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Synth	99
Carbonato de Lítio	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vetec	99
Carbonato de Potássio	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cinética	99
Carbonato de Potássio	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Riedel	99
Nitrato de prata	AgNO <sub>3</sub>	Merck	99,8
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	Merck	65
Ácido clorídrico	HCl	Synth	36,5-38

## 2.2 Difração de raios-X

### 2.2.1 Amostras percursoras

Pela técnica de difração de raios-X, podemos constatar que todas as amostras HAg apresentaram a forma cristalina tipo pirocloro, com grupo espacial Fd3m(O<sub>h</sub><sup>7</sup>). Os difratogramas não se diferenciam significativamente do material precursor HTaWO<sub>6</sub> (Figura 2.1). Na Figura 2.2 é mostrado os difratogramas dos compostos KTaWO<sub>6</sub>, do HTaWO<sub>6</sub> e do AgTaWO<sub>6</sub>.

Como pode ser visto, são compostos com a mesma estrutura pirocloro, so se diferenciando nas intensidades dos picos. Isto se deve ao fato da troca de um íon de baixo fator de espalhamento por outro de um fator de espalhamento mais alto na posição A(16d) do pirocloro. Como os átomos nas posições estruturais 16c (Ta e W) e 16d, para o grupo espacial Fd3m, difratam em fases opostas para reflexões dos planos cuja a soma dos índices de Müller é ímpar. A presença do íon Ag<sup>+</sup> causa um aumento nas interações destrutivas entre essas reflexões, diminuindo o sinal para os planos cuja a soma dos índices é ímpar[35].

### 2.2.2 Amostras H<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>TaWO<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O pirocloro

Como conseqüência da possibilidade de manutenção total da estrutura e às demais características favoráveis o autor da Referência [35] prosseguiu com os estudos de reações de troca iônica com variação molar H<sup>+</sup>/Ag<sup>+</sup> nas taxas 1:8, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 e 4:1, apenas para esta estrutura. O resultado deste estudo são mostrados na seqüência de difratogramas de Raios-X mostrados na Figura 2.2.2, reproduzida da referência [35].

As posições dos picos nos difratogramas permanecem inalterados após a mudança do contra-íon, indicando que a estrutura pirocloro mantém-se com a troca iônica. Os picos

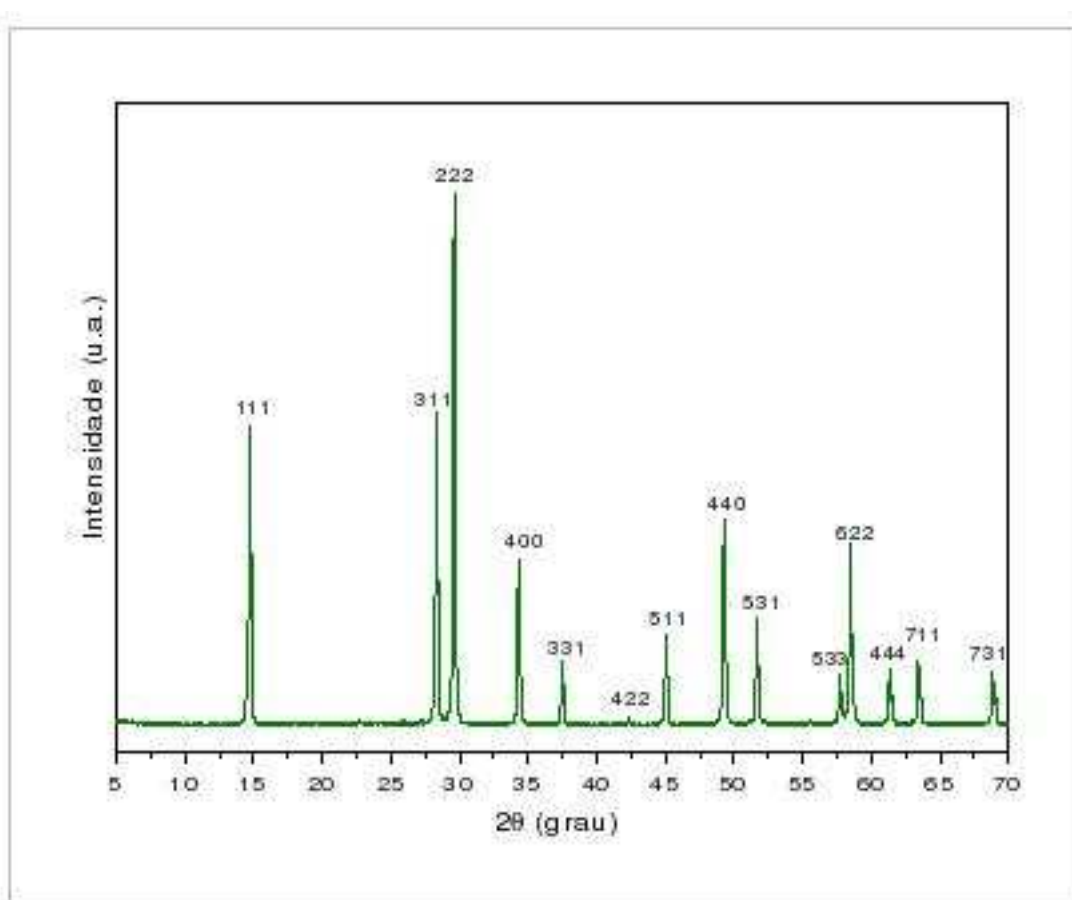


Figura 2.1: Difratoograma de Raios-X para a estrutura tipo pirocloro do composto  $\text{HTaWO}_6$ . Os números são os índices de Müller.

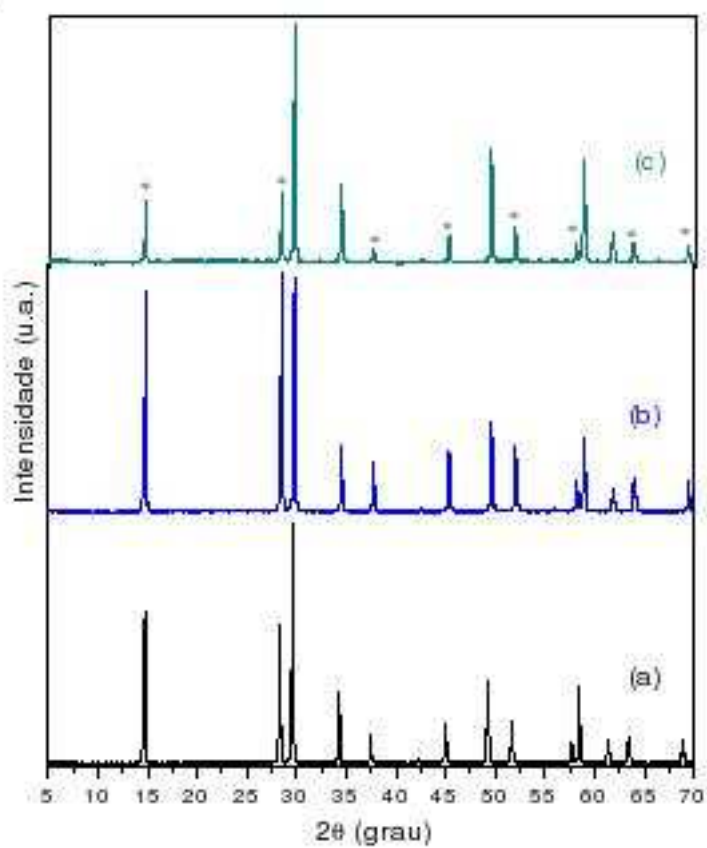


Figura 2.2: Difratoograma do (a)  $\text{KTaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , do (b) composto protonado  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e do composto contendo o  $\text{AgTaWO}_6$ .



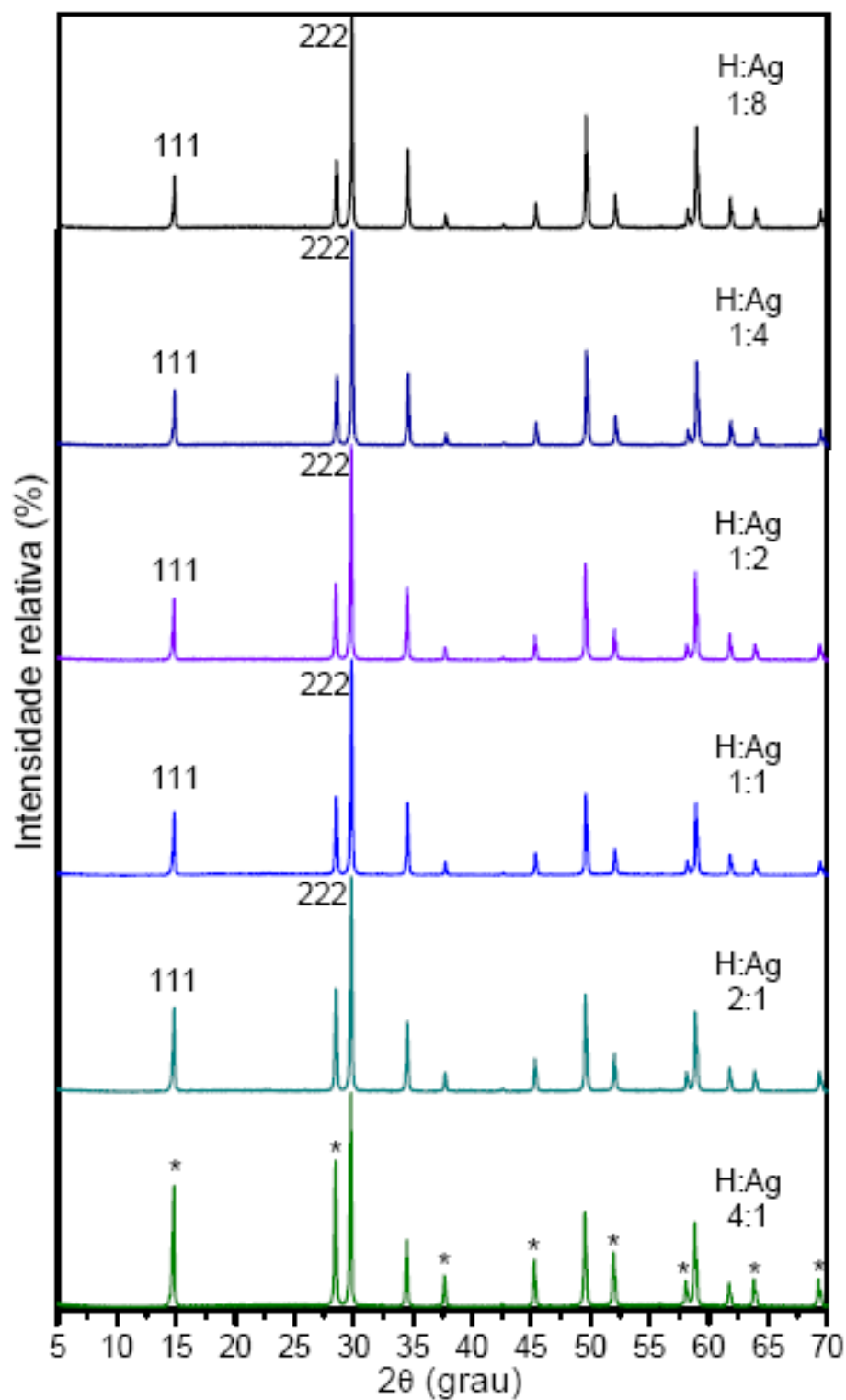


Figura 2.3: Difratogramas de Raios-X dos compostos nas diferentes taxas estequiométricas de acordo com a Referência [35].

de cada difratograma podem ser indexados às reflexões dos planos típicos de estrutura cristalina cúbica pirocloro, grupo espacial  $Fd\bar{3}m (O_h^7)$ .

Este resultado mostra, mais uma vez que a mudança do contra-íon não modifica o arranjo tridimensional, responsável pela coesão da estrutura. Todavia, ocorrem diminuições significativas nas intensidades relativas dos picos cuja a soma dos índices de Miller é um número ímpar (indicados com asterisco). Essa diminuição nas intensidades está associada à substituição dos átomos de  $H^+$  por  $Ag^+$  na posição 16d do pirocloro.

### 2.2.3 Amostras ATaWO<sub>6</sub> trirrutilo

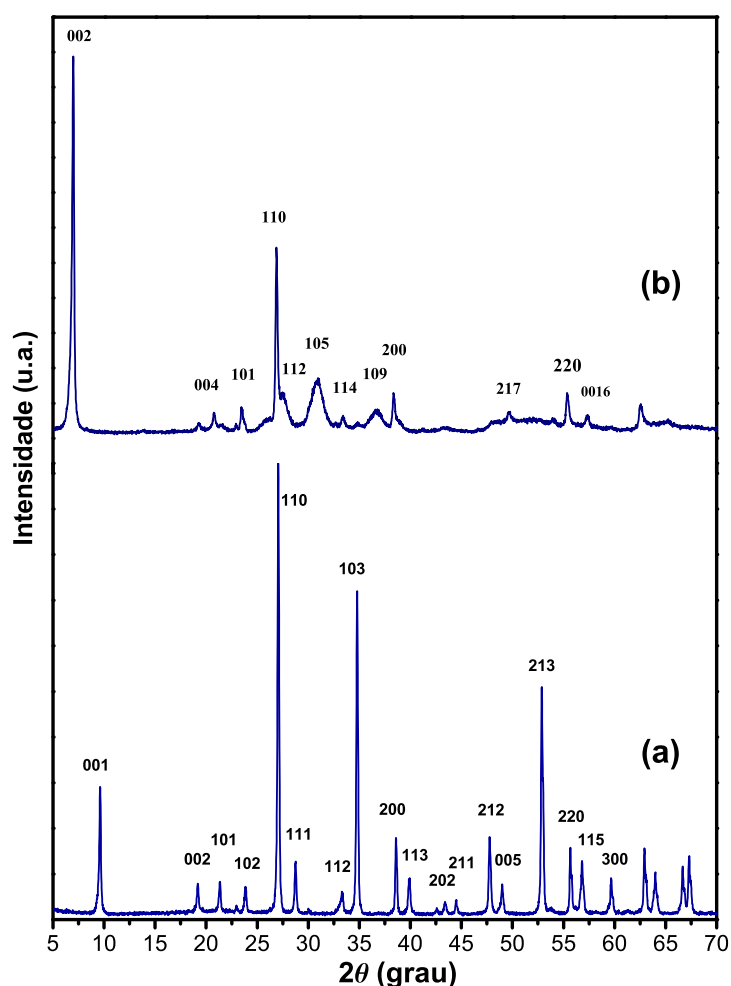


Figura 2.4: Difratogramas de Raios-X dos compostos na estrutura trirrutilo  $P\bar{4}2_1m (D_{2d}^3)$ : (a)  $LiTaWO_6$  (b)  $HTaWO_6 \cdot nH_2O$  [35].

Na Figura 2.2.3 são mostrados os difratogramas de Raios-X do precursors  $LiTaWO_6$  e  $HTaWO_6 \cdot nH_2O$  trirrutilo reproduzidos da Referência [35]. A troca iônica  $Li^+/H^+$  na es-

estrutura trirrutilo, provoca a expansão da célula unitária na direção de  $c$ , de 9,27 Å para 25,62 Å, como pode ser verificado pelo deslocamento do índice de Miller 001. Apesar do considerável deslocamento do pico 002 a posição do pico de difração 110 permanece inalterada. Para a maioria dos autores, esta é a principal evidência da manutenção da célula tetragonal após as reações de troca iônica [23, 36, 37].

A formação da supercélula é atribuída a translação de camadas interlamelares, perpendiculares ao eixo  $c$ , causada pela introdução de moléculas de água na estrutura [36, 23]. A troca iônica  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  no composto, também causa uma alteração da célula unitária de tetragonal primitiva para tetragonal de corpo centrado, quando este está em sua forma hidratada  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (com  $3/2 \leq n \leq 1/2$ ) [36].

A manutenção da estrutura tetragonal após a troca do  $\text{Li}^+/\text{H}^+$ , revela a alta mobilidade bidimensional do lítio precursor, confirmada por estudos do seu coeficiente de difusão [38].

## 2.3 Espectroscopia Raman

Todas as medidas Raman foram realizadas à temperatura ambiente usando o seguinte aparato experimental: um laser de argônio, um espectômetro triplo monocromador Jobin Yvon T64000 equipado com um microscópio usando uma objetiva de 180 mm de distância focal. A linha do laser foi de 488 nm cuja potência foi 300 mW sobre as amostras com estrutura pirocloro. Os experimentos foram realizados nas amostras  $\text{KTaWO}_6$  e  $\text{HTaWO}_6$  dopadas com prata com razões molares H/Ag da ordem de 1:0,25; 1:0,5; 1:2 e 1:4. As medidas Raman foram realizadas em cada uma das amostras de dopagens diferentes antes e após tratamentos térmicos nas temperaturas de 440, 550 e 700 °C durante os tempos de 2h, 15h e 90 min, respectivamente. Este experimento foi baseado de um estudo relatado na literatura, por Cazzanelli et. al. em que as amostras puras de  $\text{HTaWO}_6$  foram submetidas à tratamentos térmicos nas mesmas temperaturas [27].

## 2.4 Espectroscopia de Impedância

Os experimentos foram realizados no laboratório de medidas elétricas do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso. As medidas de impedância com dependência da temperatura foram feitas nas quatro amostras  $\text{H}_x\text{Ag}_{1-x}\text{TaWO}_6$  pirocloro. O método experimental consistiu em medir impedância das amostras dentro de uma faixa de frequência entre  $10^{-1}\text{Hz}$  a 1 MHz para cada temperatura, tanto no aquecimento quanto resfriamento. O intervalo de temperaturas foram entre 25 °C (27 °C) e 110 °C (105

ou 120 °C), dependendo da amostra. O procedimento de aquecimento e resfriamento foi realizado com o intuito de estudar a condutividade e as energias de ativação em ambos os processos.

O aparato experimental consistiu de um analisador de impedância Solartron Analytical modelo 1260, uma interface dielétrica Solartron Analytical 1296 e um forno comercial com porta-amostras. O diâmetro dos eletrodos foi de 10 mm para as amostras HAg1:1 e HAg1:0,5, mas foi de 3 mm de diâmetro para as demais amostras devido ao tamanho reduzido das mesmas. A espessura para cada uma das amostras foram de 0,6 mm para as amostras HAg1 : 0,5; HAg1 : 1; HAg1 : 4 e HAg1 : 0,25, e de 0,65 mm para HAg1:2. Como consequência, a relação espessura-área (área do eletrodo)  $l/A$  foi de  $0,076 \text{ cm}^{-1}$  para as amostras HAg1 : 1 e HAg1 : 0,5,  $0,92 \text{ cm}^{-1}$  para HAg1:2 e  $0,85 \text{ cm}^{-1}$  para as amostras HAg1 : 4 e HAg1 : 0,25. Esses valores são usados para a determinação das condutividades real e imaginária que são utilizados nas curvas log-log da condutividade (também chamadas de curvas bode). As condutividades (real e imaginária) são obtidas à partir dos dados experimentais de impedância real e imaginária por meio das seguintes expressões:

$$\sigma' = \frac{l}{A} \frac{Z'}{(Z')^2 + Z''^2} \quad (2.1)$$

e

$$\sigma'' = \frac{l}{A} \frac{Z''}{(Z')^2 + Z''^2}, \quad (2.2)$$

onde  $\sigma'$  é a condutividade real, e  $\sigma''$  é a condutividade imaginária. A condutividade complexa foi a grandeza usada para caracterizar as amostras pirocloro. Os resultados obtidos serão mostrados no Capítulo 6.

## 3 *Análises Térmicas*

Neste capítulo estudaremos as transformações estruturais das amostras  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$  usando as técnicas de análises térmicas Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura.

### 3.1 Termogravimetria

A termogravimetria ou análise termogravimétrica é a técnica usada no estudo da variação de massa da amostra resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura. Essas curvas apresentam informações sobre a estabilidade térmica e composição original do material de um composto intermediário.

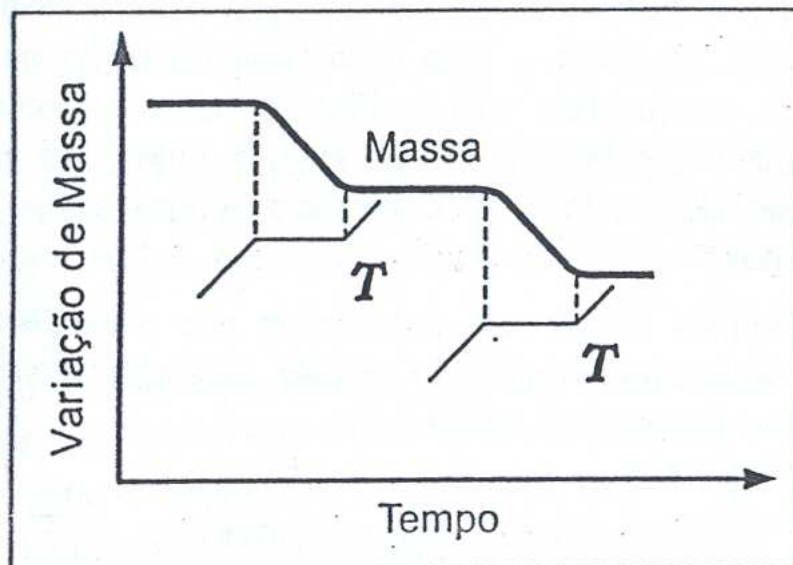


Figura 3.1: Exemplo de Termogravimetria Semi-isotérmica.

Há três tipos de termogravimetria: a *isotérmica*, em que a temperatura é mantida

fixa enquanto a massa varia com o tempo, a *semi-isotérmica* onde há mais de um ciclo isotérmico em que a massa varia com o tempo e a *dinâmica*, onde a temperatura varia numa velocidade linear. Nas Figuras 3.1 e 3.2 são mostrados os gráficos de dois tipos de termogravimetria.

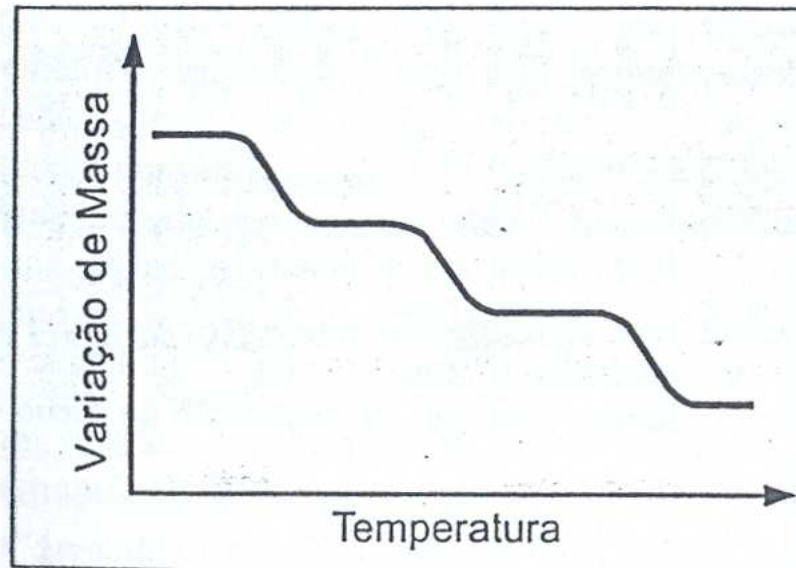


Figura 3.2: Exemplo de Termogravimetria Dinâmica.

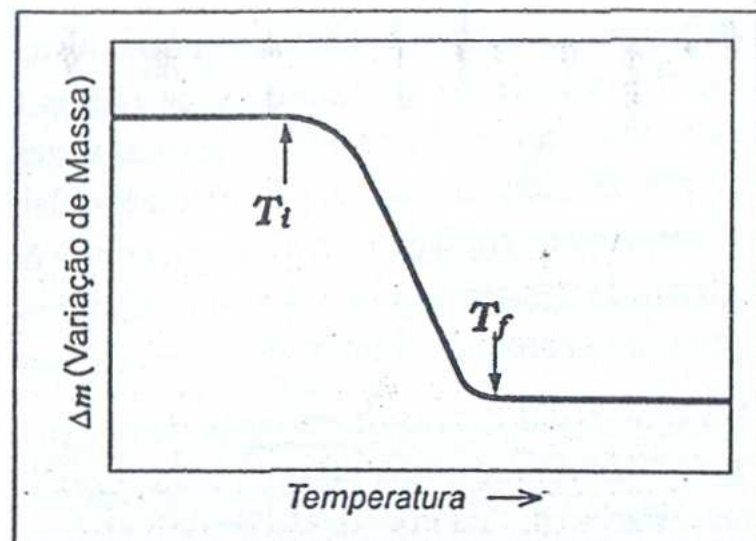


Figura 3.3: Exemplo de Curva Termogravimétrica característica de um único estágio.

A Figura 3.3 apresenta uma curva TG de um único estágio. A perda de massa é caracterizada por duas temperaturas; a  $T_i$  e  $T_f$  que são as temperaturas inicial e final

de decomposição. A temperatura inicial de decomposição é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge a magnitude que a termobalança pode detectar. A temperatura final é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge seu valor máximo de degradação, correspondendo ao término da reação. A diferença entre essas duas temperaturas ( $T_f - T_i$ ) é chamada de intervalo da reação. Quanto menor for este intervalo, mais estável é o material à decomposição térmica.

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades durante o processo térmico o mais próximo possível de suas características iniciais. Assim, por exemplo, se o composto que estamos estudando, o  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$  dopado com prata tiver a mesma porcentagem de perda de massa equivalente à perda de íons de prata, então teremos um material de mesma estabilidade térmica que o composto puro.

## 3.2 Calorimetria Diferencial por Varredura - DSC

O princípio básico de funcionamento da calorimetria diferencial de varredura (do inglês “Differential Scanning Calorimetry” - DSC) é medir a diferença de fluxo de calor transferido pelo forno entre a amostra que se pretende estudar e a amostra referência por meio da varredura controlada de temperatura da amostra. O objetivo da técnica é que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas uma em relação a outra. A técnica consiste em medir calor transferido entre a amostra e referência proporcional a diferença de temperatura entre eles. Assim, uma variação brusca na diferença de temperatura entre a amostra e a referência indicará uma transformação térmica ou transição de fase[39].

A técnica de DSC fornece informações quantitativas e qualitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (emissão de calor) ou mudanças da capacidade calorífica. A medida de DSC de uma amostra pode proporcionar informações sobre caracterização de transformações como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, ponto de ebulição, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, cinética de reação e etc.

Uma curva típica de DSC é apresentada na figura 3.4. Pela figura abaixo, o pico

apresentado no sentido vertical crescente indica um aumento da entalpia, correspondendo a um evento endotérmico, enquanto a outra curva de sentido oposto, um pico exotérmico. A mudança da linha de base significa uma mudança de fase, especialmente, a transição vítrea do material ( $T_g$ ).

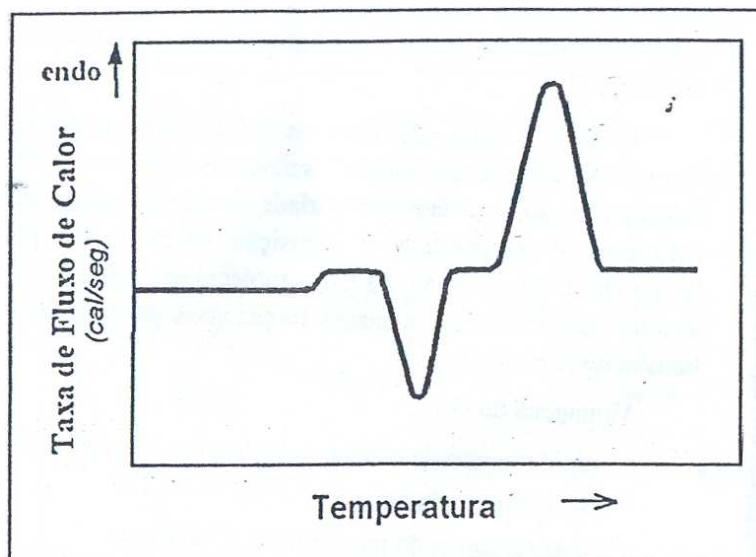


Figura 3.4: Curva típica de DSC mostrando picos endotérmico e exotérmico, tirado a referência [40].

Na curva DSC a área do pico é diretamente proporcional à variação de entalpia, descrita pela seguinte equação,

$$Area = \Delta H_m / K, \quad (3.1)$$

onde K é independente da temperatura.

### 3.3 Resultados

Os resultados do estudo de termogravimetria foram obtidos no laboratório de caracterização de cristais do Departamento de Física da UFC. As amostras estudadas foram todas as  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$  pirocloro com taxas de concentração (x) de 0,80, 0,67, 0,50 e 0,2. O equipamento usado foi Netzsch STA 409 PC/PG. A faixa de temperatura de operação foi de 25 a 570°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Cada uma das amostras foi moída e colocada em cadinho de alumínio com massas em torno de 5 mg em média.



As massas das amostras com taxas de concentração 0,80, 0,67, 0,50 e 0,2 foram de 6,34, 5,65, 6,07 e 4,67 mg, respectivamente. Os resultados da termogravimetria para a amostra com taxa de concentração 0,5, comparados com a do material  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  puro obtidos da referência[35], são mostrados na Figura 3.5. Devido a efeitos espúrios muito graves, tais como aumento de massa, não mostramos os resultados da termogravimetria para as demais amostras.

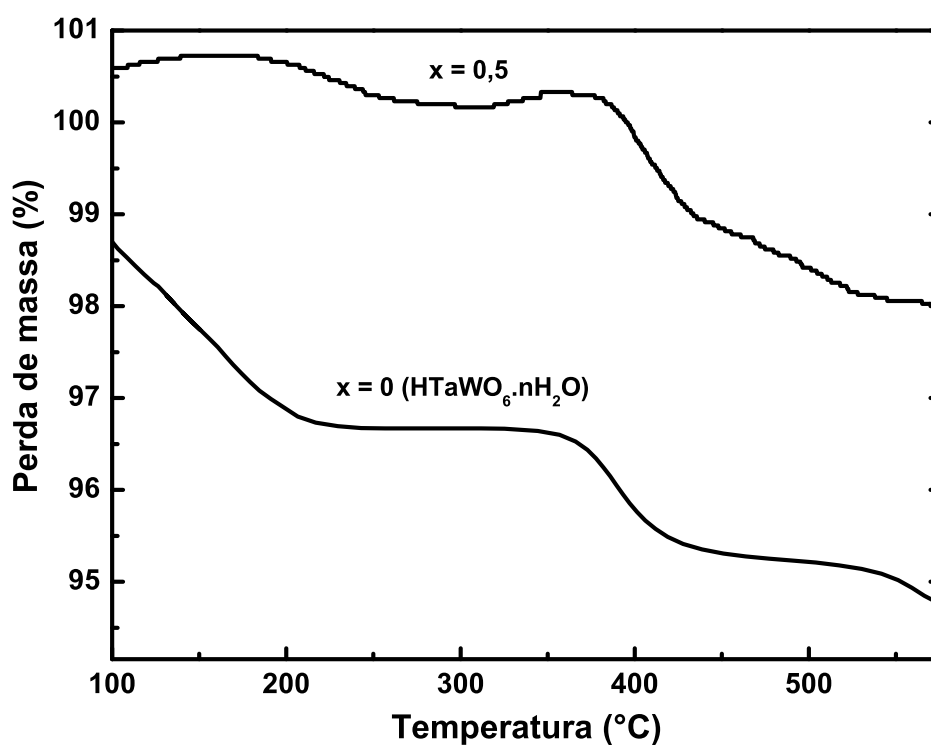


Figura 3.5: Gráficos de termogravimetria para a amostra  $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com  $x=0,5$  e para amostra pura  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [35].

Desconsiderando efeitos espúrios podemos constatar que a amostra dopada com prata tem perda de massa em torno de 2%, que é um resultado bem inferior comparado com a amostra pura, que é mais de 5% da massa total à temperatura de 570 °C. A curva é aproximadamente igual à da amostra pura, indicando que todos os processos de perda de massa estão presentes, mas de maneira mais suave que a curva termogravimétrica do composto puro. Fazendo os cálculos das porcentagens de massa para os átomos do composto  $H_{0.5}Ag_{0.5}TaWO_6 \cdot H_2O$ , temos para o número total de H, Ag, O, Ta e W as porcentagens de 0,47, 10,11, 21,0, 33,93 e 34,48%, respectivamente. A perda de massa para a formação do composto  $TaWO_{5.5}$  seria de 13,2% com a eliminação dos elementos abaixo



Portanto, a perda de massa devido a átomos de prata está descartada. Em suma, podemos dizer que as reações que ocorrem na amostra com  $x = 0,50$  não a degradam totalmente e o composto resultante é o  $AgTaWO_6$  com vacâncias, ao invés da estrutura tungstênio bronze  $TaWO_{5.5}$ .

A Figura 3.6 mostra os resultados de medidas de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) para as quatro amostras estudadas ( $x = 0,80, 0,67, 0,50$  e  $0,20$ ) no intervalo de temperatura de 35 a 570 °C. As curvas de DSC para as quatro amostras mostram uma anomalia do desvio da linha de base causada pela diferença de capacidade calorífica entre a amostra e o cadinho de referência.

A primeira transição de fase que ocorre nas amostras com concentração  $x=0,50$  e  $0,2$  em torno de 80 °C é a de perda de água de contorno de grãos. Ela é observada na curva DSC por meio da mudança de linha de base que termina em temperatura próxima de 100 °C. Não é observado a mesma transição para as amostras com  $x = 0,80$  e  $0,67$ . Isto pode ser evidência de que estas últimas são menos higroscópicas que as primeiras.

A próxima transformação endotérmica é caracterizada pela mudança na linha de base é aquela próxima de 300 °C. Na amostra com taxa de concentração 0,5 apresenta esse comportamento à partir de 320 °C. A partir daí, como observado nos espectros Raman para a

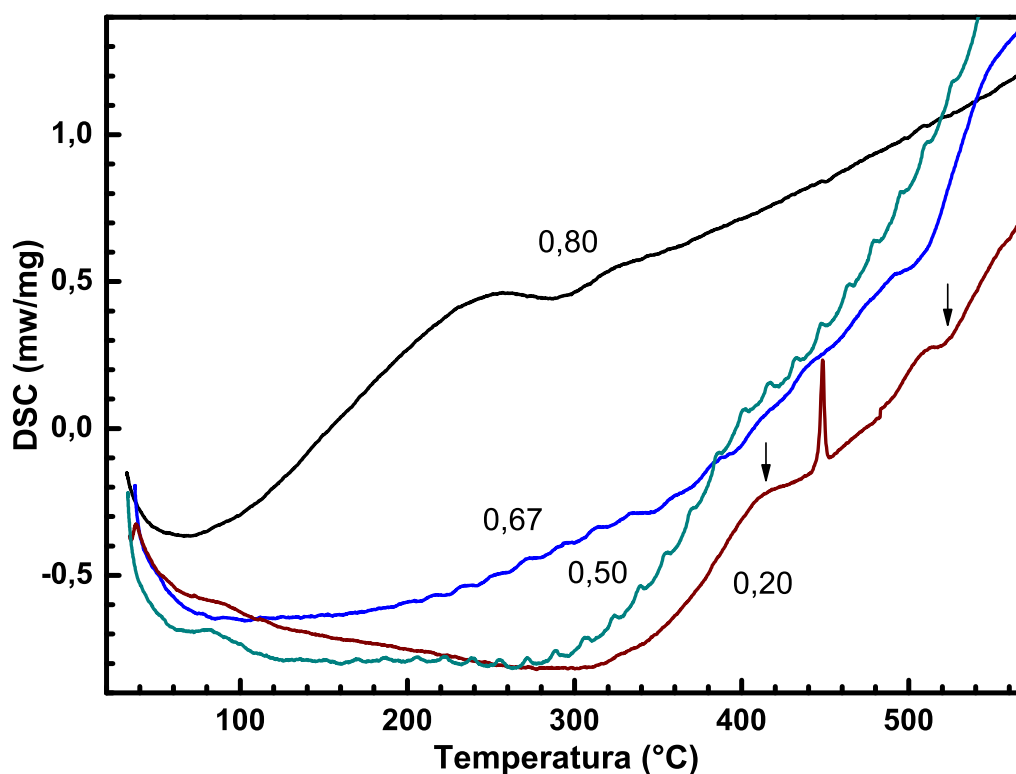


Figura 3.6: . Curvas de Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) para as amostras 0,80, 0,67, 0,50 e 0,20. As setas indicam importantes temperaturas de transição de fase.

amostra, há uma transição conformacional da estrutura pirocloro que termina em 420°C. O pico entre 440 e 460°C é uma transformação endotérmica, que estruturalmente corresponde a transição pirocloro-trirrutilo. A partir de 460°C observamos uma tendência a cristalização na estrutura trirrutilo, que acaba por tender a amorfizar depois do ombro em 520°C.

Na amostra com  $x = 0,20$  observamos uma mudança de fase contínua iniciando à partir de 295°C. À princípio poderíamos afirmar que a mesma transição de fase conformacional ocorre na amostra com  $x = 0,20$ , olhando a linha de base do DSC da mesma, entre as temperaturas de 440 e 460°C. No entanto, na mesma faixa de temperatura em que observamos o pico endotérmico para a amostra com  $x = 0,50$  não observamos nada semelhante na amostra com  $x = 0,20$ . Além disso, a mudança na linha de base não parece clara, o que sugere que esta amostra permanece na estrutura pirocloro, conforme

observamos no espectro Raman após DSC da Figura 5.11.

A amostra com  $x = 0,80$  mostra uma mudança da linha de base a partir de  $100^{\circ}\text{C}$  finalizando em  $460^{\circ}\text{C}$ . Esta mudança corresponde a uma transformação conformacional da estrutura trirrutilo observado no espectro Raman. Como não há nenhuma mudança brusca na curva termogravimétrica após  $460^{\circ}\text{C}$ , podemos concluir que a amostra não se transforma para a fase trirrutilo de forma completa, o que é observado nos espectros Raman para esta amostra visto na seção 5.5.

A amostra com  $x = 0,67$  não apresenta transformação clara de transição de fase até a temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ . Daí em diante, há uma sucessão de mudanças de linha de base, onde finalmente a amostra se transforma na fase trirrutilo polimorfo.

As amostras que são mais resistentes a transformação pirocloro-trirrutilo são as de  $x = 0,80$  e  $0,20$ . Conforme observamos na seção 5.5, não houve mudança para a fase  $\text{TaWO}_{5,5}$ .

As amostras com estrutura pirocloro se hidratam ao ar, à temperatura ambiente, levando ao composto  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . De acordo com o termograma do composto (Figura 3.5(a)) a perda de água de hidratação ocorre no intervalo entre  $30$  e  $230^{\circ}\text{C}$ . Outras duas perdas de massa ocorrem nos intervalos de  $340$  a  $460^{\circ}\text{C}$  e de  $520$  a  $600^{\circ}\text{C}$ .

## 4 Teoria de Grupos

Como vimos no **Capítulo 1** os compostos pertencentes à família dos pirocloros cristalizam em apenas um grupo espacial ( $Fd\bar{3}m$ ) enquanto que há três possibilidades de grupos espaciais para os compostos pertencentes à família dos trirutilos ( $P4_2/mnm$ ,  $P\bar{4}2_1m$  e  $Cmmm$ ). Como um dos objetivos deste trabalho é o estudo do espectro vibracional dos compostos pertencentes às famílias dos pirocloros e trirutilos, é importante fazermos um estudo de teoria de grupos de cada uma das estruturas supracitadas. Por isso, neste Capítulo calcularemos o número de modos vibracionais no centro da primeira zona de Brillouin ( $\Gamma = 0$ ) em termos das representações irredutíveis dos grupos pontuais usando o método de análise do grupo fator proposto por Rousseau et.al. [41] para cada estrutura. Os resultados são mostrados através das **Tabelas 4.1,4.2**, onde as duas primeiras colunas correspondem às espécies de átomos e suas respectivas ocupações de sítios (na notação de Wyckoff) na cela unitária assim como suas respectivas simetrias. A terceira coluna mostra a distribuição dos graus de liberdade em termos das representações irredutíveis dos grupos fatores. Para cada grupo espacial, são fornecidos separadamente as distribuições dos modos vibracionais que são ativos nas espectroscopias infravermelho ( $\Gamma_{iv}$ ) e Raman ( $\Gamma_R$ ) assim como os modos acústicos ( $\Gamma_{ac}$ ) e silenciosos ( $\Gamma_S$ ).

Como sabemos, as espectroscopias Raman e infravermelho fornecem o espectro de fônons óticos dos cristais. Contudo, estas técnicas são geralmente complementares, e no caso das estruturas polares alguns fônons poderiam ser observados por ambos os métodos. No entanto, elas podem fornecer individualmente os mesmos modos dos fônons. É importante notar que os grupos espaciais  $Fd\bar{3}m$ ,  $P4_2/mnm$  e  $Cmmm$  são centrossimétricos e, portanto, não polares enquanto que o grupo espacial  $P\bar{4}2_1m$  é um grupo espacial não centrossimétrico e, portanto, polar. Na presença de um centro de inversão, o princípio

de exclusão mútua exige os modos vibracionais ativos Raman não sejam infravermelho ativos, e vice versa. Devido a isto só as representações irredutíveis pares com relação ao centro de inversão (g, gerade) podem ser Raman ativas e as ímpares (u, ungerade) ativas no infravermelho.

Para ilustrar, tomaremos como exemplo o grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  ( $Z = 8$ ) dos pirocloros  $AB'B''O_6$ , onde a distribuição de seus 54 graus de liberdade em termos das representações irredutíveis do grupo fator  $O_h$  é dada por  $A_{1g} \oplus 2A_{2u} \oplus E_g \oplus 2E_u \oplus 2F_{1g} \oplus 6F_{1u} \oplus 4F_{2g} \oplus 3F_{2u}$  (Veja **Tabela 4.1**). Deste total, os modos  $A_{1g} \oplus E_g \oplus 4F_{2g}$  são Raman ativos enquanto que dos 6 modos que transformam como as translações da rede ( $F_{1u}$ ), cinco são ativos na espectroscopia no infravermelho ( $5F_{1u}$ ) e um corresponde aos modos acústicos triplamente degenerados. Por outro lado, os modos restantes  $2A_{2u} \oplus 2E_u \oplus 2F_{1g} \oplus 3F_{2u}$ , são inativos na espectroscopia vibracional, sendo referidos como modos silenciosos.

Tabela 4.1: Análise de teoria do grupo fator  $O_h$  dos pirocloros  $AB'B''O_6$ .

Íons	Sítios de Wickoff/Simetria	Distribuição dos modos
A	8b/ $T_d$	$F_{1u} \oplus F_{2g}$
B'/B''	16c/ $D_{3d}$	$A_{2u} \oplus E_u \oplus 2F_{1u} \oplus F_{2u}$
O	48f/ $C_{2v}^d$	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u \oplus 2F_{1g} \oplus 3F_{1u} \oplus 3F_{2g} \oplus 2F_{2u}$
$\Gamma_T = A_{1g} \oplus 2A_{2u} \oplus E_g \oplus 2E_u \oplus 2F_{1g} \oplus 6F_{1u} \oplus 4F_{2g} \oplus 3F_{2u}$		
$\Gamma_R = A_{1g} \oplus E_g \oplus 4F_{2g}$		$\Gamma_{IR} = 5F_{1u}$
$\Gamma_s = 2A_{2u} \oplus 2E_u \oplus 2F_{1g} \oplus 3F_{2u}$		$\Gamma_{ac} = F_{1u}$

No caso dos compostos  $AB'B''O_6$ , a **Tabela 4.2** mostra a distribuição de seus 54 graus de liberdade em termos das representações irredutíveis do grupo fator  $D_{2d}$  do grupo espacial  $P\bar{4}2_1m$  ( $Z = 2$ ). Do total de modos ( $9A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 9B_2 \oplus 15E$ ), os modos  $9A_1 \oplus 3B_1 \oplus 8B_2 \oplus 14E$  são Raman ativos enquanto que os modos  $8B_2 \oplus 14E$ , são ativos na espectroscopia no infravermelho e  $B_2 \oplus E$  correspondem aos modos acústicos. Por outro lado, os modos restantes  $3A_2$ , são os modos silenciosos.

A desvantagem do método utilizado acima é que só podemos identificar cada espécie de vibração por meio de medidas com radiação polarizada. Uma vez que nossas amostras são cerâmicas ou pó, portanto não possuindo orientação dos eixos cristalinos bem definidos é impossível realizarmos medidas polarizadas e discutirmos os modos de vibração em

Tabela 4.2: Análise de teoria do grupo fator  $D_{2d}$  dos compostos  $AB'B''O_6$ .

Íons	Sítios de Wickoff/Simetria	Representações irreduzíveis
A	$2c/C_{2v}$	$A_1 \oplus B_2 \oplus 2E$
B'	$2c/C_{2v}$	$A_1 \oplus B_2 \oplus 2E$
B''	$2c/C_{2v}$	$A_1 \oplus B_2 \oplus 2E$
O	$4e/C_s$	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 2B_2 \oplus 3E$
O	$4e/C_s$	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 2B_2 \oplus 3E$
O	$4e/C_s$	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 2B_2 \oplus 3E$
$\Gamma_T = 9A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 9B_2 \oplus 15E$		
$\Gamma_R = 9A_1 \oplus 3B_1 \oplus 8B_2 \oplus 14E$		$\Gamma_{IR} = 8B_2 \oplus 14E$
$\Gamma_s = 3A_2$		$\Gamma_{ac} = B_2 \oplus E$

termos das representações irreduzíveis dos grupos fatores. O método mais apropriado para analisar o espectro de vibração de tais compostos é através da análise dos modos internos e externos das redes existentes nas estruturas. Tanto a estrutura dos pirocloros como as dos trirutilos são compostos por redes de octaedros  $B'O_6$  (e  $B''O_6$  ou  $B'/B''O_6$ ) e cátions A (e  $B'$  ou  $B'/B''$ ).

Em geral as energias de vibrações dos octaedros são observadas na região de número de onda de 300 a 900  $\text{cm}^{-1}$  enquanto que as energias dos modos externos são observados abaixo de 300  $\text{cm}^{-1}$ . Neste caso devemos construir uma tabela de correlação entre as simetrias das subredes com as simetrias que eles ocupam na cela unitária e da própria cela unitária, como ilustrado na **Tabela 4.3**. No entanto, devemos saber quantos e quais os tipos de modos internos que são permitidos num octaedro livre para depois realizar cálculos de teoria de grupo baseado numa redução de simetria do octaedro dentro da cela unitária correlacionando com as estruturas cristalinas em estudo. Os cálculos das vibrações de uma molécula tipo  $XY_6$  são apresentados no Apêndice B da Referência [42]. A distribuição total dos 21 graus de liberdade da molécula octaédrica é dada por:

$$\Gamma_v = A_{1g}(\nu_1) \oplus E_g(\nu_2) \oplus 3F_{1u}(T, \nu_3, \nu_4) \oplus F_{1g}(L) \oplus F_{2g}(\nu_5) \oplus F_{2u}(\nu_6) \quad (4.1)$$

onde os modos  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  e  $\nu_3$  são os modos de estiramentos das ligações  $B'' - O$  e  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  e  $\nu_6$  os modos de deformações angulares  $O - B'' - O$ . Os modos de libração do octaedro  $L(F_{1g})$  e  $\nu_6$  que originalmente são silenciosos em ambas as espectroscopias podem ser observadas devido ao abaixamento na simetria local dos octaedros quando colocado na

matriz cristalina. Como é o caso do  $\text{LiTaWO}_6$  considerando sua simetria de grupo espacial  $\overline{P4}2_1m$ , como mostrado na **Tabela 4.3**. O octaedro  $B''\text{O}_6$  que originalmente possui simetria cúbica  $O_h$  está num ambiente cristalino de simetria  $C'_{2v}$ . Isto faz com que os modos  $L(F_{1g})$  e  $\nu_6$  seja ativado no espectro Raman e infravermelho.

Tabela 4.3: Tabela de correlação para  $AB'B''\text{O}_6$  com grupo de ponto  $D_{2d}$ . Raman (R), Infravermelho (IR), Silencioso (S).

íon/sim. íon livre	sim. sítio	sim. cel. unit.	modos vibracionais – atividade
$A, B' / -$	$cC'_{2v}(2)$	$D_{2d}$	
	$(2Tz)A_1$	$A_1$	$9A_1(3T, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6) - R$
	$(2Tx)B_1$	$A_2$	$3A_2(L, \nu_5, \nu_6) - S$
	$(2Ty)B_2$	$B_1$	$3B_1(L, \nu_5, \nu_6) - R$
$B''\text{O}_6/O_h$	$cC'_{2v}(2)$		
$(\nu_1)A_{1g}$	$A_1$	$A_1$	$9A_1(3T, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6) - R$
$(\nu_2)E_g$	$A_2$	$A_2$	$3A_2(L, \nu_5, \nu_6) - S$
$(R)F_{1g}$	$B_1$	$B_1$	$3B_1(L, \nu_5, \nu_6) - R$
$(T, \nu_3, \nu_4)3F_{1u}$	$B_2$	$B_2$	$9B_2(2T, \nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6, ac) - R, IR$
$(\nu_5)F_{2g}$	$B_1$	$E$	$15E(5T, 2L, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4, \nu_5, \nu_6, ac) - R, IR$
$(\nu_6)F_{2u}$	$B_2$	$E$	$15E(5T, 2L, \nu_2, 2\nu_3, 2\nu_4, \nu_5, \nu_6, ac) - R, IR$

Este método possui a limitação de que todos os octaedros  $B''\text{O}_6$  sejam desconectados entre si embora sejam conectados com outro octaedro  $B'\text{O}_6$ . A atividade vibracional de ambos os octaedros dependerá das forças das ligações  $B' - O$  e  $B'' - O$ . No presente caso o cátion  $B''$  é aquele que possui maior eletrovalência que fará com que a constante de força da ligação  $B'' - O$  seja maior que a da ligação  $B' - O$ . Caso estas constantes de forças sejam de valores aproximados podemos observar ambas as atividades octaedrais.



## 5 *Espectroscopia Raman*

Neste capítulo discutiremos os espectros Raman dos materiais em estudo. Primeiramente analisaremos os resultados de espectroscopia Raman à temperatura ambiente para as amostras puras de  $\text{LiTaWO}_6$  e  $\text{KTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , comparando com eventuais resultados apresentados na literatura. A partir daí, analisaremos os espectros Raman à temperatura ambiente das amostras dopadas ( $\text{Li}_x\text{H}_{1-x}\text{TaWO}_6$  e  $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  com  $x = 0,20$ ;  $0,33$ ;  $0,50$ ;  $0,67$  e  $0,80$ ). Por último, analisaremos a história térmica dos espectros Raman das amostras puras e dopadas.

### 5.1 Espectro Vibracional do $\text{LiTaWO}_6$ trirrutilo

Como já comentamos no **Capítulo 1**, há uma contradição entre as estruturas propostas para o  $\text{LiTaWO}_6$ , a saber,  $P4_2/mnm$  ( $D_{4h}^{14}$ )[18],  $Cmmm$  ( $D_{2h}^{19}$ )[20] e  $P\bar{4}2_1m$ [21]. De acordo com Bhuvanesh et.al.[21] os parâmetros da rede tetragonal do  $\text{LiNbWO}_6$  são  $a = 4,681$  e  $c = 9,28$  Å e para o  $\text{LiTaWO}_6$  são  $a = 4,669$  e  $c = 9,30$  Å. Fourquet et.al.[19] obtiveram informações mais completas sobre as posições atômicas do  $\text{LiNbWO}_6$  ( $a = 4,681$  e  $c = 9,275$  Å), cuja cela unitária é mostrada na Figura 1.4. Para o  $\text{LiNbWO}_6$  os cátions Li, Nb e W ocupam os sítios de simetria  $2c$ , enquanto que três oxigênios (O1, O2 e O3) ocupam os sítios de simetria  $4e$ . Neste caso o octaedro  $\text{WO}_6$  (coordenado por dois O1, dois O2 e dois O3) compartilha um lado com o octaedro  $\text{NbO}_6$  (coordenado por dois O1 e quatro O2) através dos oxigênios O2, e ao mesmo tempo outros octaedros  $\text{NbO}_6$  compartilham os oxigênios O1 e O2. O cátion Li compartilha os oxigênios O1 e O3 com ambos octaedros. Nisto, os oxigênios O1 e O2 estão mais próximos do nióbio a uma distância de  $1,909$  e  $\sim 2,020$  Å, respectivamente, enquanto o oxigênio O3 está mais perto do tungstênio a uma distância de  $1,733$  Å.

A **Figura 5.1** mostra o espectro Raman à temperatura ambiente do  $\text{LiTaWO}_6$ . Este espectro reproduz bem o espectro obtido por Catti et.al.[28], mostrando a similaridade entre as amostras. Apesar disto, não foi feita uma discussão aprofundada dos modos vibracionais observados no espectro Raman deste composto, devido a indisponibilidade de monocristais orientados de  $\text{LiTaWO}_6$ . Somente uma breve referência foi feita à banda localizada em  $960 \text{ cm}^{-1}$ , que foi associada à vibração de estiramento dos octaedros  $\text{TaO}_6$  que compartilham seus lados. De acordo com o **Capítulo 4**, são previstos seis modos Raman ativos para a estrutura  $Fd\bar{3}m$  e trinta e quatro modos Raman para a estrutura  $P\bar{4}2_1m$ . As frequências dos fônons foram obtidas ajustando os espectros experimentais a um sistema composto por osciladores harmônicos amortecidos onde, vinte e um modos foram observados no espectro Raman mostrado na **Figura 5.1**. Nem todos os modos previstos foram observados no espectro Raman podendo ser devido à sobreposição de algumas bandas ou à baixa polarizabilidade de alguns modos. Sendo assim, a quantidade de bandas e suas larguras são consistentes com uma estrutura cristalina ordenada aonde os átomos ocupam posições de baixa simetria.

A Figura 5.2 compara os espectros de transmitância no infravermelho (reproduzido da Referência [35]) e espalhamento Raman do  $\text{LiTaWO}_6$  medidos à temperatura ambiente. Com relação ao espectro infravermelho, podemos observar dez bandas bem definidas em  $320, 390, 410, 451, 510, 660, 760, 885, 910$  e  $966 \text{ cm}^{-1}$ . É importante notar, que muitas destas bandas possuem uma correlação clara com algumas bandas do espectro Raman, isto é esperado caso a estrutura cristalina do  $\text{LiTaWO}_6$  seja não centrossimétrica. De fato, de acordo com Bhuvanesh et.al.[21], este composto exhibe geração de segundo harmônico, propriedade exclusiva de materiais polares, cujo centro de inversão na estrutura cristalina é proibido. Destes resultados a estrutura mais favorável para o  $\text{LiTaWO}_6$  é a estrutura  $P\bar{4}2_1m$ .

Apesar de não dispormos de monocristais orientados de  $\text{LiTaWO}_6$ , podemos fazer uma análise qualitativa dos modos Raman observados baseado nas vibrações das redes de octaedros ( $\text{B}''\text{O}_6$ ) e cátions presentes na estrutura, como foi feita no capítulo anterior. Desde que os comprimentos das ligações W-O são aproximadamente iguais aos das

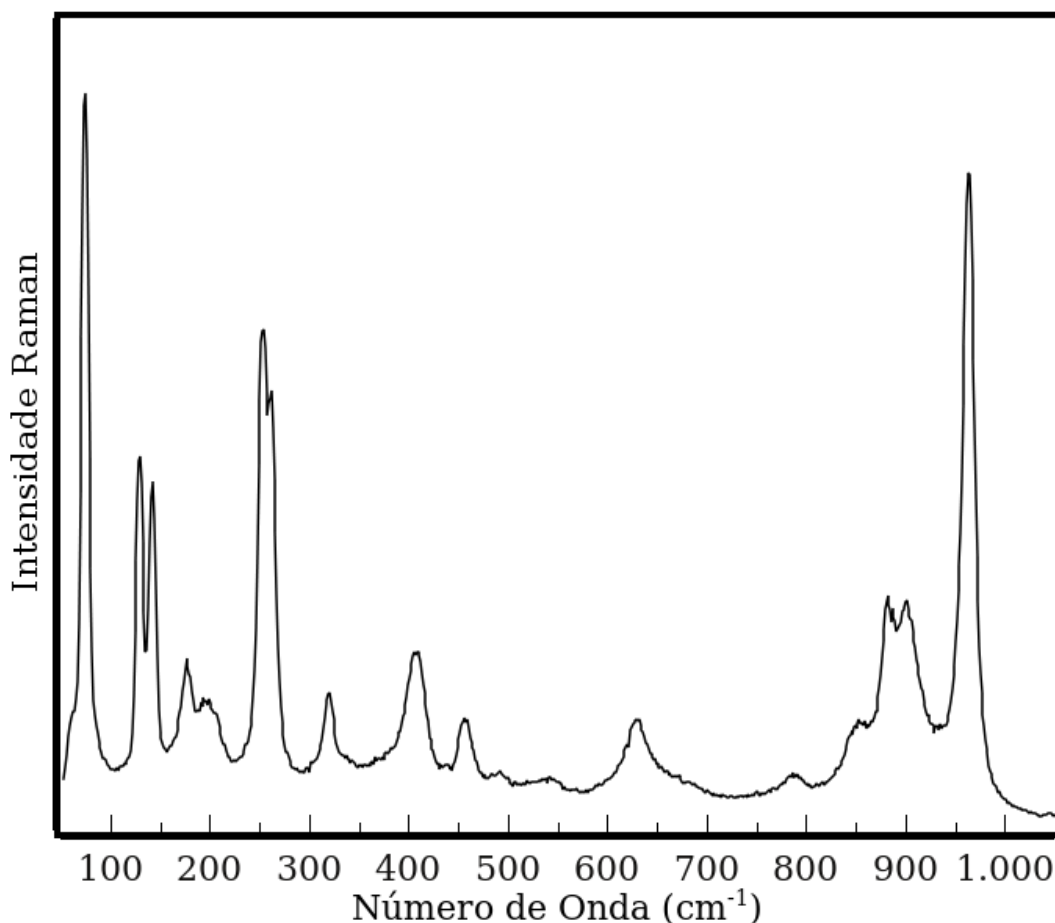


Figura 5.1: Espectro Raman à temperatura ambiente do  $\text{LiTaWO}_6$ .

ligações Ta-O, o espectro vibracional do  $\text{LiTaWO}_6$  pode ser dominado principalmente pelos movimentos dos octaédros de  $\text{WO}_6$  e/ou  $\text{TaO}_6$ . Em alguns casos, se as cargas e/ou massas de  $B'$  e  $B''$  são muito diferentes deve ser possível fazer uma diferenciação entre as vibrações das unidades  $B'O_6$  e  $B''O_6$ . Em geral, a ordem das frequências dos estiramentos das ligações  $B''\text{-O}$  é  $\nu_1 > \nu_3 \geq \nu_2$ , enquanto que para as frequências das deformações angulares  $\text{O-B''-O}$  é  $\nu_4 \geq \nu_5 > \nu_6$ . Na estrutura do  $\text{LiTaWO}_6$  os octaédros  $\text{WO}_6$  (ou  $\text{TaO}_6$ ) são levemente distorcidos, conduzindo-os para uma simetria mais baixa  $C_{2v}$ , que com relação à estrutura tipo pirocloro, onde este íon possui a simetria  $D_{3d}$ . A influência do abaixamento da simetria octaédrica no espectro vibracional deve ser analisada usando um diagrama de correlação como mostrado na Tabela 4.3. De acordo com a Tabela 4.3 devemos observar vinte e um modos Raman correspondentes aos modos internos dos octaedros ( $2\nu_1, 3\nu_2, 4\nu_3, 4\nu_4, 4\nu_5, 4\nu_6$ ) dos quais treze ( $\nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4, 2\nu_5, 2\nu_6$ ) devem

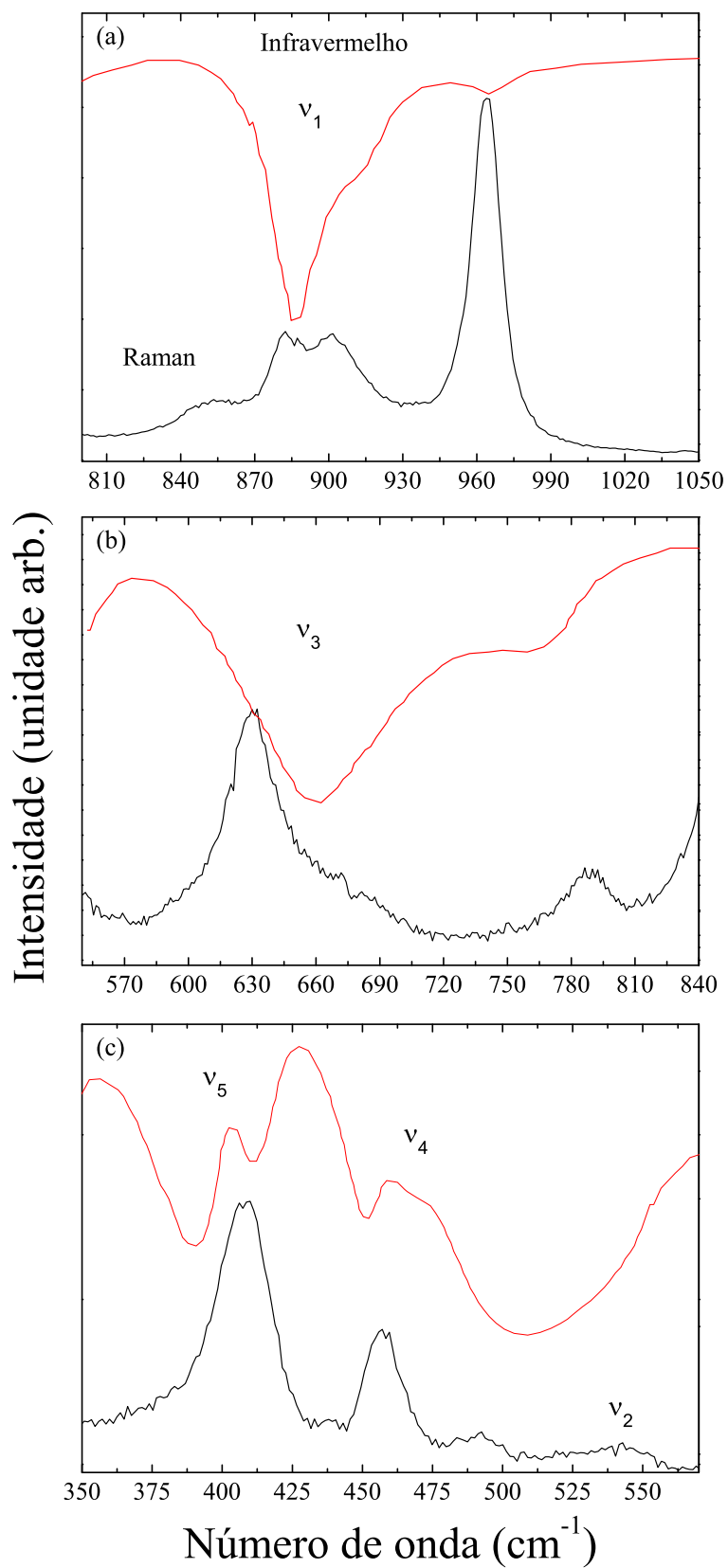


Figura 5.2: Comparação entre os espectros Raman e infravermelho do  $\text{LiTaWO}_6$  nas regiões de (a) 800 a 1050  $\text{cm}^{-1}$  e (b) 550 a 840  $\text{cm}^{-1}$  e (c) 50 a 570  $\text{cm}^{-1}$ .

ser observados simultaneamente pelas espectroscopias no infravermelho e espalhamento Raman e o restante somente pela espectroscopia Raman.

De acordo com a literatura, para muitos compostos contendo octaedros de tântalo e/ou tungstênio, dentre os quais podemos citar as perovskitas  $\text{LiTaO}_3$  [43],  $\text{A}_2\text{InTaO}_6$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) [44],  $\text{A}_2\text{CoWO}_6$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) [45] e  $\text{A}_3\text{In}_2\text{WO}_9$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) [46], as energias dos modos de repirações simétricas dos octaedros  $\text{TaO}_6$  e  $\text{WO}_6$  possuem valores em torno de  $840 \text{ cm}^{-1}$ . Com base nisto, as características incomuns no espectro Raman do  $\text{LiTaWO}_6$  são as bandas entre  $810$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Característica muito semelhante foi observado para os compostos  $\text{TiTa}_2\text{O}_7$  [47] e  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  [48], que possuem duas distribuições de octaedros de  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{Ta}$  e  $\text{Nb}$ ), respectivamente; uma com vértices compartilhados ( $\text{M}_2\text{O}_{11}$ ) e outra com lados compartilhados ( $\text{M}_2\text{O}_{10}$ ). Duas bandas intensas foram observadas em  $899$  e  $1020 \text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{TiTa}_2\text{O}_7$  e em  $1000$  e  $892 \text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . A primeira banda foi designada como sendo o modo de respiração simétrica da unidade molecular  $\text{M}_2\text{O}_{10}$ , enquanto que a segunda foi designada como sendo o modo de respiração simétrica da unidade molecular  $\text{M}_2\text{O}_{11}$ . As diferenças entre as energias destas bandas foram de  $121$  e  $108 \text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{TiTa}_2\text{O}_7$  e  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ , respectivamente. Caso esta diferença de energia seja sistemática para os octaedros compartilhando vértice e lado, as bandas Raman correspondentes para o  $\text{LiTaWO}_6$  são as bandas em  $964$  e  $851 \text{ cm}^{-1}$  (Ver Figs. 5.1 e 5.2), cuja diferença é de  $113 \text{ cm}^{-1}$ . Isto pode ser um indicativo de que as constantes de forças das ligações nos octaedros de  $\text{TaO}_6$  e  $\text{WO}_6$  estão bem correlacionadas. Resta então designar o dubleto centrado em  $890 \text{ cm}^{-1}$ . Desde que o ambiente cristalino dos octaedros  $\text{TaO}_6$  e  $\text{WO}_6$  na estrutura do trirrutilo é diferente daquele na estrutura cristalina das perovskitas, podemos esperar um deslocamento na energia de vibração destes octaedros, podendo então o dubleto observado em torno de  $890 \text{ cm}^{-1}$  serem os modos de estiramento simétrico ( $\nu_1$ ) dos octaedros isolados  $\text{TaO}_6$  e/ou  $\text{WO}_6$ .

Na próxima região espectral, mostrada na **Figura 5.2(b)**, podemos observar duas bandas em  $600$  e  $760 \text{ cm}^{-1}$  no espectro infravermelho e três bandas no espectro Raman em  $630$ ,  $670$  e  $785 \text{ cm}^{-1}$ . Em geral, é nesta região que é localizado o modo de estiramento assimétrico infravermelho ativo  $\nu_3$ . Lavat e Baran [49] estudaram os espectros

infravermelho de várias perovskitas contendo tântalo como unidade octaedral principal e observaram que este modo está localizado na região entre  $650$  e  $670 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, Liegeois-Duyckaerts e Tarte[50] estudaram os espectros Raman e infravermelho de outra série de perovskitas contendo tungstênio como unidade octaedral principal e observaram que  $\nu_3(\text{WO}_6)$  ocorre na região entre  $600$  e  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Baseado nisto, podemos somente designar as bandas em torno de  $650 \text{ cm}^{-1}$  como o modo  $\nu_3(\text{WO}_6) + \nu_3(\text{TaO}_6)$ . Apesar destas suposições não podemos designar as bandas entre  $750$  e  $810 \text{ cm}^{-1}$  baseado nas vibrações do octaedro livre, mas supor que estas vibrações têm origem nas vibrações dos octaedros acoplados pelo vértice ( $\text{TaWO}_{11}$  ou pelo lado ( $\text{TaWO}_{10}$ )).

A **Figura 5.2(c)** mostra a comparação entre os espectros Raman e infravermelho na região entre  $350$  e  $570 \text{ cm}^{-1}$ . Nesta região espectral é que se concentram os modos de estiramento anti-simétrico das ligações M - O ( $\nu_2$ ), e as deformações dos ângulos O-M-O, com simetria dos modos  $\nu_4$  e  $\nu_5$  do octaedro livre. De acordo com a literatura os modos  $\nu_4(\text{TaO}_6) + \nu_4(\text{WO}_6)$ ,  $\nu_5(\text{TaO}_6) + \nu_5(\text{WO}_6)$  e  $\nu_2(\text{TaO}_6)$  possuem energia na região de  $330 - 450 \text{ cm}^{-1}$ [49, 50],  $375 - 450 \text{ cm}^{-1}$ [44, 50] e  $550 \text{ cm}^{-1}$ [44]. São observadas cinco e seis bandas no espectro infravermelho e Raman, respectivamente. Em geral o modo  $\nu_2$  possui intensidade baixa [44] e em muitos casos não é observado [50] no espectro Raman, contudo podemos designar a banda em  $537 \text{ cm}^{-1}$  no espectro do  $\text{LiTaWO}_6$  como sendo o modo de simetria  $\nu_2(\text{TaO}_6)$ . A banda larga centrada em  $510 \text{ cm}^{-1}$  é comum em muitos compostos da família das perovskitas [46, 49] possuindo simetria do modo  $\nu_4$ , assim designaremos as bandas entre  $430$  e  $520 \text{ cm}^{-1}$ , como sendo os modos de vibração com simetria  $\nu_4$ . Finalmente as bandas localizadas entre  $375$  e  $425 \text{ cm}^{-1}$  são as vibrações de simetria  $\nu_5$ .

As bandas abaixo de  $375 \text{ cm}^{-1}$  são mais difíceis de identificar porque nesta região estão localizados os modos  $\nu_6$ , os modos libracionais ( $L$ ) e translacionais ( $T$ ) da rede cristalina. Neste caso, consideramos a participação dos movimentos dos cátions Li, Ta e W ao longo de uma dada direção  $x$ ,  $y$  ou  $z$ , como mostrado na Tabela 4.3. Através dos resultados de teoria de grupos apresentados no **Capítulo 4** devemos observar uma quantidade de dezesseis modos ( $10T + 3L + 3\nu_6$ ) nesta região do espectro. Em virtude da degenerescência

de algumas bandas ou da fraca intensidade Raman induzida pela polarizabilidade do material, observamos somente dez bandas nesta região.

## 5.2 Espectro Vibracional do $KTaWO_6$

Após assimilarmos melhor o espectro Raman de uma amostra genuinamente trirrutila, seremos então capazes de entender o espectro Raman de compostos pirocloro puro, hidratado, dopado com prata e hidratado dopado com prata. Como vimos na Seção 1.3.3 deste trabalho, há vários resultados na literatura de espectroscopia Raman em compostos tipo trirutilo e pirocloro que servirão de base para a discussão dos nossos resultados de espectroscopia Raman das amostras dopadas  $Ag_xH_{1-x}TaWO_6 \cdot xH_2O$ . Em geral, os modos internos dos octaedros tanto para o  $KTaWO_6$  como para seus derivados protônicos (H ou D) apresentam a mesma distribuição de bandas[26].

A **Figura 5.3** mostra o espectro Raman do  $KTaWO_6$  medido na temperatura ambiente com radiação  $\lambda = 514,5nm$  e potência típica de 50 mW. Como foi observado na Seção 1.3.3, há uma sutil diferença na região de número de onda 130 - 300  $cm^{-1}$  do espectros Raman das amostras hidratadas e não hidratadas e na região dos modos de vibração da água (acima de 1500  $cm^{-1}$ ). Comparando o espectro Raman do  $KTaWO_6$  obtido por nós e aqueles da Ref. [26] podemos observar que a nossa amostra está na forma hidratada. Além disso, há um desdobramento das bandas centradas em torno de 140 e 690  $cm^{-1}$  na amostra não-hidratada em duas bandas de número de onda 142, 195 (137 e 193  $cm^{-1}$  na Ref. [26]) e 650, 715  $cm^{-1}$ , respectivamente.

A **Figura 5.5** mostra o espectro Raman da referida amostra na região espectral da água, e portanto a presença de água na amostra está confirmada. Conforme vimos no **Capítulo 1**, a primeira região, de 1600 à 2000  $cm^{-1}$  corresponde a deformação do angulo H-O-H  $\delta(OH)$ , enquanto a segunda, de 2700 à 3600  $cm^{-1}$ , corresponde ao estiramento da ligação O-H  $\nu(OH)$ .

O espectro de transmitância no infravermelho do  $KTaWO_6$  medido na temperatura ambiente na região entre 250 e 1275  $cm^{-1}$ , é mostrado na Fig. 5.4, no qual podemos observar cinco bandas centradas em 270, 340, 390, 610 e 720  $cm^{-1}$ . Podemos comparar os

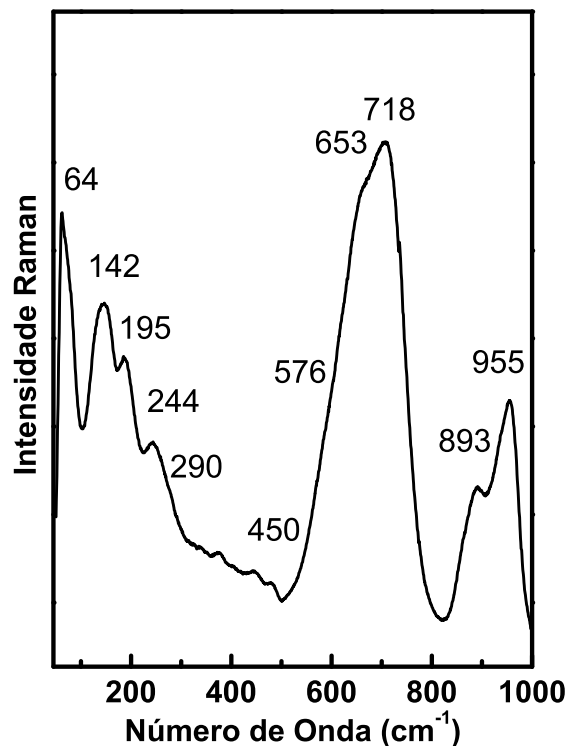


Figura 5.3: Espectro Raman do  $KTaWO_6$  medido a temperatura ambiente com radiação  $\lambda = 514,4nm$  e potência típica de 50 mW.

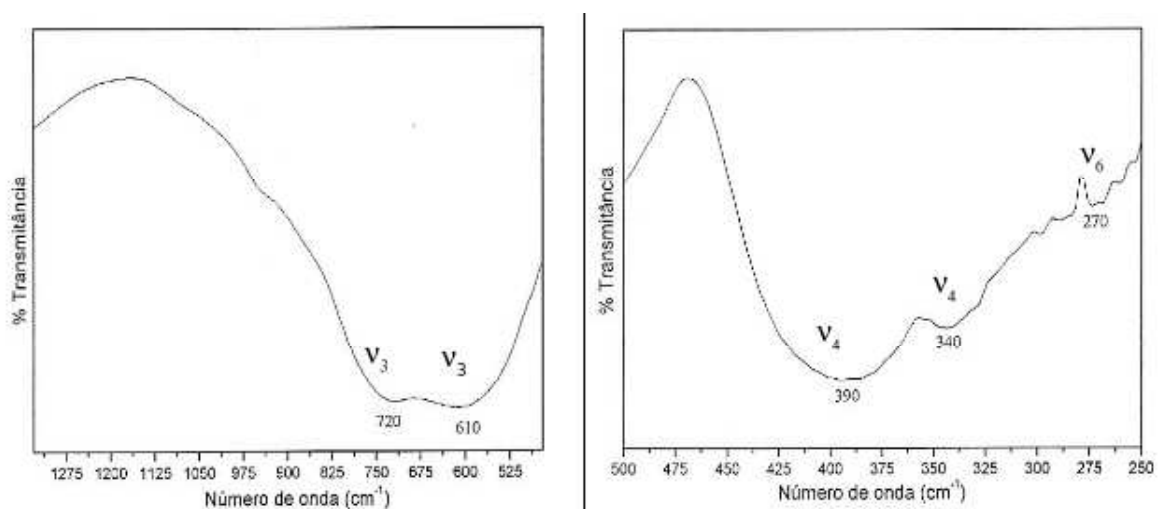


Figura 5.4: . Espectros de transmitância de infravermelho para o material  $KTaWO_6$ . (a) para a região de 525 a 1275  $cm^{-1}$ . (b) para a região de 250 a 500  $cm^{-1}$ .



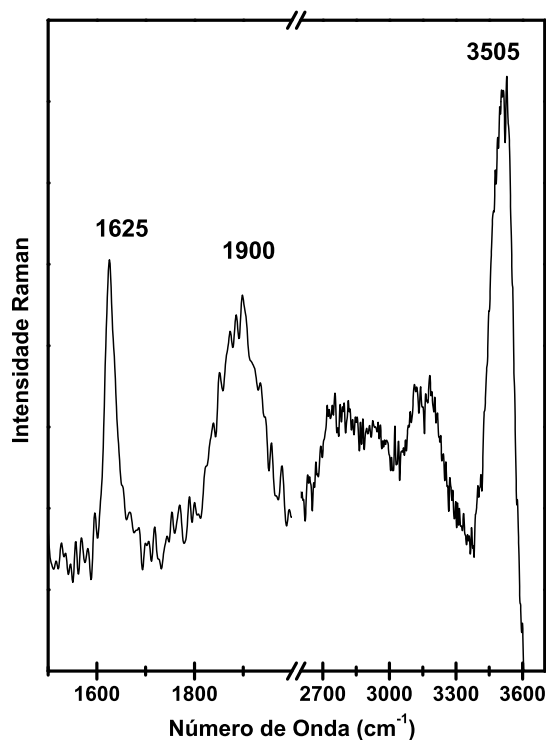


Figura 5.5: Espectro Raman do composto  $KTaWO_6$  na região espectral da água.

espectros Raman e infravermelho dados pelas respectivas Figuras 5.3 e 5.4, como fizemos no caso do  $LiTaWO_6$ . Observe que acima de  $800\text{ cm}^{-1}$  não há indício dos modos que são ambos Raman e infravermelho ativos e que o modo fraco em  $340\text{ cm}^{-1}$  e um intenso em  $719\text{ cm}^{-1}$  aparecem ambos nos espectros infravermelho e Raman.

De acordo com o **Capítulo 4**, a distribuição dos modos vibracionais em termos das representações irredutíveis do grupo fator  $O_h$  do grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ , é dado por

$$\Gamma_T = A_{1g} + E_g + 4F_{2g} + 9F_{1u}. \quad (5.1)$$

onde os modos  $A_{1g}$ ,  $E_g$  e  $F_{2g}$  são Raman ativos e os modos os  $F_{1u}$ 's são infravermelho ativos.

A exemplo do que fizemos na discussão do espectro Raman e infravermelho do  $LiTaWO_6$ , podemos analisar o espectro Raman do  $KTaWO_6$  em termos das vibrações livres dos octaedros  $(Ta/W)O_6$  e caso haja, os modos de acoplamento entre os mesmos. Como já sabemos o modo  $\nu_1[(Ta/W)O_6]$  é localizado em torno de  $850\text{ cm}^{-1}$ , portanto no  $KTaWO_6$

este modo é localizado em  $894\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $956\text{ cm}^{-1}$  não é um desdobramento do modo  $\nu_1$  devido a sua larga diferença de energia ( $62\text{ cm}^{-1}$ ). Esta banda é um forte indício do movimento acoplado dos octaedros, como observado para o  $\text{LiTaWO}_6$ .

As bandas em  $340$  e  $720\text{ cm}^{-1}$ , observadas no espectro Raman do  $\text{KTaWO}_6$  e não observadas na Ref. [26], podem ser vazamentos dos modos  $\nu_4$  e  $\nu_3$  do espectro infravermelho para o espectro Raman. Isto é possível devido à desordem posicional observada para os cátions Ta e W. Sendo assim, as bandas em  $60$ ,  $142$ ,  $244$ ,  $653$ ,  $894$  e  $956\text{ cm}^{-1}$  são os modos fundamentais Raman do  $\text{KTaWO}_6$  hidratado, enquanto que as bandas  $340$  e  $719$  são modos fundamentais infravermelho e os demais modos em  $195$ ,  $425$  e  $450\text{ cm}^{-1}$  são os modos da rede associados à molécula da água.

### 5.3 Espectro Raman do $\text{Li}_{0,167}\text{H}_{0,833}\text{TaWO}_6$ trirrutilo

A **Figura 5.6** mostra os espectros Raman dos compostos  $\text{Li}_{0,167}\text{H}_{0,833}\text{TaWO}_6$ ,  $\text{LiTaWO}_6$  e do  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [35]. Os espectros Raman dos compostos  $\text{Li}_{0,167}\text{H}_{0,833}\text{TaWO}_6$  e  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  possuem algumas diferenças com relação ao espectro Raman do  $\text{LiTaWO}_6$  tais como o número e largura das bandas. O espectro Raman da **Figura 5.6(b)** reproduz bem o espectro do  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  com  $n$  entre  $3/2$  e  $1/2$  encontrado na Referência [28]. Pode-se observar o deslocamento da banda de maior energia para altos números de onda.

Com o aumento da hidratação do  $\text{HTaWO}_6$  a estrutura tende a ficar mais aberta, com o parâmetro de rede  $c$  variando de  $20,0$  a  $26\text{ \AA}$  [36, 23], enquanto que com o íon  $\text{Li}^+$  a estrutura tende a ser mais fechada, com parâmetro de rede de  $9,30\text{ \AA}$ . A formação da supercela foi também atribuída à translação de camadas interlamelares de moléculas de água, perpendiculares ao eixo  $c$ , que se orientam para otimizar as pontes de hidrogênio que conectam as lamelas adjacentes [23]. Uma análise minuciosa das características desta reação de troca iônica tem sido apresentada por alguns autores que consideram que o processo de troca  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  é acompanhado por uma alteração na cela unitária do composto, de tetragonal primitivo ( $\text{LiTaWO}_6$ ) para tetragonal de corpo centrado ( $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [36]. De acordo com Kumada et.al.[23] o composto  $\text{Li}_{0,9}\text{H}_{0,1}\text{TaWO}_6$ , possui parâmetro de rede  $c=11,1\text{ \AA}$ , que é próximo ao do  $\text{LiTaWO}_6$  devido à grande concentração de íon

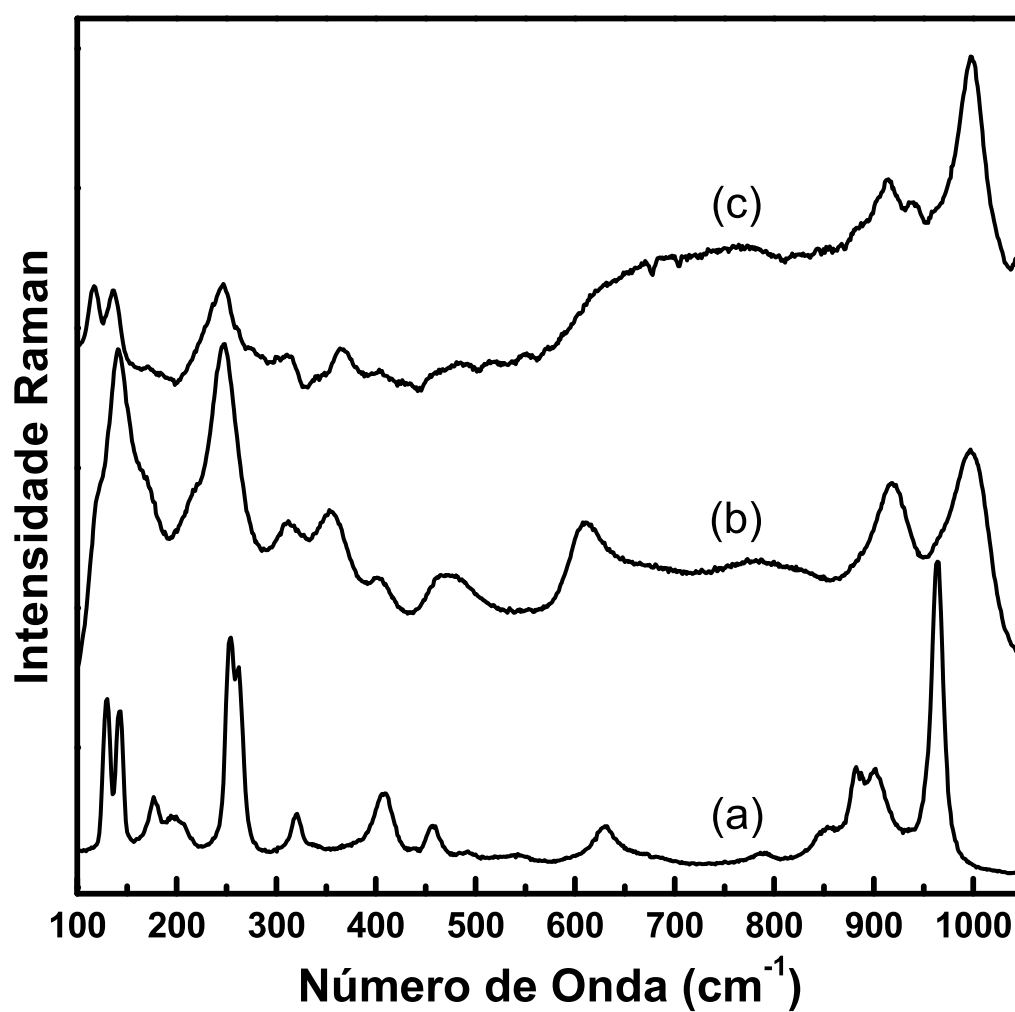


Figura 5.6: Espectros Raman dos compostos trirrutilo: (a) Amostra  $\text{LiTaWO}_6$ , (b)  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [35] e (c) amostra dopada  $\text{Li}_{0,167}\text{H}_{0,833}\text{TaWO}_6$ .

Li. Como o  $Li_{0,167}H_{0,833}TaWO_6$  possui pouca concentração de íon Li é esperado que o espectro vibracional deste composto se assemelhe ao do  $HTaWO_6.nH_2O$ , como observado pela Figura 5.6.

Embora o  $HTaWO_6.nH_2O$  possua estrutura tipo trirrutilo com parâmetro de rede  $c$  aproximadamente o triplo do parâmetro de rede  $c$  do  $LiTaWO_6$  ainda podemos observar uma forte desordem nas posições dos cátions octaedrais Ta e W, devido ao alargamento das bandas de altos números de onda ( $> 500\text{ cm}^{-1}$ ), tomando como referência o espectro Raman do  $LiTaWO_6$ . Como os íons Li e H contribuem somente para os modos de vibração da rede ( $< 500\text{ cm}^{-1}$ ) no intervalo de número de onda apresentado na Figura 5.6, observamos uma diferença marcante também nesta região do espectro.

## 5.4 Espectros Raman do $H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$ pirocloro

A **Figura 5.7** mostra os espectros Raman à temperatura ambiente dos compostos  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$  com  $x = 0,00, 0,20, 0,33, 0,50, 0,67, 0,80$  e  $1,00$ , onde as retas inclinadas são guias para os olhos. O efeito da dopagem é melhor observado através das bandas em torno de  $150, 700$  e  $900\text{ cm}^{-1}$ . Em geral os números de onda dos modos diminuem com o aumento da taxa de concentração de  $Ag^+$ , e uma leve dispersão é observada em torno da concentração de  $0,67$  e  $x = 0,33$  de prata para  $\nu_1(2)$ , como mostrado através da Figura 5.8. Isto deve-se ao fato de que as pontes de hidrogênio perdem a influência na energia de tais bandas, fazendo com que haja um enfraquecimento nas ligações Ta/W - O. De acordo com Santis [35] os picos de difração ficam inalterados para as várias concentrações  $x$ , com todas as reflexões pertencendo ao grupo espacial cúbico  $Fd\bar{3}m$ . A espectroscopia Raman também foi capaz de complementar tais resultados, onde os padrões de bandas observados são condizentes com aquele de um composto pirocloro.

Afim de estudar a estabilidade térmica do composto  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$ , os espectros Raman dos compostos foram medidos em função da temperatura. Foram realizados três estudos Raman com temperatura em amostras  $HTaWO_6$ : (i) em amostras após tratamento térmico em altas temperaturas, (ii) outro em amostras após experimentos de

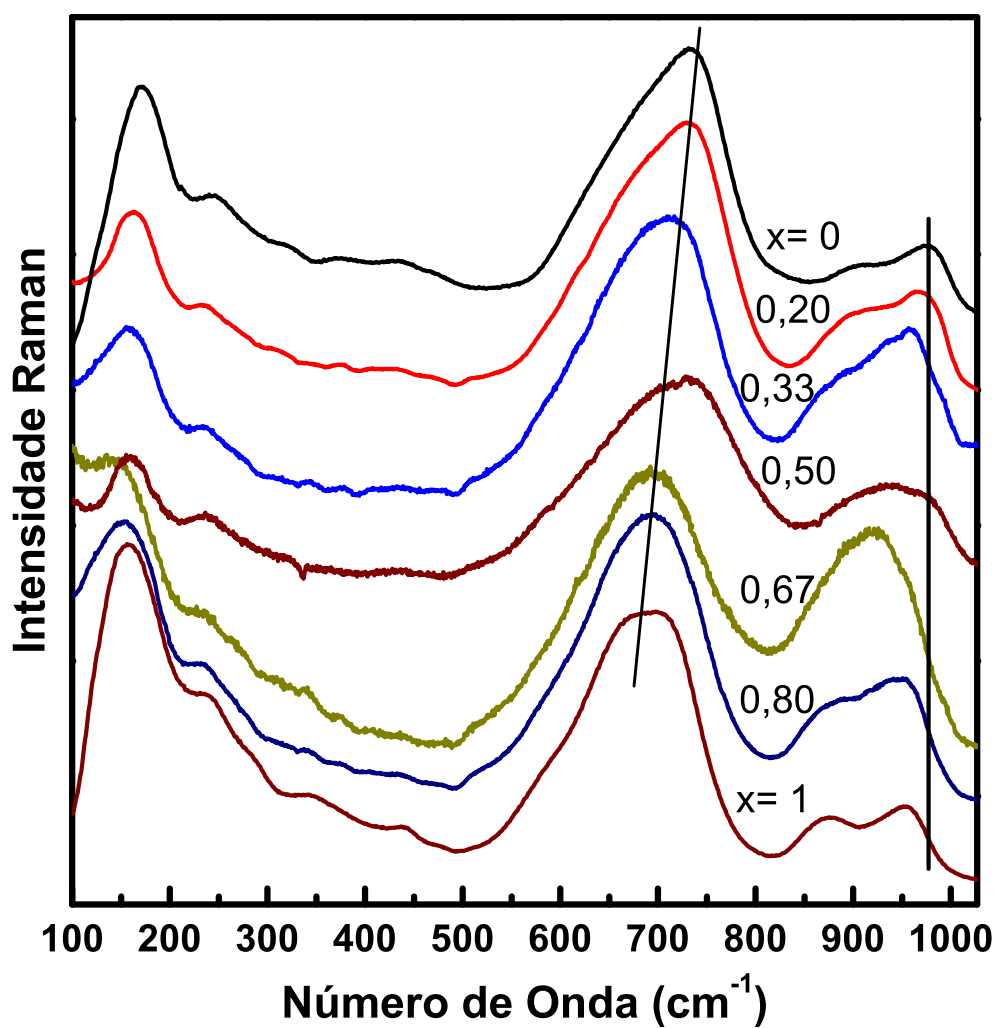


Figura 5.7: Espectros Raman à temperatura ambiente do sistema  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$  com  $x = 0,00, 0,20, 0,33, 0,50, 0,67, 0,80$  e  $1,00$ .

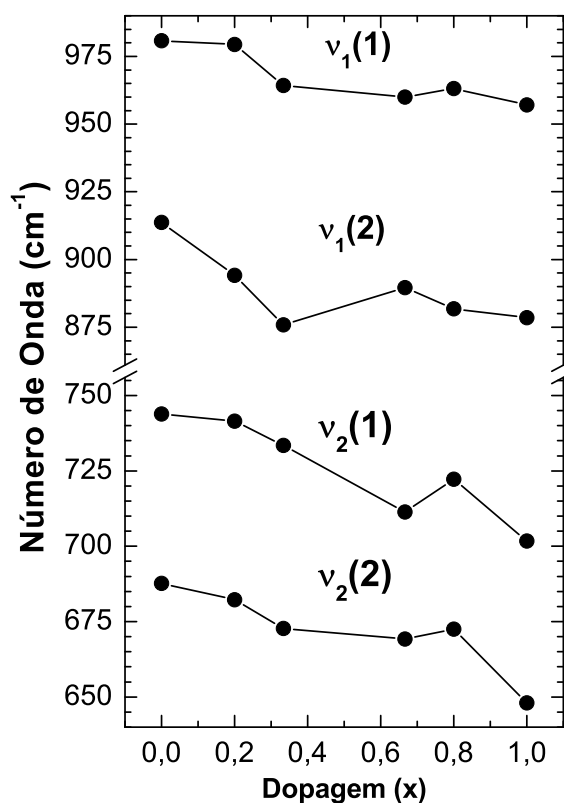


Figura 5.8: Dependência dos números de ondas dos modos acima de  $500 \text{ cm}^{-1}$  da Fig. 5.7

Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e (iii) e em altas temperaturas, dentro das faixas de temperaturas em que o DSC detectou mudança de fase.

Conforme vimos na Seção 1.3.3, Cazzanelli et.al.[26] foi um dos pioneiros no estudo do espectro Raman em amostras puras de  $HTaWO_6$ , cujo trabalho inclui também transformações foto-induzidas. Este último experimento não podemos realizar devido as limitações do aparato experimental utilizado, que usa a geometria tipo “backscattering” ( $180^\circ$ ), cujo caminho ótico é muito grande, fazendo que a luz chegue na amostra com potência reduzida para a realização do experimento. Assim, nos limitamos a fazer os experimentos Raman com tratamento térmico.

Os resultados desses estudos Raman para os compostos  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$  com  $x = 0,80$  após tratamentos térmicos nas temperaturas de 25, 440, 550 e  $700^\circ\text{C}$  estão mostrados na Figura 5.9. Os espectros foram obtidos na temperatura ambiente, o que mostra que a transformação é irreversível. A transição observada em torno da temperatura de 700

$^{\circ}C$  é típica do processo de desidratação dos compostos hidratados [28]. Por questão da limitação do espectrômetro, as duas bandas abaixo de  $100\text{ cm}^{-1}$  não puderam ser observadas no espectro referente à temperatura de  $700\text{ }^{\circ}C$ , mas as bandas acima desta colapsam numa só banda larga em torno de  $300\text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, as bandas de altos números de onda sofrem um deslocamento para baixos números de ondas devido à deficiência de oxigênio dos octaedros de Ta/ $WO_6$ .

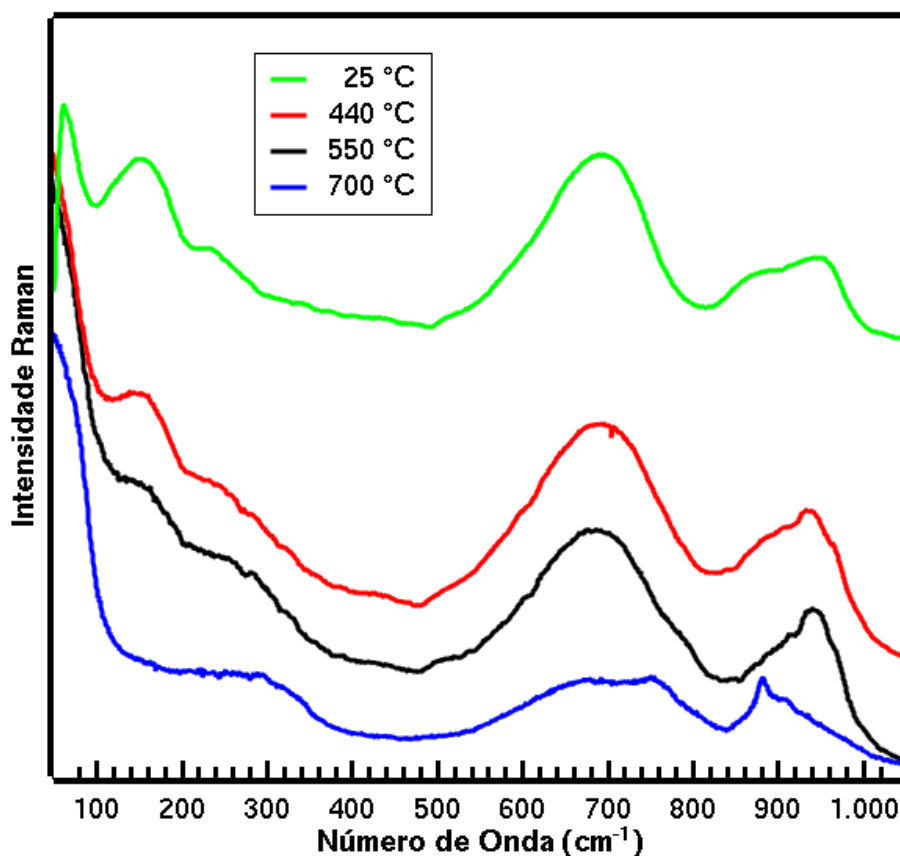


Figura 5.9: Espectros Raman do composto  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$  com  $x = 0,8$  após tratamentos térmicos nas temperaturas de 25, 440, 550 e  $700^{\circ}C$

A Figura 5.10 mostra os espectros Raman das amostras  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$  com  $x = 0,20, 0,33, 0,67$  e  $0,80$ , à temperatura ambiente após serem submetidas a tratamento térmico a  $700\text{ }^{\circ}C$ . Observe que para todas as concentrações, o espectro Raman destes compostos se assemelham àquele do composto  $TaWO_{5,5}$  (veja Fig.4 da Ref. [28]), ou seja, neste tratamento térmico a amostra fica totalmente desidratada.

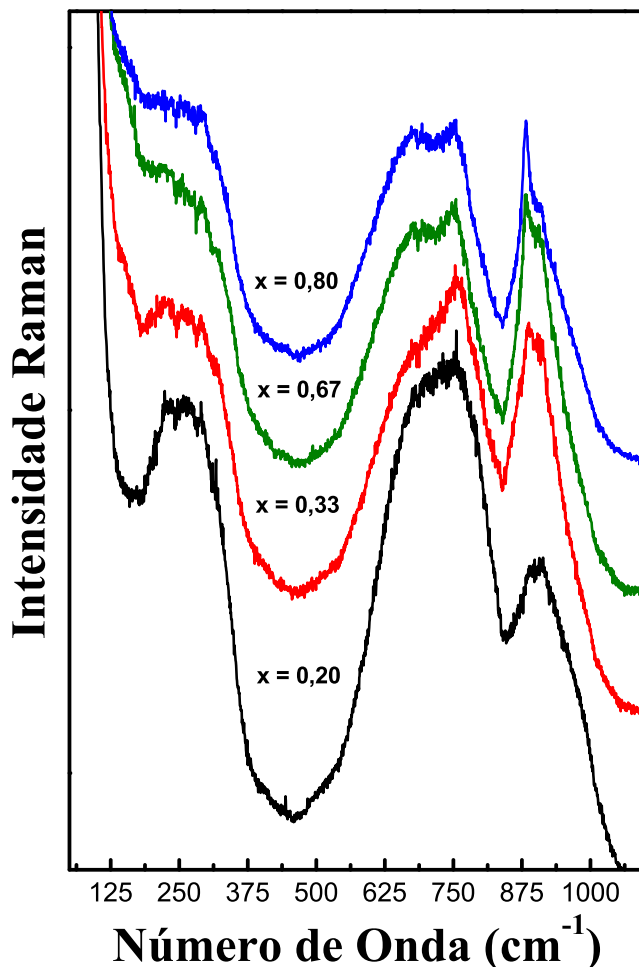


Figura 5.10: Espectros Raman das amostras  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6$  com  $x = 0,20, 0,33, 0,67$  e  $0,80$ , à temperatura ambiente após serem submetidas a tratamento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5.5 Estudos Raman com temperatura

Estes estudos foram feitos para melhor observar as transformações ocorridas durante o aquecimento feito no experimento de DSC/TG. A Figura 5.11 mostra os espectros medidos em temperatura ambiente dos compostos  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$ , com  $x = 0,20, 0,50$  e  $0,67$  após serem submetidas aos experimentos de termogravimetria. Observe através desta figura que as amostras com  $x = 0,20$  e  $0,67$  mantiveram a estrutura pirocloro enquanto que para  $x = 0,50$  este sofreu desidratação transformando no composto  $TaWO_{5,5}$ .

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram os espectros Raman dependentes da temperatura para os compostos  $H_{0,2}Ag_{0,8}TaWO_6 \cdot H_2O$  e  $H_{0,5}Ag_{0,5}TaWO_6 \cdot H_2O$ . Observe que grandes



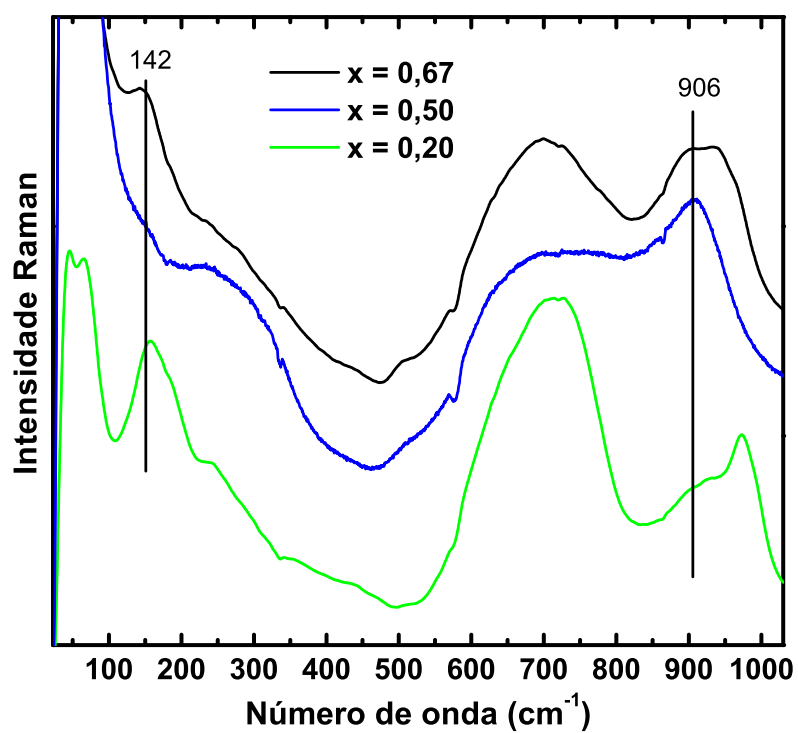


Figura 5.11: Espectros Raman dos compostos  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6 \cdot H_2O$ , com  $x = 0,20$ ,  $0,50$  e  $0,67$  após o experimento com DSC.

mudanças não foram observadas nestes espectros, somente o desaparecimento da banda de  $240\text{ cm}^{-1}$  e um pequeno deslocamento da banda entre  $900$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  para baixos números de onda, refletindo o efeito de expansão da rede cristalina com o aumento da temperatura. Para ambas as amostras os espectros Raman sugerem que a estrutura pirocloro se mantém nos intervalos de temperatura observados. O dubleto observado acima de  $900\text{ cm}^{-1}$  para o composto com concentração  $x = 0,50$  torna-se apenas uma banda para  $x = 0,80$ . Como estas bandas estão associadas aos movimentos dos octaedros quase livres e compartilhando os vértices, o aumento de temperatura faz com que haja uma degenerescências entre estas bandas, caso não observado para  $x = 0,50$ .

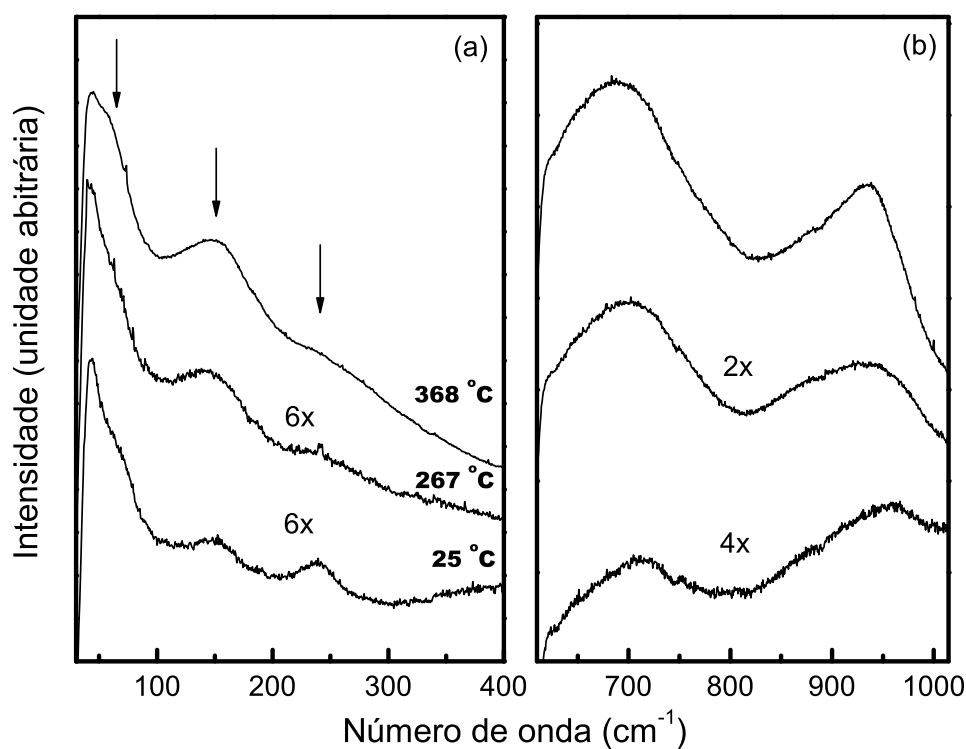


Figura 5.12: Espectros Raman do composto  $\text{H}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  medidos nas temperaturas  $25$ ,  $267$  e  $368\text{ }^\circ\text{C}$ .

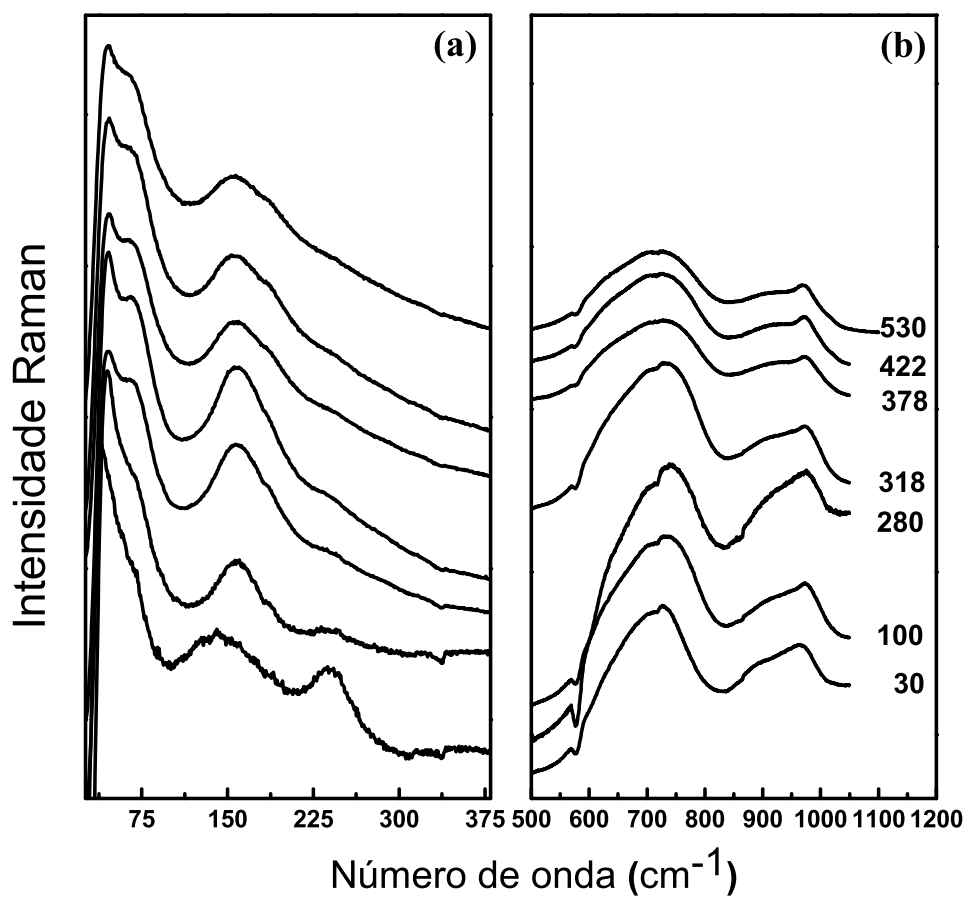


Figura 5.13: Espectros Raman do  $\text{H}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  medidos nas temperaturas entre 30 e 530 °C nas regiões (a) de baixos números de onda e (b) altos números de onda.

## 6 *Espectroscopia de impedância*

Neste Capítulo apresentaremos os resultados do estudo de espectroscopia de Impedância dependente da temperatura e da frequência para os compostos  $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Daremos ênfase ao estudo da condutividade iônica dependente da temperatura e da frequência de cada amostra.

### 6.1 Condutividade iônica dos $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

De forma geral, em condutores iônicos sólidos (policristalinos e amorfos) levamos em conta um modelo de condução por saltos mais complexo que aquele mostrado no Apêndice A. Este modelo, é caracterizado por uma distribuição das energias de ativação ( $\Delta E_a$ ) necessária para que os portadores de carga conduzam. O efeito disso é uma resposta da condutividade que varia com a frequência ao invés de permanecer estática durante o processo. A curva da condutividade se assemelha aos gráficos log-log que são mostrados na Figura 6.1. O comportamento de  $\sigma'(\omega)$  e  $\sigma''(\omega)$  com a frequência ( $\omega$ ) a uma determinada temperatura fixa ( $T$ ), apresenta uma variação da condutividade entre dois patamares, onde o primeiro define o  $\sigma_{dc}$ , que é independente da frequência, e o segundo corresponde à condutividade no limite superior das energias de ativação. É claro, este limite superior não aparece na Figura 6.1 e nem nas figuras seguintes, por se tratar de um processo que ocorre à frequências muito elevadas e portanto, fora dos limites das medidas de impedância deste trabalho.

A condutividade  $dc$  do material, aparece abaixo do que vamos definir como frequência de salto dos portadores  $\omega_p$  [51, 52]. Nesta região a condutividade aumenta com o aumento da temperatura, refletindo um comportamento normal dos condutores iônicos termicamente ativados. Este comportamento tem sua origem devido ao aumento da concentração

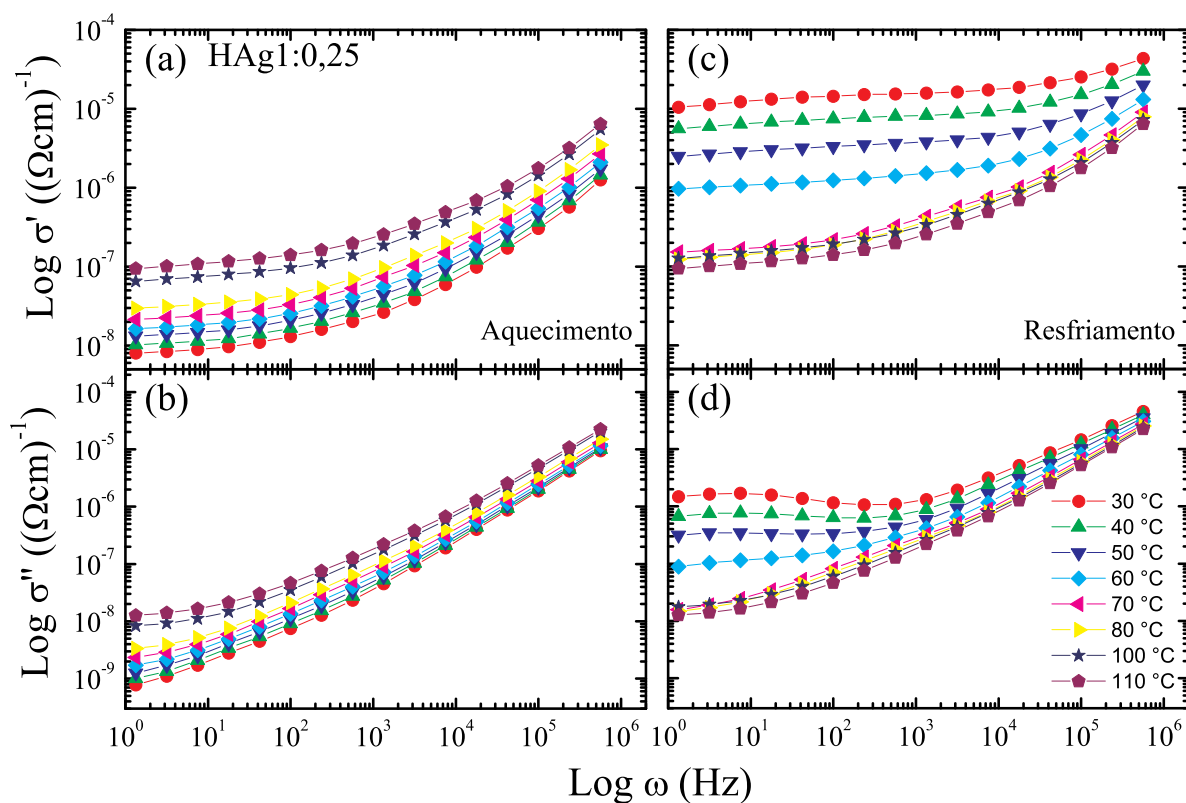


Figura 6.1: Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com  $x=0,2$  obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d)).

de defeitos e da mobilidade dos íons por efeitos térmicos no material e conseqüentemente notamos um aumento da frequência de salto dos portadores de cargas, tornando cada vez mais livres para se moverem com o aumento da temperatura. É interessante notar também que o regime planar se desloca da região de baixas frequências em baixas temperaturas para a região de altas frequências em altas temperaturas. A segunda região a qual exibe um comportamento dispersivo aparece na região de altas frequências, onde à medida que a temperatura aumenta este regime dispersivo tende à região planar. Este comportamento pode ser causado devido à distribuição de energia de ativação para a migração dos portadores. Além disto, este comportamento da condutividade  $ac$  é conhecido como "resposta dinâmica universal" [51]. De acordo com as relações de Kramers-Kronig, a dependência de lei de potência da condutividade em altas frequências implica numa dependência de lei de potência complexa na forma  $(j\omega)^n$  [53], para a condutividade complexa, onde  $0 < n < 1$ , isto é;

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{dc} \left( \frac{j\omega}{\omega_p} \right)^n + j\omega\varepsilon'_i \quad (6.1)$$

onde  $\sigma_{dc}$  é a condutividade dc e  $\varepsilon'_i$  é a parte real (intrínseca) da constante dielétrica. Conseqüentemente, a parte real e imaginária da condutividade (Veja Apêndice B) pode ser expressa como segue:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} \left( 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \cos \left( \frac{n\pi}{2} \right) \right) \quad (6.2)$$

$$\sigma''(\omega) = \sigma_{dc} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \sin \left( \frac{n\pi}{2} \right) + \omega\varepsilon'_i \quad (6.3)$$

Para o estudo de nossas amostras, utilizamos um modelo de circuito equivalente cuja expressão para a condutividade complexa se assemelha com a da expressão 6.1 acima

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ig} \left( \frac{j\omega}{\omega_p} \right)^n + j\omega\varepsilon'_i, \quad (6.4)$$

mas com a diferença de que o segundo termo é multiplicado não por  $\sigma_{dc}$ , mas por  $\sigma_{ig}$ , que é a condutividade de interior de grãos. Esta expressão é mais adequada para amostras policristalinas.

As partes real e imaginária da condutividade são dadas pelas seguintes equações

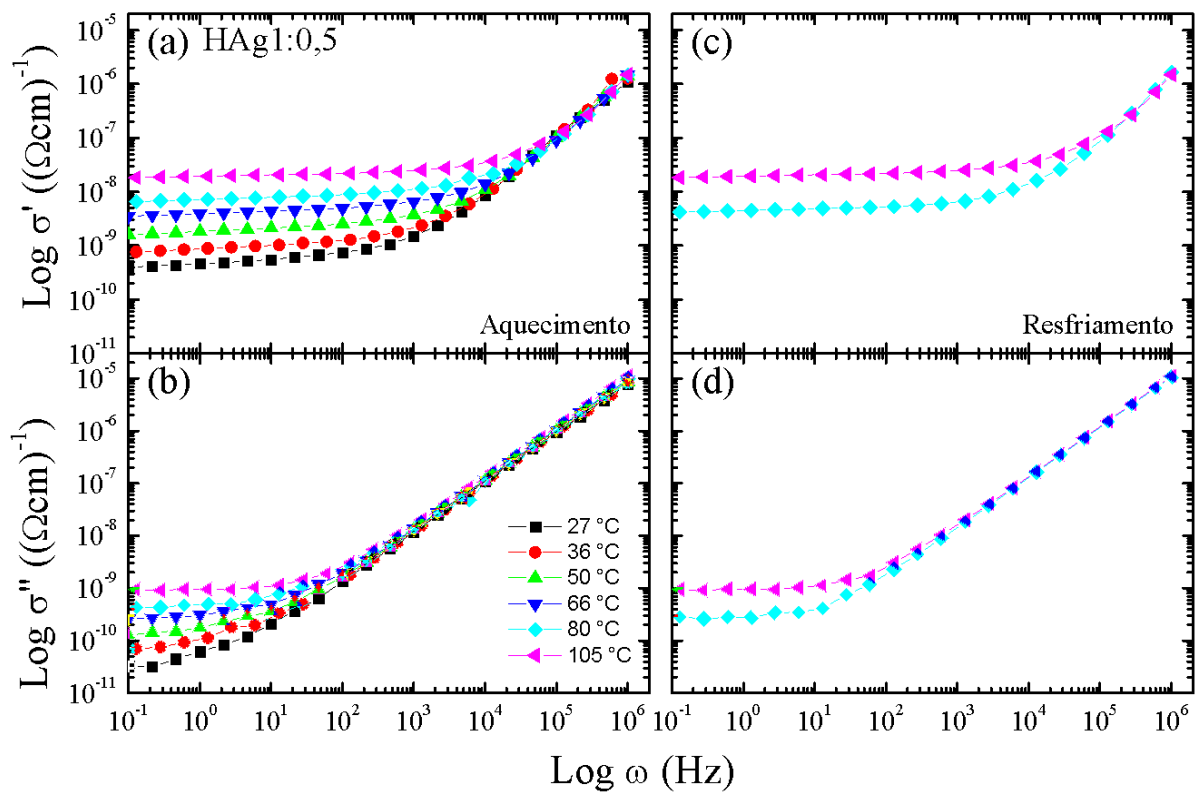


Figura 6.2: Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com  $x = 0,33$  obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d)).

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ig} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \cos \left( \frac{n\pi}{2} \right) \quad (6.5)$$

$$\sigma''(\omega) = \sigma_{ig} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \operatorname{sen} \left( \frac{n\pi}{2} \right) + \omega \varepsilon'_i \quad (6.6)$$

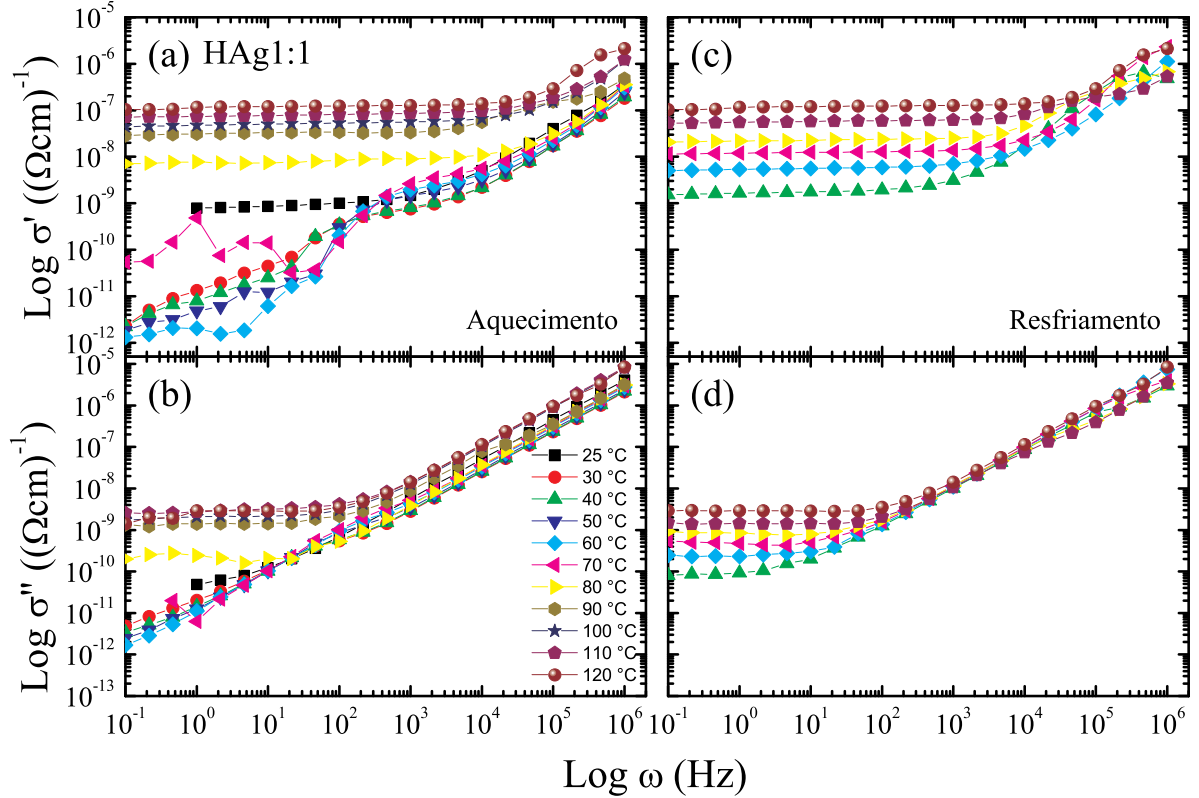


Figura 6.3: Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com  $x = 0,50$  obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d))

As curvas nas Figuras 6.4 e 6.5 ((a), (b), (c) e (d)) podem ser ajustadas às funções 6.5 e 6.6, pela qual podemos obter  $\sigma_{ig}$ ,  $\omega_p$ ,  $n$  e  $\varepsilon'_i$  (pois  $\sigma_{dc}$  é obtido do experimento), como parâmetros de ajuste, da qual discutiremos o comportamento térmico de  $\sigma_{dc}$  e  $\omega_p$ .

As Figuras 6.1 a 6.5 mostram as curvas tipo log-log das condutividades real e imaginária tanto para o aquecimento quanto para o resfriamento para cada uma das amostras. As amostras com  $x = 0,20$ ,  $0,33$ ,  $0,67$  e  $0,80$  apresentam respostas de condutividade bem comportadas durante o aquecimento, obedecendo com boa aproximação o comportamento quase universal da condutividade para condutores iônicos desordenados [54].

A amostra com  $x = 0,20$  apresenta uma anomalia na resposta de condutividade du-



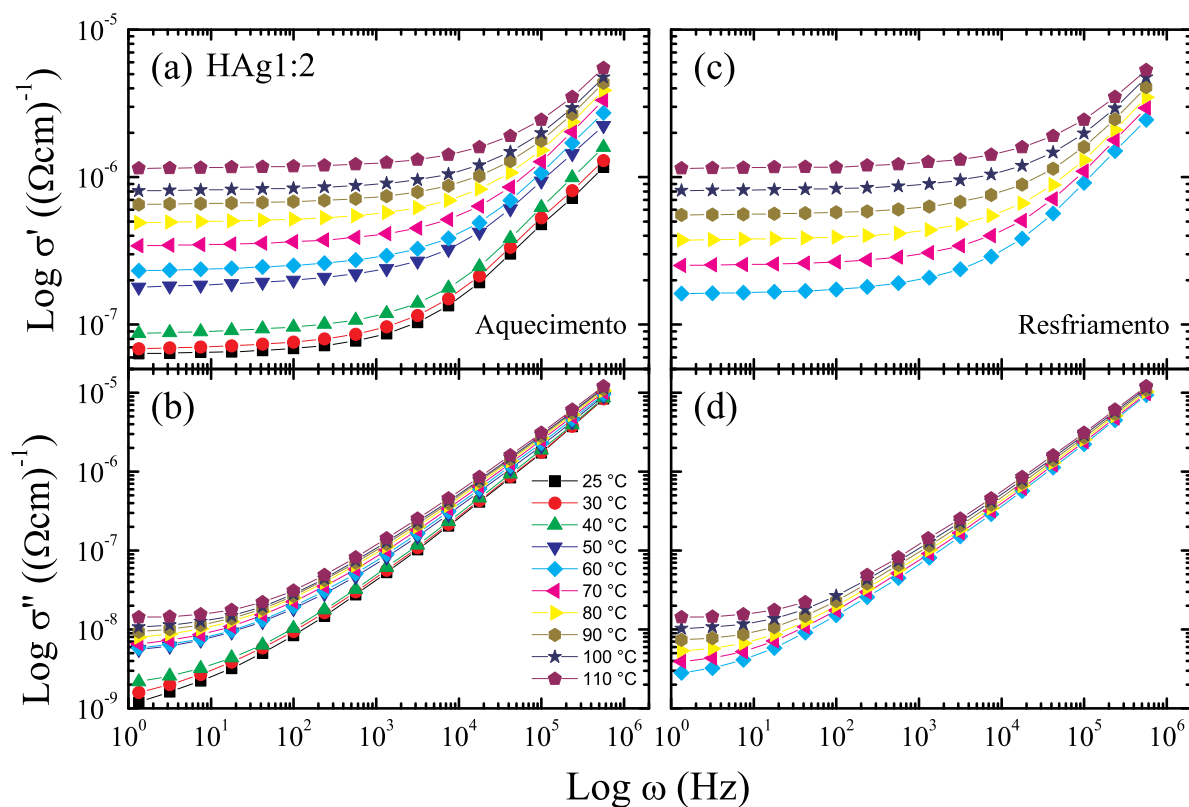


Figura 6.4: Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com  $x = 0,67$  1:2 obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d)).

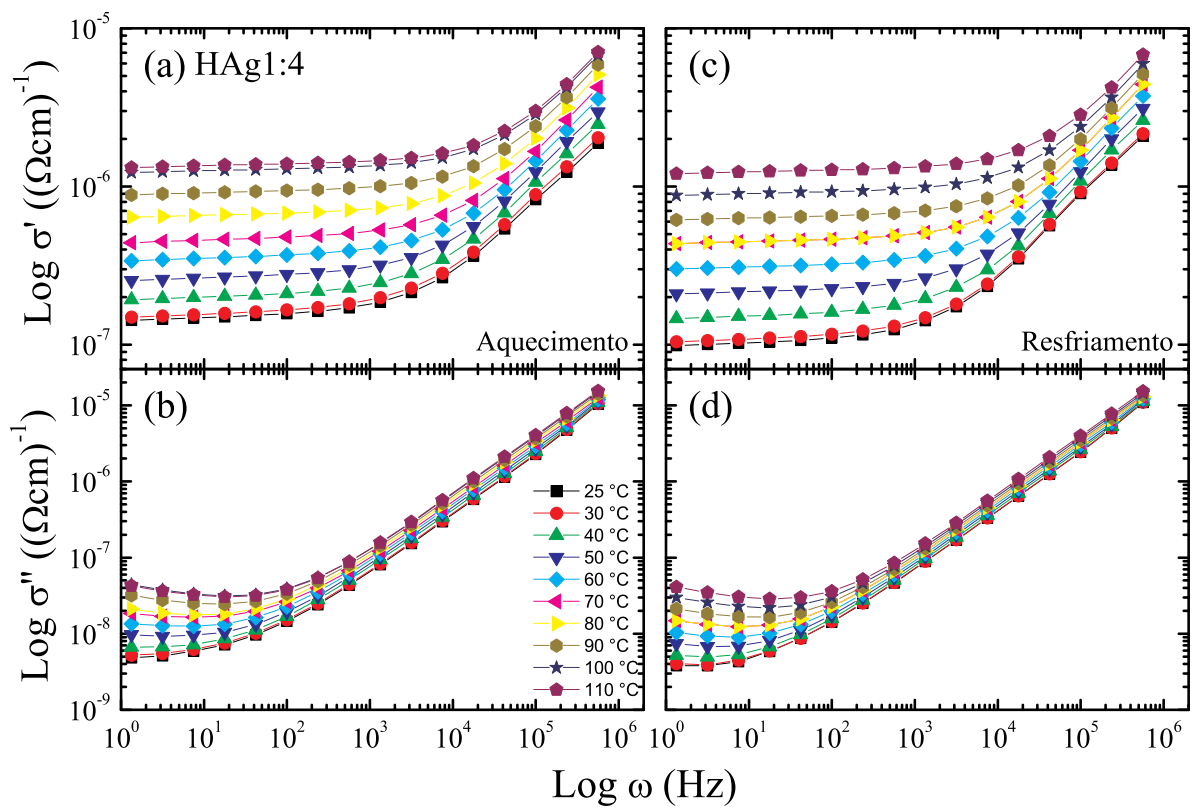


Figura 6.5: Curvas log-log das partes real ((a) e (c)) e imaginária ((b) e (d)) da condutividade para a amostra com  $x = 0,80$  obtidas durante o aquecimento ((a) e (b)) e resfriamento ((c) e (d)).

rante o resfriamento. Na Figura 6.1 vemos que a condutividade CC aumenta duas ordens de magnitude com a diminuição da temperatura. Há um fenômeno semelhante a esse registrado nas referências [11] e [28], onde as curvas de Arrhenius indicam um efeito inverso do termicamente ativado, ou seja, a condutividade diminui com o aumento da temperatura. Os autores explicam esse fenômeno em termos de transporte de  $H^+$  por moléculas de  $H_2O$  nos contornos de grãos. Com a diminuição do volume de água nos contornos de grãos que acontece durante a faixa de temperatura onde ocorre a evaporação (80 à 100 °C), a condutividade deve diminuir ao invés de aumentar. Isto pode ter acontecido com a amostra com  $x = 0,20$ , pois o experimento não foi feito com atmosfera controlada.

A amostra com  $x = 0,80$  apresenta condutividades CC variando durante o resfriamento em torno de  $10^{-7}$  à  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ , ou seja, a maior variação entre as amostras estudadas. A condutividade CC na amostra com  $x = 0,67$  à temperatura de 60 °C no resfriamento é menor que a condutividade na mesma temperatura durante o aquecimento. O mesmo pode ser observado para cada uma das amostras, com exceção de  $x = 0,20$  que apresentou anomalias.

## 6.2 Caracterização da microestrutura

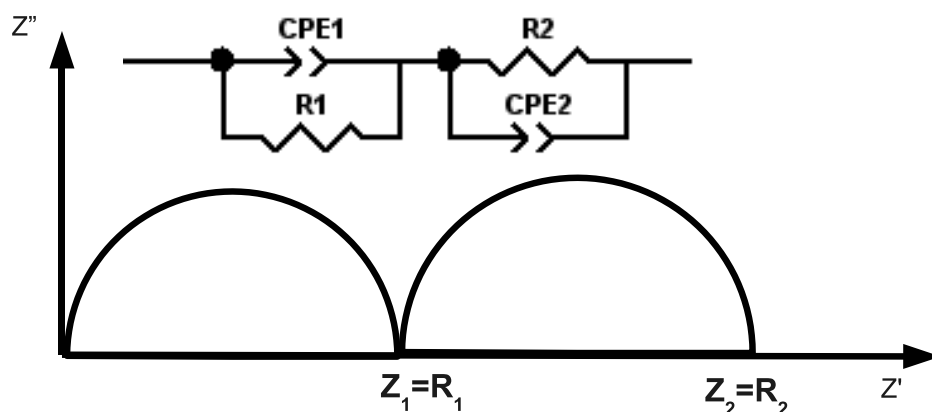


Figura 6.6: Modelo usado para caracterizar a amostra com  $x = 0,20$ , mostrando a curva de impedância complexa e o circuito equivalente.

Em materiais monocristalinos a resposta de uma determinada grandeza elétrica (impedância, permissividade, módulo elétrico) revela um material uniforme e de único processo elétrico. Em um sólido cristalino idealizado, o modelo tanto para a impedância

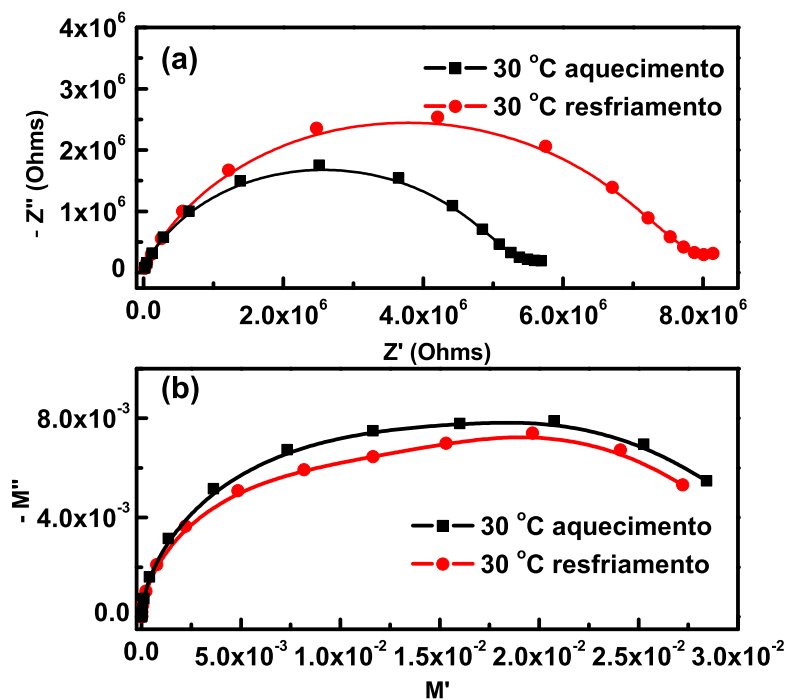
quanto para a permitividade é o de Debye[29]. No entanto, em sólidos policristalinos, onde há presença de micro ou nano cristais, aparecem efeitos devido a contribuição destes ao espectro de impedância.

A Figura 6.7(1) e (2) mostra o efeito de grãos e contorno de grãos para as amostras com  $x = 0,80$  (aquecimento e resfriamento) e  $0,20$  durante o resfriamento, respectivamente. Devido as constantes de tempo para cada processo de condução (grãos e contorno de grãos) serem muito próximas, na amostra  $x = 0,80$  só aparece um arco de impedância, enquanto para o módulo aparece a superposição de dois arcos. Para a amostra com  $x = 0,20$  a situação é contrária. Tal situação é análoga a mostrada na referência [29], onde o autor resalta a investigação tanto por arcos de impedância como de módulo elétrico para caracterizar materiais quanto a microestrutura. Esse efeito ainda aparece para a amostra com  $x = 0,67$ , mas não para as amostras com  $x = 0,50$  e  $0,33$  onde não há nenhuma resolução de contorno de grãos (vide Figura 6.8).

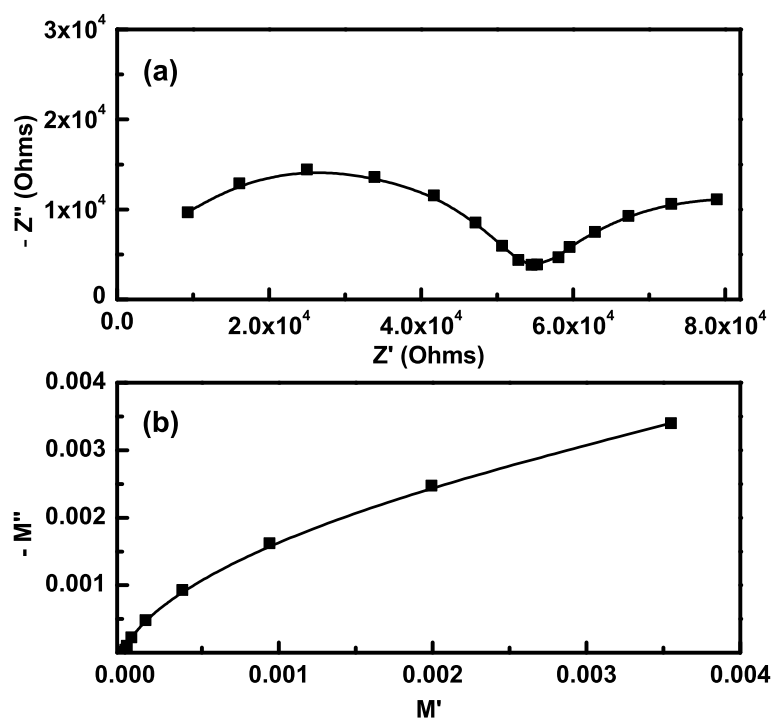
Um dos efeitos mais comuns encontrados em materiais policristalinos é o efeito CPE (do inglês Elemento de Fase Constante), que consiste na distribuição de energias de ativação, e geralmente está associado a rugosidade do material, contorno de grãos ou simplesmente distribuição de energias de ativação em condutores iônicos monocristalinos[53]. No caso de materiais policristalinos como os estudados neste trabalho, o efeito CPE está associado a microestrutura (microcristais e contornos de microcristais). A partir de agora, chamaremos os microcristais de grãos e o efeito CPE como um dispositivo usado em modelos de circuito equivalente para tratamentos de dados de espectroscopia de impedância (vide Apendice B).

A resposta de módulo elétrico da amostra com  $x = 0,80$  é típica de compostos com fase tipo Suzuki que consiste em precipitados do estado sólido formando ilhas sobre uma matriz de segunda fase[55]. Conforme é mostrado na referência, a superposição dos arcos de módulo complexo indica grãos maiores de  $1\mu m$ . Já para a amostra com  $x = 0,20$  a microestrutura é a de grãos bem próximos um do outro, ou seja contorno de grãos bem estreitos.

Para confirmar isso usamos um modelo de circuito equivalente para caracterizar a

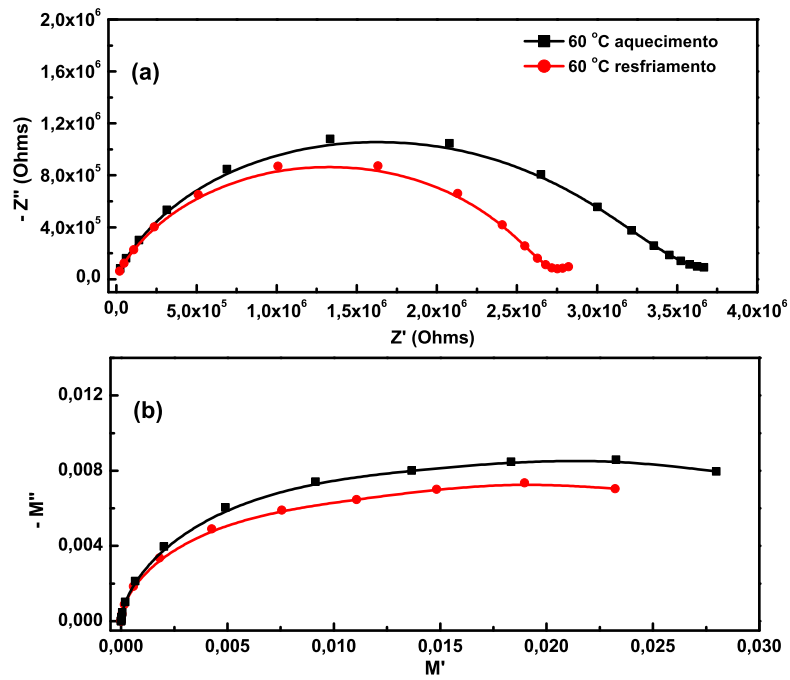


(1)

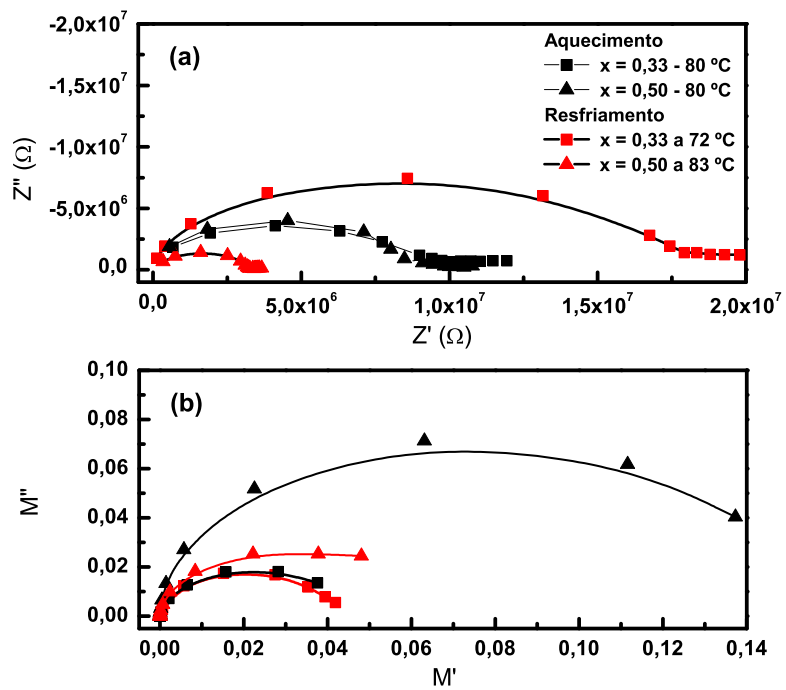


(2)

Figura 6.7: Impedância (a) e Módulo Elétrico (b) para (1)  $x = 0,80$  e (2)  $0,20$ . Situação análoga a encontrada nas referências[29, 55].



(1)



(2)

Figura 6.8: Impedância (a) e Módulo Elétrico (b) para (1)  $x = 0,67$ , (2)  $x = 0,50$  e  $0,33$ .

Tabela 6.1: Parâmetros obtidos nos ajustes de frequências para a amostra com  $x = 0,20$  durante o resfriamento.

Temperatura	$R_{ig}$ ( $\Omega$ )	$R_{cg}$ ( $\Omega$ )	$C_{ig}$ (F)	$C_{cg}$ (F)
110	$1,207 \cdot 10^6$	$6,092 \cdot 10^6$	$1,19 \cdot 10^{-10}$	$6,50 \cdot 10^{-10}$
100	$0,922 \cdot 10^6$	$4,471 \cdot 10^6$	$1,37 \cdot 10^{-10}$	$9,78 \cdot 10^{-10}$
90	$1,080 \cdot 10^6$	$5,142 \cdot 10^6$	$1,40 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-9}$
80	$0,999 \cdot 10^6$	$5,426 \cdot 10^6$	$1,31 \cdot 10^{-10}$	$1,79 \cdot 10^{-9}$
70	$0,883 \cdot 10^6$	$4,475 \cdot 10^6$	$1,59 \cdot 10^{-10}$	$2,13 \cdot 10^{-9}$
60	$0,541 \cdot 10^6$	$0,380 \cdot 10^6$	$3,80 \cdot 10^{-10}$	$1,90 \cdot 10^{-7}$
50	$0,222 \cdot 10^6$	$0,234 \cdot 10^6$	$9,33 \cdot 10^{-10}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$
40	$0,102 \cdot 10^6$	$0,099 \cdot 10^6$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$4,33 \cdot 10^{-6}$
30	$0,053 \cdot 10^6$	$0,061 \cdot 10^6$	$4,14 \cdot 10^{-9}$	$7,89 \cdot 10^{-6}$
25	$0,033 \cdot 10^6$	$0,055 \cdot 10^6$	$5,34 \cdot 10^{-9}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$

impedância da amostra com  $x = 0,20$ . O modelo consiste em dois ramos R-CPE paralelos ligados em série, tal como mostrado na Figura 6.6. A partir deste modelo fizemos os ajustes das curvas de impedância complexa para a referida amostra obtidas durante o resfriamento entre as temperaturas de 110 e 25 °C. O software usado para os ajustes é o ZView da Scribner Associates, e os detalhes matemáticos deste modelo são mostrado no Apêndice B.

A Tabela 6.1 mostra os parâmetros obtidos para os ajustes do espectro de impedância da referida amostra durante o resfriamento. Podemos constatar que, abaixo dos 70 °C, os valores das resistências estão bem próximos um do outro. As capacitâncias  $C_{ig}$  e  $C_{cg}$  são as partes capacitivas dos elementos CPE's usados no circuito equivalente.

Os modelos de circuito equivalente só fazem sentido se houver um modelo físico lhe dê suporte. O modelo de circuito equivalente nada mais é que uma aproximação de um modelo físico de microestrutura. Uma cerâmica (material policristalino) é formado de muitos micro (ou nano) cristais envolvidos por uma segunda fase que faz ligação mecânica entre eles. Estes micro (ou nano) cristais são chamados de grãos, enquanto a fase circundante de contorno de grãos. Assim, quando um material é caracterizado quanto a condutividade por exemplo, chamamos as condutividades de interior e de contorno de grãos de  $\sigma_{ig}$  e  $\sigma_{cg}$ , respectivamente.

O autor da referência [29] no capítulo 4 do seu livro descreve vários modelos físicos usados para caracterização de materiais. Os modelos descritos vão do mais simples (camadas

ou *layer*) até o mais complexo (*Maxwell-Wagner*). Para a caracterização da amostra com  $x = 0,20$  usamos dois modelos intermediários: "*brick-layer*" e "*easy-paths*". O primeiro consiste em uma matriz tridimensional de grãos cúbicos separados por contorno de grãos de camadas planas com certa espessura [29], enquanto que o segundo consiste em grãos de formato irregular onde há região de contato elétrico entre eles (ver Figura 6.9).

No modelo "*brick-layer*" geralmente pressupomos que há uma região de fase contínua separada por grãos individuais. No entanto, muitas vezes onde a condutividade de interior de grãos é maior que a de contorno de grãos ( $\sigma_{ig} > \sigma_{cg}$ ) observa-se que as energias de ativação são iguais ou muito similares [29]. Esta observação levou Bauerle[56] sugerir que há regiões onde os contornos de grãos formam bons contatos elétricos intergranulares, os chamados caminhos fáceis (do inglês "*easy-paths*" ver Figura 6.9).

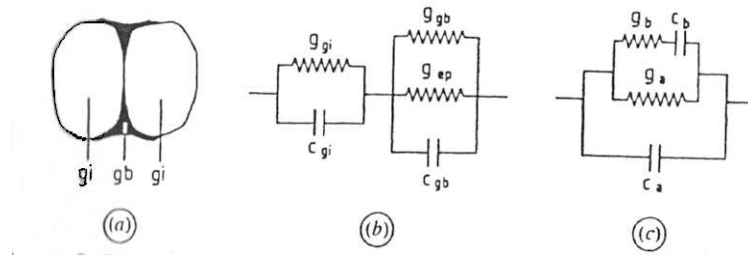


Figura 6.9: Modelo *easy-paths* para cerâmica de duas fases: (a) Representação esquemática de grãos separados por contorno de grãos descontínuos. (b) Circuito equivalente série de acordo com Bauerle(1969). (c) Circuito paralelo de acordo com Schouler(1970)[29].

A idéia de Bauerle é que os íons de oxigênio migrantes são sequencialmente e parcialmente bloqueados nos interiores e contorno de grãos. Assim resta somente a restrição dos caminhos iônicos fáceis (*easy-paths*). Desde que as permissividades de contorno e interior de grãos sejam iguais ou aproximadamente iguais ( $\varepsilon_{ig} = \varepsilon_{cg}$ ), a existência de pequeno contato intergranular não poderia afetar a capacitância  $C_{cg}$  notavelmente[29].

Um modelo um pouco diferente foi proposto por Schouler[57]. Como mostrado na Figura 6.9(c), este modelo divide a corrente iônica em dois caminhos um dos quais a condutância e a capacitância ( $G_{cg}$  e  $C_{cg}$ , repectivamente), são bloqueados capacitivamente, enquanto outro ( $G_a$ ) não é. A proporção de corrente iônica bloqueada é dada por

$$\beta = G_{cg}/(G_a + G_{cg}). \quad (6.7)$$



Os circuitos (b) e (c) da Figura 6.9 são equivalentes, como mostrado no capítulo 1 da referência [29]. Assim, a taxa  $\beta$  pode ser expressa usando o circuito equivalente série

$$\beta = R_{cg}/(R_{ig} + R_{cg}). \quad (6.8)$$

Quando temos uma situação em que as energias de ativação para grão e contorno de grão são iguais (ver secção 6.3), o parâmetro  $\beta$  serve também para estimar a porcentagem com que o grão é coberto pela fase de contorno de grão, ou seja a porcentagem da área superficial do grão que é coberta pela segunda fase. No caso da amostra com  $x = 0,20$  na temperatura de  $100^\circ\text{C}$  durante o resfriamento o parâmetro  $\beta$  é

$$\beta = R_{cg}/(R_{ig} + R_{cg}), \quad (6.9)$$

ou seja,

$$\beta = 0,83, \quad (6.10)$$

ou seja, para a amostra com  $x = 0,20$  83% da superfície dos grãos está coberta por uma segunda fase de contorno de grãos. Isto significa que o volume desta segunda fase é muito pequeno em relação volume total (grão + contorno), possibilitando que os grãos tenham contato elétrico entre si de apenas 17% da superfície total. Mas isso é somente uma estimativa. O resultado aqui apresentado, precisa ser confirmado por meio de estudos da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura.

O arranjo microestrutural supracitado, possibilita que uma pequena quantidade de condensação de água provoque uma grande mudança na condutividade iônica do material. Veremos isso na próxima secção.

### 6.3 Energias de ativação

Os parâmetros  $\sigma_{dc}$  e  $\omega_p$  são ativados termicamente, possuindo um comportamento tipo Arrhenius, dado por:

$$\sigma_{dc}(T) = \frac{\sigma_o}{T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right), \quad (6.11)$$

e

$$\omega_p(T) = \omega_{op} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{kT}\right). \quad (6.12)$$

As equações 6.11 e 6.12 descrevem a condutividade na região onde os defeitos são formados e movidos e há uma única espécie de defeito formado. Se há mais que um tipo de portador de carga, esta equação tem que ser reescrita para todos os diferentes mecanismos de condução, considerando seus expoentes e pré-fatores relevantes [58].

Se fizermos manipulações na equação 6.11, multiplicando por T e tomando o logaritmo decimal em ambos os lados da equação, obtemos a seguinte equação:

$$\log(\sigma T) = \log(\sigma_o) - \left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \cdot \log(e) = \log(\sigma_o) - \left(\frac{\Delta E}{1,985[eV/K]}\right) \left(\frac{10^4}{T}\right). \quad (6.13)$$

Com alguns cuidados o mesmo pode ser feito para a equação 6.12. Esta é a equação de Arrhenius, válida para todos os modelos de condução iônica. O gráfico de  $\log(\sigma T)$  versus  $10^4/T$  é uma reta cujo coeficiente angular é dado por  $\Delta E/(1,985 \text{ eV})$ .

Na Figura 6.10(a) e (b) são mostrados os gráficos de Arrhenius para as todas as amostras estudadas para os processo de aquecimento e de resfriamento, respectivamente. As energias de ativação foram calculadas por meio do ajuste linear das curvas mostradas nas referidas figuras. Os resultados da energia de ativação durante o aquecimento para as amostras foram de 0,30, 0,37, 0,55, 0,47 e 0,28 eV para as amostras com  $x = (0,80, 0,67, 0,50, 0,33 \text{ e } 0,20)$ , respectivamente. As energias de ativação durante o resfriamento são 0,35, 0,45, 0,57, 0,59 e  $-0,62$  eV (o sinal negativo da energia de ativação mostra que não ocorreu um processo termicamente ativado) para as amostras com  $x = (0,80, 0,67, 0,50, 0,33 \text{ e } 0,20)$ , respectivamente. Note que, com excessão da amostra com  $x = 0,20$ , o

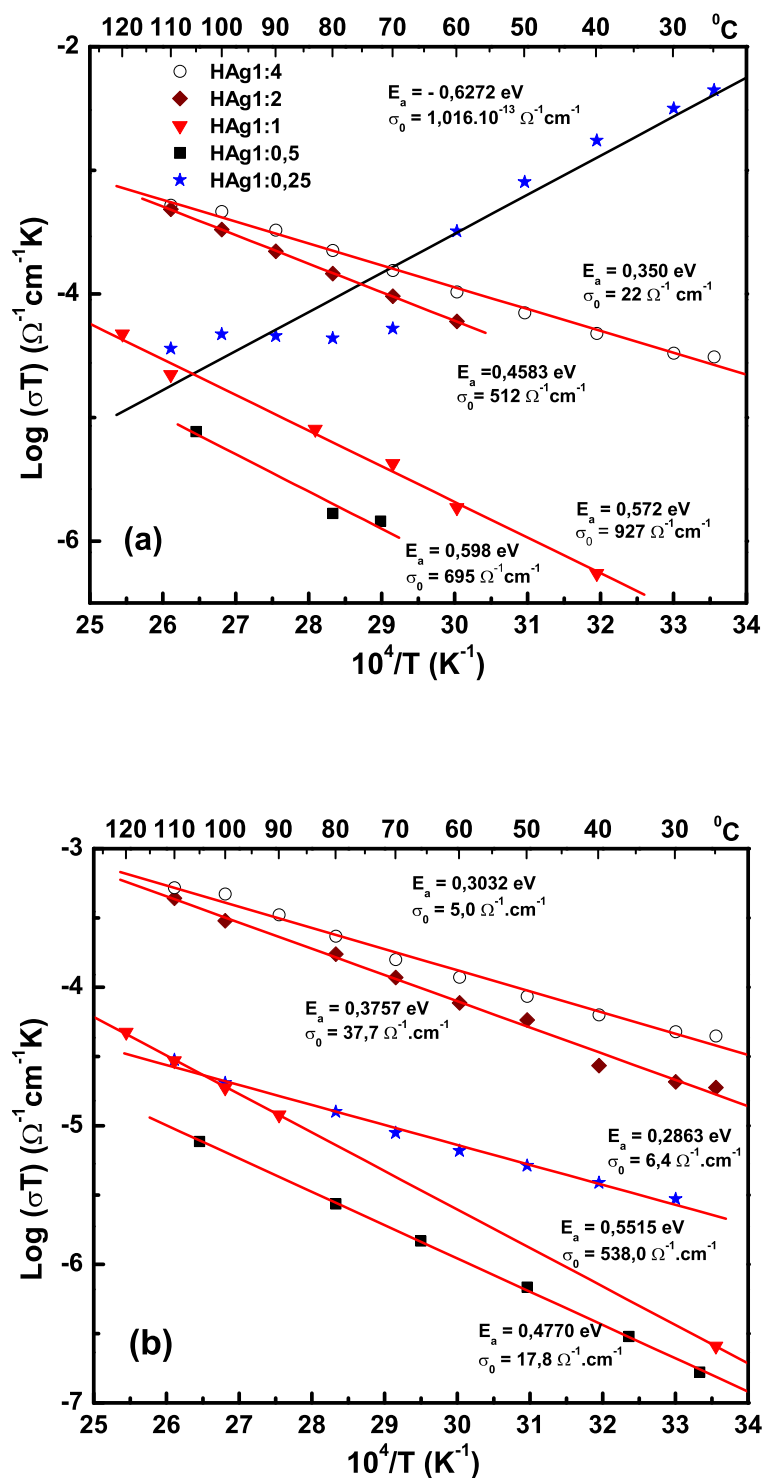


Figura 6.10: Curvas de Arrhenius para a condutividade das amostras  $H_{1-x}Ag_xTaWO_6.H_2O$  durante os processos (a) Resfriamento. (b) Aquecimento. Os números são a energia de ativação e pré-fator  $\sigma_0$ .

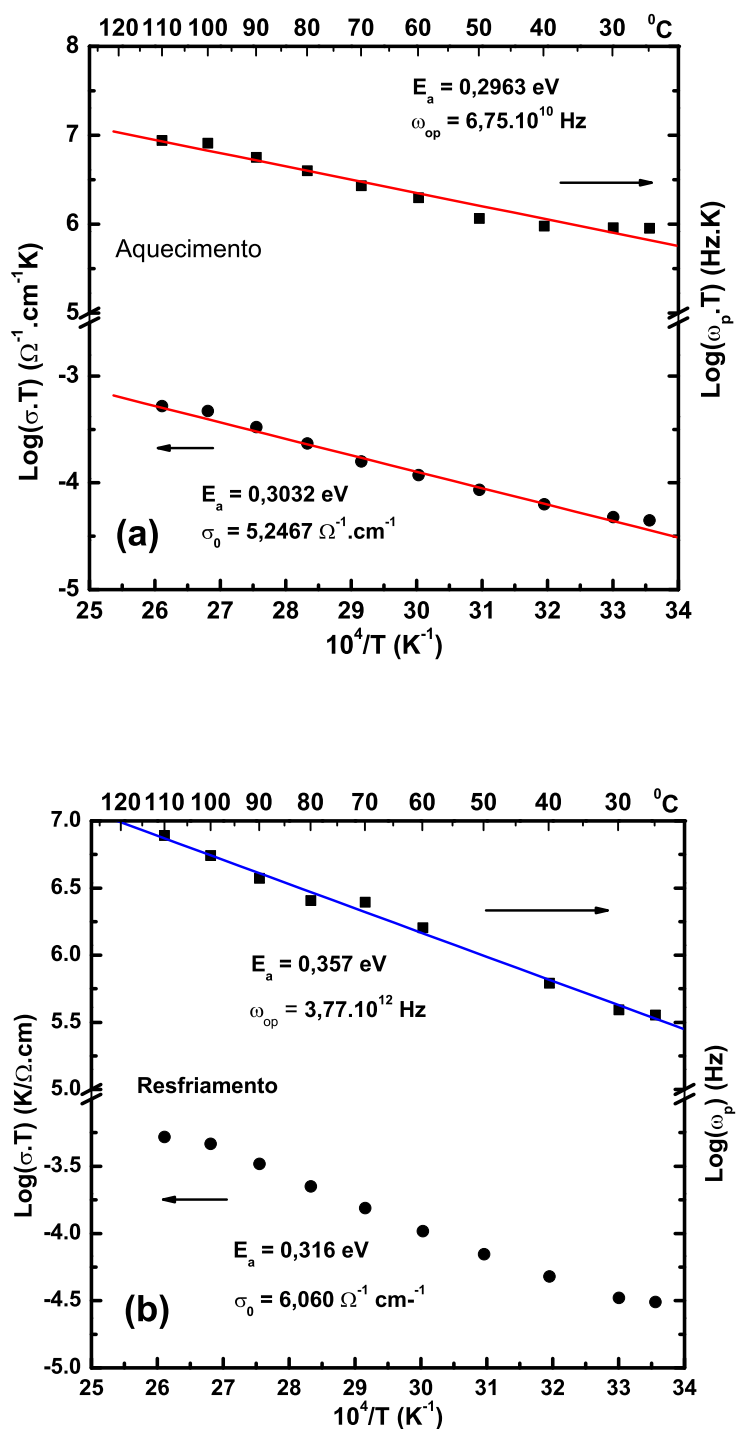


Figura 6.11: Curvas de Arrhenius para a condutividade e frequência de relaxação  $\omega_p$  para a amostra com  $x = 0,80$ , durante os processos (a) Aquecimento. (b) Resfriamento.

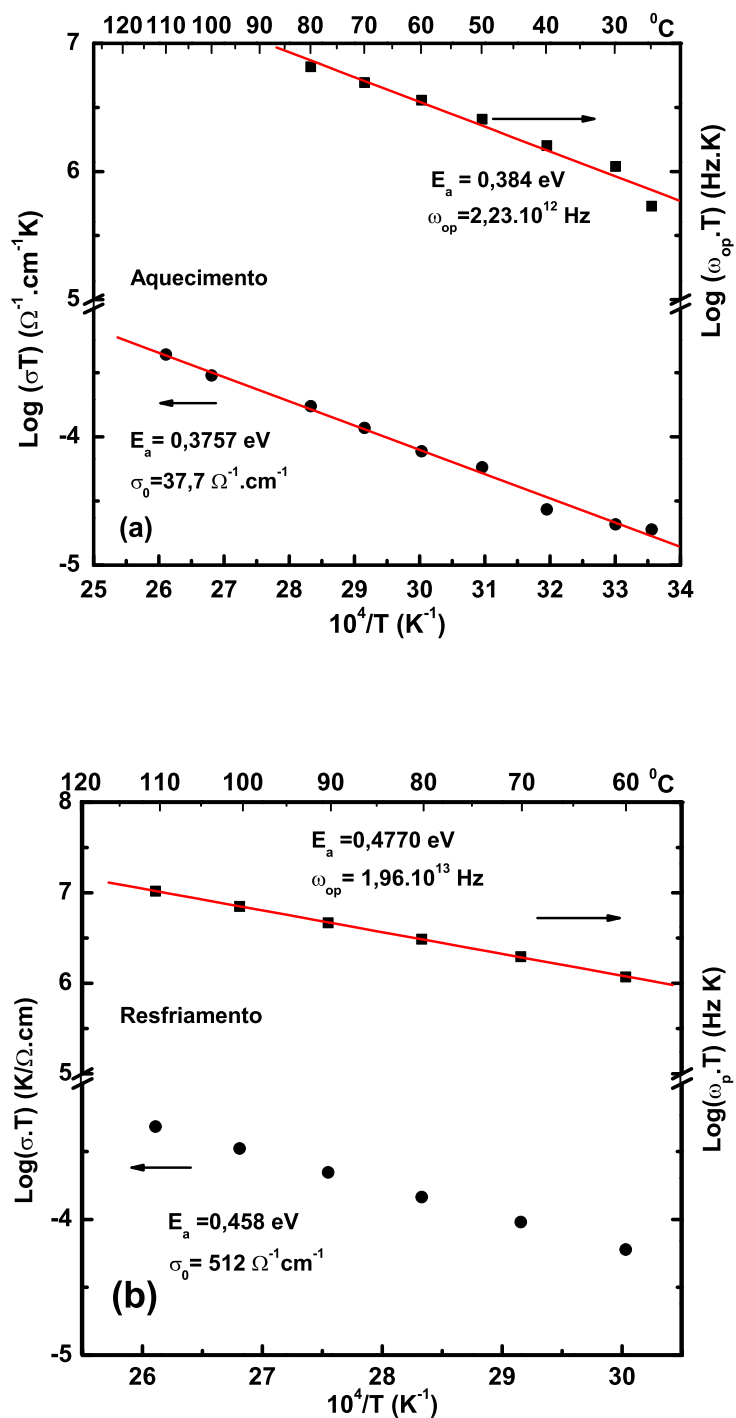


Figura 6.12: Curvas de Arrhenius para a condutividade e frequência de relaxação  $\omega_p$  para a amostra com  $x = 0,67$ , durante os processos (a) Aquecimento. (b) Resfriamento.

Tabela 6.2:  $E_a^i$  (intrínseca, parte de alta temperatura),  $E_a^{ext}$  (extrínseca, parte de baixa temperatura).

Material	$E_a^i$ (eV)	$E_a^{ext}$ (eV)	Ref.
SnO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,24	0,4	[59]
HTaWO <sub>6</sub>	0,30	0,25	[22]
LiSrTiTaO <sub>6</sub>	0,33		[38]
H <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	0,35	0,15	[60]
K <sub>0,9</sub> Mg <sub>0,9</sub> Al <sub>1,1</sub> F <sub>6</sub>	0,35		[61]
ZrO <sub>2</sub> .1,75H <sub>2</sub> O	0,35		[59]
HTaTeO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	0,36		[25]
H <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	0,42	0,16	[60]
LiSrTiNbO <sub>6</sub>	0,42		[38]
HTaWO <sub>6</sub>	0,48	0,15	[60]
LiNbWO <sub>6</sub>	0,48		[62]
Ba(Zr <sub>0,9</sub> M <sub>0,1</sub> )O <sub>3-δ</sub> (M = Gd, Y, Sc, In)	~0,5 eV		[63]
LiTaWO <sub>6</sub>	0,52		[64]
KTaWO <sub>6</sub> .H <sub>2</sub> O	0,64	0,43	[24]
HTaTeO <sub>6</sub>	0,66	0,39	[25]
LiCaTiNbO <sub>6</sub>	0,68		[38]

aumento da dopagem diminui a energia de ativação.

O sinal negativo indica que a amostra com taxa de concentração  $x = 0,20$  não caracteriza mecanismo de condução iônica tal como vimos na secção anterior 6.2. Examinando cuidadosamente a curva de Arrheniu da referida amostra, podemos constatar que há uma descontinuidade da mesma entre as temperaturas de 70 e 60 °C, onde os pontos formam duas linhas acima e abaixo da temperatura de 70 °C. A região de 70 a 100 °C é onde domina o processo de perda de água superficial de contorno de grãos conforme visto no Capítulo 1. Abaixo desta região ocorre o processo inverso: condensação de água. Isto ocorre em todo material higroscópico [11, 24, 28, 25].

Mas para entender como a condensação de água nas superfícies de contorno de grãos produz efeito observável, é necessário levar em conta o nosso conhecimento da microestrutura. Na secção anterior vimos que a estrutura da amostra com  $x = 0,20$  pode ser a de contorno de grãos de volume muito reduzido, de forma a permitir que os grãos tenham pontos de contato entre si ("easy-path"). Por essa razão iniciamos o estudo das energias de ativação de grãos e contorno de grãos.

Na Figura 6.13 é mostrado o gráfico de Arrhenius das resistências de grão ( $R_{ig}$ ) e

contorno de grãos ( $R_{cg}$ ) para a amostra com  $x = 0,20$ , cujos valores e intervalo de temperatura estão mostrados na Tabela 6.1. Os gráficos de Arrhenius mostrados na referida Figura são análogos àqueles mostrados nas referências [29] e [65].

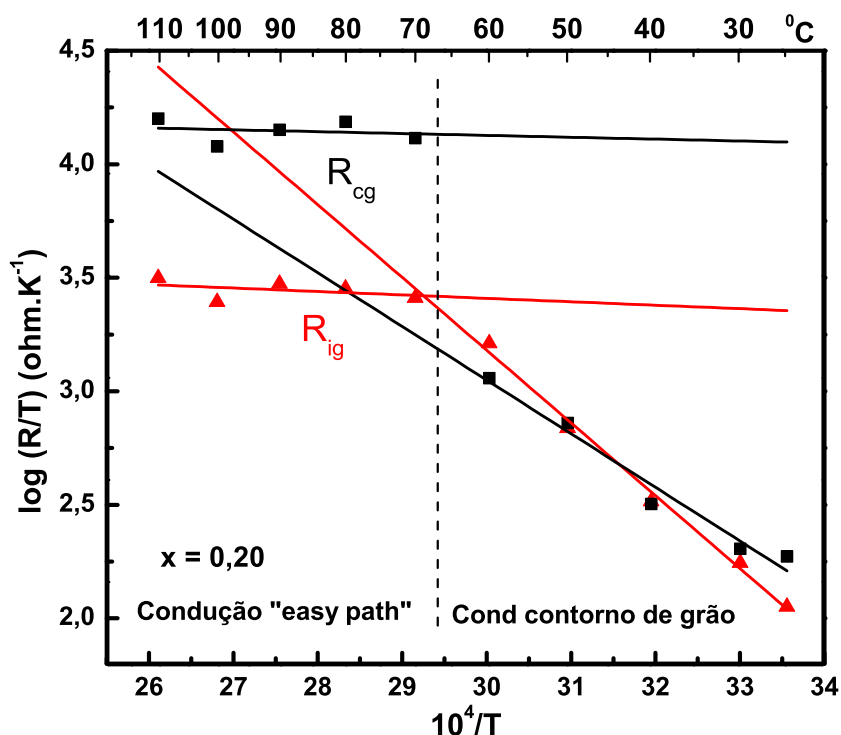


Figura 6.13: Curvas de Arrhenius para as resistências de grão e contorno de grão da amostra com  $x = 0,20$ . O gráfico indica duas regiões: Condução "easy-path" e condução de contorno de grãos.

Na região da condutividade de contorno de grão a resistência de contorno de grão  $R_{cg}$  é bem maior que a de interior de grão  $R_{ig}$  e os coeficientes angulares das retas são de 0,32 e de 0,23, ou seja, muito próximos. Já na região de condução "easy-path" os coeficientes são de 0,015 e 0,008 para as resistências de interior e contorno de grãos, respectivamente. O erro para cada coeficiente é de 0,02 para cada, ou seja, as "Energias de ativação" são praticamente iguais. Na secção anterior vimos que Bauerle [56] usou essa propriedade para explicar o modelo de condução de caminhos fáceis ("easy-path"). O fato de existir pontos onde os grãos tem contato elétrico explica o fato de existir energias de ativação de grãos e contorno de grãos iguais ou similares.

Na região de condução "easy-path" o processo térmico dominante é de evaporação da água. Mas a medida que se abaixa a temperatura, temos mais condensação de água, que faz aumentar o contato elétrico entre os grãos, diminuindo a resistência, em um processo inverso ao do aumento da resistência dos grãos. O resultado é resistências elétricas praticamente constantes nesse intervalo de temperatura.

No entanto, na região de condução de contorno de grãos ocorre um processo em que o contorno de grão domina a condução iônica do material. Nesta região, e também na outra não faz sentido dizer em energias de ativação, já que coincide com aquela em que domina a condensação da água. Isto significa que quanto mais diminui a temperatura mais água superficial tem no material aumentando a condutância. Por essa razão a "Energia de ativação" para a amostra com  $x = 0,20$  aparece negativa, quando na realidade não está ocorrendo um processo de condução iônica termicamente ativada. O que na realidade ocorre é que a condensação de água na superfície dos grãos acaba produzindo percolação de caminhos condutivos num processo bem mais rápido que o da diminuição da condutividade dos grãos. O resultado é que a condutividade de contorno de grãos predomina no material.

Nas Figuras 6.11 e 6.12 são mostradas as energias de ativação da condutividade e de  $\omega_p$  para as amostras com  $x = 0,80$  e  $0,67$  tanto nos processos de aquecimento quanto de resfriamento. Podemos constatar, pelos valores de energia de ativação apresentados, que pelo menos as amostras  $x = 0,80$  e  $0,67$  a condutividade é grandemente influenciada pela distribuição de energias de ativação ( $\omega_p$ ).

Com exceção da amostra com  $x = 0,20$ , pode-se constatar que durante o resfriamento, as amostras apresentaram energias de ativação maiores que aquelas durante o aquecimento, o que explica porque as amostras durante o resfriamento tem menor condutividade que quando estão sendo aquecidas. As diferenças de energia de ativação para cada amostra são 0,05, 0,08, 0,02 e 0,12 para as amostras com  $x = (0,80, 0,67, 0,50$  e  $0,33)$ , respectivamente. Podemos constatar que a amostra com maior diferença de energia de ativação é para a amostra com  $x = 0,33$ , isto porque não levamos em conta a amostra com  $x = 0,20$ , cujo comportamento da condutividade com temperatura resultou numa anomalia da energia de ativação (energia de ativação negativa). Se não fosse pelo



sinal negativo, a energia de ativação desta amostra corresponderia àquela do composto  $\text{HTaWO}_6$  puro e anidro[32]. O processo em que a condutividade cai com o aumento da temperatura (decréscimo de  $T^{-1}$ ) corresponde a um fenômeno associado a hidratação do material[11, 28].

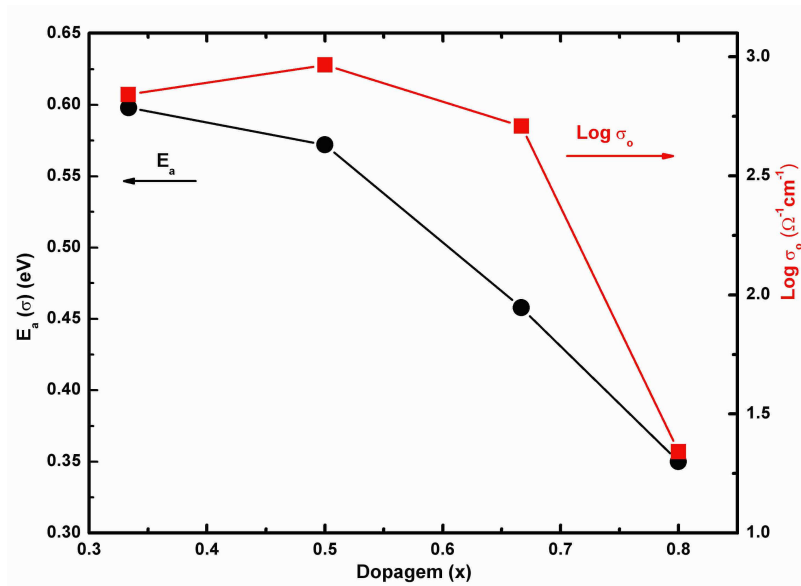
Tanto durante o aquecimento quanto durante o resfriamento as energias de ativação para essas amostras estão dentro da faixa de valores reportados na literatura, para o composto  $\text{HTaWO}_6$  puro, entre as formas hidratada e anidra (0,27 e 0,66 eV)[22]. Isto indica que a dopagem influencia positivamente na condutividade, diminuindo a energia de ativação.

## 7 *Discussão Geral*

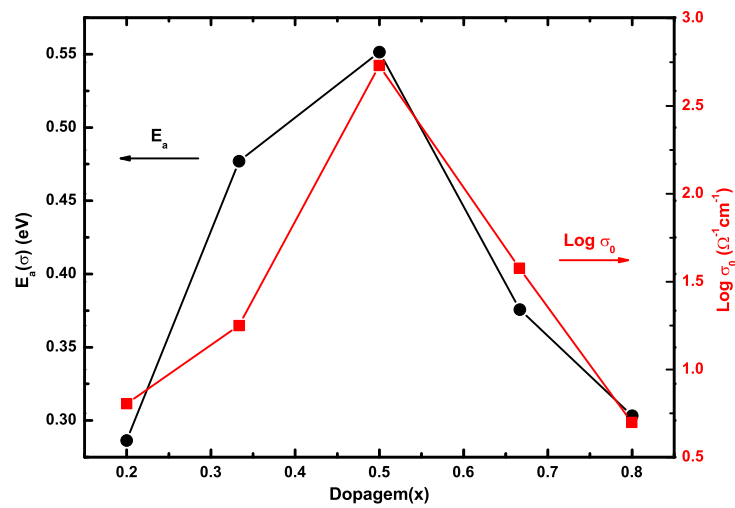
Neste Capítulo, faremos uma breve discussão sobre as conseqüências da dopagem substitucional de  $\text{Ag}^+$  em compostos pirocloro hidrogenados. Analizaremos a influência da presença da prata no composto  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sobre a condutividade iônica do mesmo.

Na Figura 7.1(a), podemos constatar a diminuição da energia de ativação com o aumento da dopagem durante o processo de resfriamento. Para entender este resultado, iniciamos nossa discussão com o material  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  dopado com prata cuja fórmula se torna  $\text{Ag}_x\text{H}_{1-x}\text{TaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Em primeiro lugar, precisamos responder a pergunta de qual é o íon condutor de carga,  $\text{H}^+$  ou  $\text{Ag}^+$ ? Pelos resultados já discutidos no Capítulo 3 sabemos que o  $\text{Ag}^+$  não pode ser o portador, caso contrário o material se degradaria no composto  $\text{TaWO}_{5.5}$ . Portanto o íon  $\text{Ag}^+$  não participa do processo, e sim o  $\text{H}^+$ . Em segundo lugar qual é o mecanismo de condução presente em nossas amostras? Conforme vimos no Capítulo 1 existem vários mecanismos de condução: saltos, tunelamento, misto (saltos e tunelamento)[22], efeito Grothus[3] e efeito de água superficial nos contornos de grãos[3]. Para cada uma das hipóteses temos objeções, vejamos:

1. Tunelamento não deve ocorrer nos materiais pirocloro devido a grande distância entre os sítios;
2. Pela objeção acima, somente deve ocorrer condução por saltos, ou seja, o mecanismo misto está descartado;
3. Efeito Grothus é pouco provável devido às grandes energias de ativação calculadas em um modelo teórico[3]. Com as grandes distâncias entre os sítios, o modelo de Grothus mostra-se incompatível com os resultados deste trabalho.



(a)



(b)

Figura 7.1: Curvas de Arrhenius para a condutividade das amostras  $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durante os processos (a) Resfriamento. (b) Aquecimento. Os números são as energias de ativação e prefatores  $\sigma_0$ .

Portanto, os possíveis mecanismos de condução existentes em nossas amostras são condução por saltos e condutividade por águas superficiais por contorno de grãos. O aumento da condutividade durante o resfriamento, é explicado pela alteração na estrutura cristalina do material. Conforme vimos no **Capítulo 5**, a introdução de íon  $\text{Ag}^+$  no sítio 16c enfraquece as ligações dos octaedros Ta-O e W-O que circundam a estrutura, aumentando as frequências de vibração dos octaedros. Portanto, se existe um enfraquecimento destas ligações existe um alargamento dos poços de potencial existentes no interior dos canais onde se localizam os átomos de hidrogênio. Como conseqüência, o íon de prata alarga o poço de potencial onde ele está localizado, se considerarmos o modelo atômico de caroço duro. Embora esse modelo seja muito irrealístico para tratar estruturas pirocloro, podemos constatar na Referência [34] que a troca de um íon do sítio 16c por um outro de maior raio iônico aumenta o volume da célula unitária e assim facilita a condutividade. Os autores mostraram que para uma substituição homovalente do cation  $\text{Gd}^{3+}$  por  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$  descobriram que a condutividade iônica decresce monotonicamente quando o tamanho médio do cátion A aumenta[34]. Os autores também demonstram que o material que possui menor distensão (“stress”) produzida pelo átomo dopante é o que tem maior condutividade. No nosso caso, ficou constatado que a amostra com  $x = 0,80$ , uma das amostras que tem menor desordem é a que possui maior energia de ativação.

O aumento da condutividade e conseqüentemente, diminuição da energia de ativação com o aumento da dopagem, está relacionado a um compromisso entre dois processos antagônicos. O primeiro é o alargamento dos canais formados por octaedros nas direções [110] provocados pela presença do íon  $\text{Ag}^+$ , e o segundo é o bloqueio exercido pelos mesmos. Pois os íons de prata não participam da condução, como já foi visto, e também obstruem a condução protônica. Assim, a probabilidade de um íon  $\text{H}^+$  encontrar um íon  $\text{Ag}^+$  que obstrui o seu caminho, restringindo os possíveis caminhos que se pode percorrer na estrutura, aumenta com a taxa de concentração de  $\text{Ag}^+$ . Em um material puro ( $\text{HTaWO}_6$ ), os caminhos mais prováveis para a condução de prótons são todas aquelas que passam pelos canais paralelos as direções [110], que para uma estrutura cúbica de face centrada são todas aquelas 6 direções que passam pelas diagonais das arestas de um

cubo, conforme mostra a Figura 7.2. No caso da amostra com taxa de concentração de prata igual a 0,80, a probabilidade de um íon  $H^+$  no centro do cubo encontrar como primeiro vizinho um segundo íon  $H^+$  ou a vacância deste (que permitiria a condução), é de  $0,2/0,8$ , que é 0,25, ou seja, 25%. Este último por sua vez, tem uma igual probabilidade de encontra outro íon de  $H^+$ , e este outro 0,25 para encontrar outro, e assim por diante, perfazendo um caminho aleatório entre os íons de  $Ag^+$  semelhante a um labirinto.

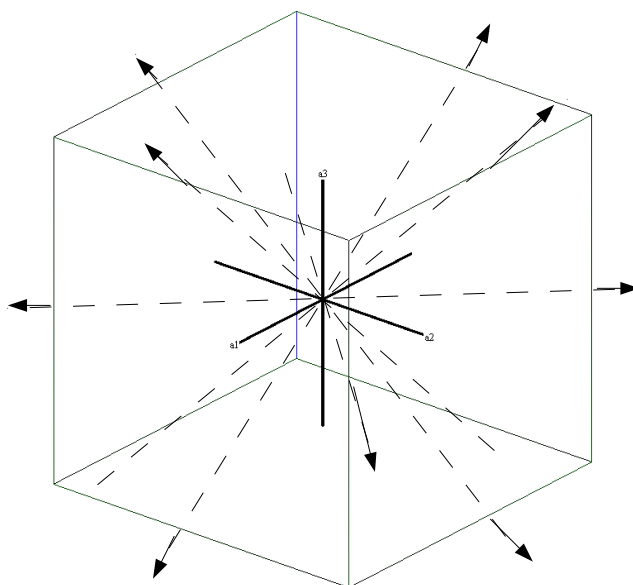


Figura 7.2: . As direções nas arestas de um cubo. O cubo localiza as direções  $[110]$  em uma célula primitiva cúbica.

O problema que relaciona possíveis caminhos aleatórios em redes bi ou tridimensionais é o de percolação, do qual ficou estabelecido um limite inferior mínimo na probabilidade de um ente físico encontrar um caminho completo em uma rede finita, que depende das dimensões e da geometria empregada. No caso de uma estrutura cúbica de face centrada, como a dos pirocloros, o limite mínimo de percolação é de 0,2[66]. Em outras palavras: a probabilidade de um íon  $H^+$  encontrar outro em 0,2 é o limite mínimo para que haja percolação. Portanto, para taxa de concentração de prata 0,80 estamos quase no limite da otimização da condutividade iônica, que nada mais é que o compromisso entre alargamento de poços de potencial e a percolação. Isto significa, que para o íon de  $Ag^+$  como dopante, a taxa de concentração pode ser melhorada pouca coisa acima de 0,80.

## *Conclusões e perspectivas*

A caracterização incluiu medidas de espectroscopia de impedância e Raman. Os resultados de espectroscopia Raman indicam que a amostra  $\text{Li}_{0,833}\text{H}_{0,167}\text{TaWO}_6$  apresenta desordem em contraste com a amostra pura que apresenta excelente cristalinidade. Quanto à estrutura, constatamos por meio de estudos vibracionais (Raman e infravermelho) com teoria de Grupos que nossas amostras trirrutilo não apresentam simetria centro-simétrica  $P4_2/mnm$  ( $D_{4h}^{14}$ ), mas a simetria não-centro-simétrica  $P\bar{4}2_1m$  ( $D_{2d}^3$ ). Já as amostras tipo  $\text{H}_{1-x}\text{Ag}_x\text{TaWO}_6$  apresentam o espectro característico das amostras pirocloro, com algumas características interessantes. Entre elas podemos citar:

1. Dependência do número de onda dos modos Ta-O e W-O com relação ao aumento da dopagem. Os modos diminuem o número de onda com relação ao aumento da dopagem;
2. Possível vazamento dos modos  $\nu_4$  e  $\nu_3$  do infravermelho (bandas de 340 e 720  $\text{cm}^{-1}$ );
3. Não foi confirmada transformação pirocloro trirrutilo para os  $\text{H}_x\text{Ag}_{1-x}\text{TaWO}_6$ , nem com estudos Raman com tratamento térmico à 700 °C por 90 min, nem com resultados dos estudos de análises térmicas (DSC e TG) e de espectroscopia Raman com altas temperaturas. Pelo menos para as amostras dopadas com prata não foi detectada essa transição[?];
4. A transformação que pode ter ocorrido nos compostos pirocloro é a de perda de massa de hidrogênio. Nosso estudo na amostra com taxa de concentração  $x = 0,50$  mostrou uma perda de aproximadamente 2%. Inferior àquela registrado para amostra pura  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , e muito inferior se a amostra também perdesse massa de  $\text{Ag}^+$  (13%).

A diferença nas condutividades DC entre os processos de aquecimento e de resfriamento, para uma determinada amostra na mesma temperatura podem ser devido a existência de águas superficiais de contorno de grãos. Essas diferenças variam para cada amostra, com diferenças menores para amostras com maior dopagem.

As energias de ativação encontradas durante o aquecimento para as amostras foram de 0,30, 0,37, 0,55, 0,47 e 0,28 eV para as amostras com  $x = (0,80, 0,67, 0,50, 0,33$  e  $0,20)$ , respectivamente. As energias de ativação durante o resfriamento são 0,35, 0,45, 0,57 e 0,59 eV para as amostras com  $x = (0,80, 0,67, 0,50$  e  $0,33)$ , respectivamente. As energias de ativação durante o resfriamento estão dentro dos limites inferior e superior para amostras puras, em suas formas anidra (0,60 eV) e hidratada (0,23 eV). Este resultado indica que a dopagem com prata influencia na diminuição da energia de ativação.

A dopagem do composto HTaWO<sub>6</sub> com Ag<sup>+</sup> aumenta a condutividade iônica. A explicação disso é que a presença do íon Ag<sup>+</sup> alarga os canais em torno dos íons H<sup>+</sup>, facilitando a condução[34]. Como consequência, pode se dar continuidade nos estudos de condutividade de materiais pirocloro dopando o material HTaWO<sub>6</sub> com diferentes íons de diferentes elementos químicos explorando diferenças de eletronegatividade entre os íons e o íon H<sup>+</sup>. Um exemplo de material que poderia ser estudado seria o H<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>TaWO<sub>6</sub>.nH<sub>2</sub>O que pode ter energia de ativação ainda mais baixa que os materiais que estudamos, além de melhor estabilidade. Outro material que ainda pode ser estudado pela espectroscopia de impedância é o Li<sub>x</sub>H<sub>1-x</sub>TaWO<sub>6</sub> trirrutilo com várias taxas de concentração. O estudo de espectroscopia de impedância não foi feito nas amostras trirrutilo, pois as amostras LiTaWO<sub>6</sub> e Li<sub>0,833</sub>H<sub>0,167</sub>TaWO<sub>6</sub> estavam sem metalização.

A amostra com  $x = 0,20$  não apresentou resultado de energia de ativação durante o resfriamento. Os resultados plotados na região de baixa temperatura é semelhante àquela registrada na literatura por vários autores[11, 24, 28, 25]. A caracterização de microestrutura indica uma possível estrutura tipo "easy-paths", que precisa ser confirmada por posteriores estudos de Microscopia Eletrônica de Varredura. Para essa amostra também é necessário um estudo de Espectroscopia de Impedância com temperatura em atmosfera controlada.

# APÊNDICE A

## Modelos de condutividade Iônica

A condução iônica nos materiais sólidos ocorre devido a defeitos pontuais que pode ser classificados como vacâncias e interstícios. Estes por sua vez podem ser gerados por um processo Schottky ou Frenkel. No primeiro, os íons positivos e negativos saem de seus sítios normais migrando para a superfície do cristal formando vacâncias(ver Figura A.1(c)). Já no defeito tipo Frenkel um íon move-se para uma posição intersticial deixando uma vacância no íon da rede. Na Figura A.1 estão ilustrados os modelos de um cristal ideal em comparação com os que possuem defeitos tipo Frenkel e Schottky. Outros processos envolvendo defeitos são ilustrados na figura A.2. Na Figura A.2a é ilustrado o mecanismo envolvendo uma vacância Schottky. No mecanismo chamado "mecanismo de vacância", o transporte é feito por um processo no qual os íons "pulam" nas vacâncias. É este último mecanismo exploramos em nosso trabalho.

O transporte iônico por meio do mecanismo de vacâncias é governado pela probabilidade de um íon saltar para a posição de um defeito. Isto por sua vez é proporcional a:

1. a probabilidade do íon saltar para o sítio de um defeito em uma dada direção por unidade de tempo, que é a frequência do salto  $\omega$ ;
2. a probabilidade que um dado sítio tenha um defeito num dos seus primeiros vizinhos; isto é a fração molar de defeitos multiplicado pelo número de primeiros vizinhos.

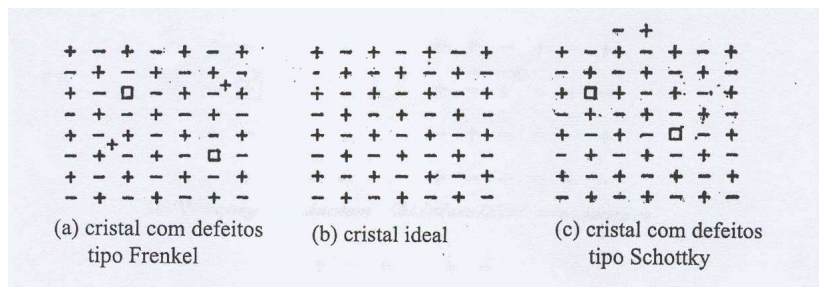


Figura A.1: Ilustração dos defeitos tipo Frenkel e Schottky[58]).



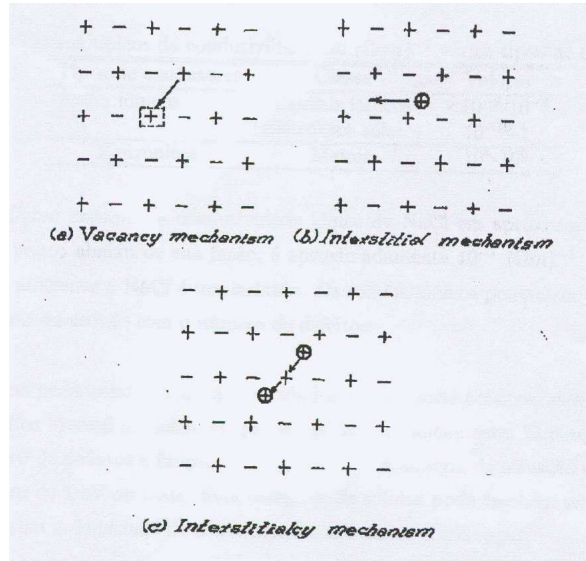


Figura A.2: Alguns possíveis mecanismos de transporte de íons nos cristais iônicos[58].

A frequência do salto  $\omega$  depende sobretudo da barreira de potencial vista pelos íons. A frequência de salto para um defeito pontual em um sólido iônico é expressa da seguinte forma:

$$\omega = \omega_o \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (\text{A.1})$$

onde  $\omega_o$  e  $\Delta G$  são a frequência para o estado fundamental (o fator pré-exponencial) e a barreira de energia livre de Gibbs, respectivamente.

Por outro lado, se considerarmos que em nosso modelo há um campo elétrico  $\vec{E}$ , temos então uma modificação da equação acima, tendo uma maior probabilidade de ocorrer o salto na direção do campo, ou seja:

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

e uma probabilidade menor para o movimento contra o campo,

$$\omega'' = \nu_o \exp\left(-\frac{\Delta G + \frac{1}{2}qaE}{kT}\right) \quad (\text{A.3})$$

O número de íons se movendo por unidade de volume na direção do campo é aproximadamente

$$n' = n(\omega' - \omega'') \approx n\omega qaE/kT, \quad (\text{A.4})$$

onde  $n$  é o número de íons intersticiais por unidade de volume e assumimos que  $qaE \ll kT$ .

Daí podemos encontrar a densidade de corrente ( $j$ ) na forma:

$$j = nq^2a^2\omega E/kT, \quad (\text{A.5})$$

e conseqüentemente a condutividade iônica é dada por

$$\sigma = j/E = nq^2a^2\omega/kT. \quad (\text{A.6})$$

Se o portador de carga pode saltar para mais de uma posição, então a equação A.6 tem que ser multiplicada por um fator numérico ( $\alpha$ )

$$\sigma = \alpha nq^2a^2\omega/kT, \quad (\text{A.7})$$

do qual substituindo a equação A.1 na equação acima obtemos

$$\sigma = \frac{nq^2a^2}{kT} \alpha \nu_o \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right). \quad (\text{A.8})$$

Em altas temperaturas  $n$  é dado pela seguinte equação

$$n_f = (NN')^{1/2} \exp(-\Delta G_f/2kT), \quad (\text{A.9})$$

que substituindo na equação A.8 temos,

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_m}{kT}\right). \quad (\text{A.10})$$

onde

$$\sigma_o = \frac{(NN')^{1/2} q^2 a^2 \alpha \nu_o}{k} \exp\left(-\frac{\Delta S_f}{2k} + \frac{\Delta S_m}{k}\right). \quad (\text{A.11})$$

A equação A.11 descreve a condutividade na região onde os defeitos são formados e movidos e há uma única espécie de defeito formado. Se há mais que um tipo de portador de carga, esta equação tem que ser reescrita para todos os diferentes mecanismos de condução, considerando seus expoentes e pré-fatores relevantes[58].

Se fizermos a manipulação da equação A.10, substituindo os termos no argumento da exponencial por  $\Delta E$ , multiplicando por  $T$  e tomando o logaritmo decimal em ambos os lados da equação, obtemos a seguinte equação:

$$\log(\sigma T) = \log(\sigma_o) - \left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \log(e) = \log(\sigma_o) - \left(\frac{\Delta E}{1,985[eV/K]}\right) \left(\frac{10^4}{T}\right). \quad (\text{A.12})$$

Esta é a equação de Arrhenius, válida para todos os modelos de condução iônica. O gráfico de  $\log(\sigma T)$  versus  $10^4/T$  é uma reta cujo coeficiente angular é dado por  $\Delta E/(1,985$

eV), onde  $\Delta E$  é a energia de ativação do processo de condução.

O modelo de saltos não contempla todos os mecanismos existentes para um íon se movimentar entre poços de potencial. Outros processos em que isso ocorre são os efeitos intrínsecos tais como por tunelamento através da barreira, mecanismo misto (saltos e tunelamento) e mecanismo de Grotthus. O efeito extrínseco é a condutividade por águas superficiais localizadas no contorno de grãos no caso de materiais policristalinos[3]. O mecanismo de condução misto (saltos e tunelamento) é proposto por Butler et.al.[22] para condução iônica do composto  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  afim de explicar a baixa energia de ativação exibida por este composto, concordando parcialmente com os resultados de Mari et.al.[11], cuja hipótese proposta é a de mecanismo por tunelamento.

Já o mecanismo de Grotthus[3] é aquele em que um dado íon em um sítio de origem não salta para um sítio de destino sem antes saltar para um sítio intermediário, formando um íon cujo movimento de libração facilita a passagem para o sítio de destino. No caso do  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  o átomo de hidrogênio do sítio 16d saltaria temporariamente para o sítio 8b formando o íon hidrônio com o fim de saltar para o outro sítio 16d desocupado. Tal hipótese é feita com base em estudos teóricos, teve a finalidade de se encontrar um caminho alternativo no mapa de potenciais em que a energia de ativação seria a menor possível a fim de explicar os valores das referências [11] e [22] (0,23 e 0,27 eV, respectivamente) para as amostras  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  puras. A energia de ativação é extraída levando-se em conta a diferença de potencial entre os pontos de mínimo e de celda do potencial do tipo Born-Mayer de dois corpos[3]. Os valores obtidos foram de 0.60 eV em concordância com um valor previamente registrado na literatura (0,66 eV)[32]. Tal resultado é registrado para amostras anidras tais como  $\text{HTaTeO}_6$ [25]. Por esta razão, os autores investigam a contribuição da água estrutural no mecanismo de condução. Partindo do pressuposto da existência de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  no sítio 8b, que é uma das hipóteses registradas na literatura, considerações teóricas foram feitas para um possível mecanismo de Grotthus envolvendo íons hidrônios na condução e difusão de íons  $\text{H}^+$  na estrutura. Tal modelo é possível se existir uma condição: que a energia do sítio 8b seja menor que a energia de ativação entre dois sítios 16d. Mas a energia de ativação calculada entre o sítio da molécula de água e o sítio mais próximo de um íon ácido  $\text{H}^+$  foi de 0,70 eV, bem maior que o valor de 0,22 eV para a amostra hidratada. Por outro lado, a distância entre esses dois sítios (1,252 Å) torna o tunelamento improvável. Além disso, a existência de íons hidrônios  $\text{H}_3\text{O}^+$  nos sítios 8b não é confirmada na literatura[22, 6].

Afim de explicar a baixa energia de ativação para amostras hidratadas, os autores da referência[3] postulam a hipótese de que a condutividade do material é devido, majorita-

riamente, a condutividade de águas superficiais em contorno de grãos. Corrobora a isso, a alta energia de ativação de amostras anidras de  $\text{HTaWO}_6$  e  $\text{HTaTeO}_6$  registradas nas referências [32] e [25]. E para comprovar essa hipótese, os autores da referência [3] sugerem estudos de espectroscopia de impedância em amostras monocristalinas.

O mecanismo de condutividade de contorno de grãos é um efeito extrínseco, que ocorre em materiais policristalinos. Este efeito é decorrente do fato de sólidos óxidos ácidos como  $\text{HTaWO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  absorverem água com muita facilidade. Isto pode explicar a diferença de energias de ativação de amostras hidratadas[3] com relação as anidras, de  $\text{HTaWO}_6$  e  $\text{HTaTeO}_6$  registradas na literatura[32, 25]. Além disso, em amostras de sólidos óxidos, a condutividade de contorno de grãos pode aumentar com aumento da área superficial dos nanogrãos, ou seja, diminuindo o diâmetro médio dos mesmos. Por esta razão torna-se necessário o estudo de condutividade destes materiais e também o estudo de sua estabilidade estrutural com relação a temperatura.

## *APÊNDICE B – Modelos usados na Espectroscopia de Impedância*

### B.1 Modelo de condutividade

Dado o número complexo

$$z = j \tag{B.1}$$

com módulo  $\rho = 1$ . Podemos escrevê-lo na forma trigonométrica

$$z = \rho (\cos \phi + j \sin \phi) \tag{B.2}$$

como segue:

$$j = 1 \cdot (\cos \phi + j \sin \phi) = \cos \phi + j \sin \phi \tag{B.3}$$

Daí, 
$$\begin{cases} \sin \phi = 1, & \phi = \frac{\pi}{2}; \\ \cos \phi = 0, & \phi = \frac{\pi}{2}; \end{cases}$$

Logo,

$$j = \cos \frac{\pi}{2} + j \sin \frac{\pi}{2}. \tag{B.4}$$

Sabendo que a potência  $n$  – ézima de um número complexo  $z$  é dado por:

$$z^n = \rho^n [\cos(n\phi) + j \sin(n\phi)] \tag{B.5}$$

podemos escrever,

$$j^n = 1^n \left[ \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + j \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right) \right] = \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + j \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right). \tag{B.6}$$

Dado o modelo da condutividade complexa,

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{dc} \left( \frac{j\omega}{\omega_p} \right)^n + j\omega\varepsilon'_i = \sigma_{dc} + \sigma_{dc} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n j^n + j\omega\varepsilon'_i \quad (\text{B.7})$$

e substituindo a Eq. B.6 nesta, temos:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{dc} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \left[ \cos(n\frac{\pi}{2}) + j \sin(n\frac{\pi}{2}) \right] + j\omega\varepsilon'_i \quad (\text{B.8})$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{dc} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \cos(n\frac{\pi}{2}) + j\sigma_{dc} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \sin(n\frac{\pi}{2}) + j\omega\varepsilon'_i \quad (\text{B.9})$$

$$\sigma(\omega) = \left\{ \sigma_{dc} \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \cos(n\frac{\pi}{2}) \right] \right\} + j \left\{ \sigma_{dc} \left( \frac{\omega}{\omega_p} \right)^n \sin(n\frac{\pi}{2}) + \omega\varepsilon'_i \right\} \quad (\text{B.10})$$

$$\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) \quad (\text{B.11})$$

## B.2 Modelos de circuito equivalente

Circuitos equivalentes são modelos empíricos que são utilizados para caracterizar materiais eletricamente. Em um circuito equivalente, os elementos representam processos físicos que ocorrem em um material, e que em conjunto permite entender e classificar as propriedades físicas do material estudado.

### B.2.1 Elemento CPE

O elemento de fase constante CPE é decorrente de uma distribuição de constantes de tempo. O efeito do elemento CPE para um circuito R-CPE paralelo no plano complexo do espectro de impedância é produzir um semi-circulo rebaixado, ou seja, com centro abaixo do eixo  $Z'$ , conforme figura abaixo.

Como mostrado na Figura B.14, quando o centro do semi-circulo é rebaixado, temos um ângulo de rebaixamento que é  $(1 - n) \cdot \frac{\pi}{2}$  e, por sua vez o angulo de fase é diminuído para  $n \cdot \frac{\pi}{2}$ , onde  $1 > n > 0$ . Para  $n = 1$  o elemento CPE se reduz a um capacitor, para  $n = 0$  o mesmo se reduz a um resistor e para  $n = -1$  temos um indutor no lugar do CPE. A impedância do elemento CPE é dada por

$$Z_{CPE} \equiv \frac{1}{A(j\omega)^n}, \quad (\text{B.12})$$

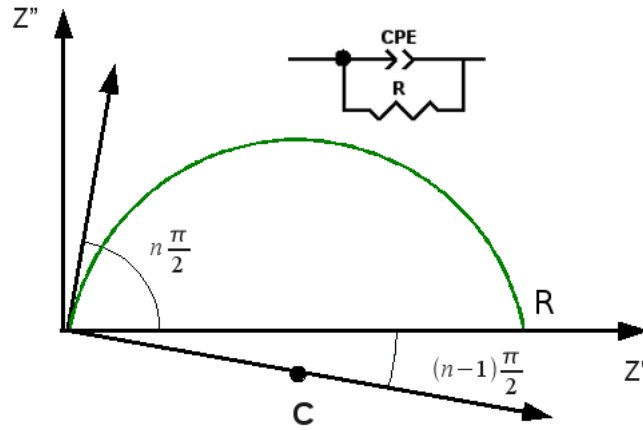


Figura B.1: Um circuito equivalente R-CPE paralelo e o seu efeito no espectro de impedância.

onde

$$A = A_0 R_0 \quad (\text{B.13})$$

e

$$\tau = (A_0 R_0)^{1/n} \quad (\text{B.14})$$

é a constante de tempo.

Assim para um circuito com dois elementos CPE tal como o do Capítulo 6, a impedância equivalente é calculada pelo inverso das impedâncias dos elementos CPE's com a dos resistores  $R_1$  e  $R_2$  da seguinte forma

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_{R_1}} + \frac{1}{Z_{CPE_1}} + \frac{1}{Z_{R_2}} + \frac{1}{Z_{CPE_2}} \quad (\text{B.15})$$

$$= 1/R_1 + A_{01}(j\omega)^{n_1} + 1/R_2 + A_{02}(j\omega)^{n_2}. \quad (\text{B.16})$$

lembrando da expressão B.14, temos

$$Z = \frac{R_1}{1 + (j\omega\tau_1)^{n_1}} + \frac{R_2}{1 + (j\omega\tau_2)^{n_2}}, \quad (\text{B.17})$$

onde  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são as constantes de tempo associadas aos elementos  $CPE_1$  e  $CPE_2$ .

## *Referências*

- [1] D. D. Hogarth, *Am. Mineral.* **62**, 403 (1977).
- [2] S. Zhuiykov, T. Ono, N. Yamazoe, e N. Miura, *Sol. Stat. Ion.* **152**, 801 (2002).
- [3] M. Catti, C. Mari, e G. Valerio, *Journ. Sol. Stat. Chem.* **98**, 269 (1992).
- [4] D. GROULT, B. RAVEAU, e C. MICHEL, *COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L ACADEMIE DES SCIENCES SERIE C* **274**, 374.
- [5] J. Lian, L. M. Wang, S. X. Wang, J. Chen, L. Boatner, e R. Ewing, *Phys. Rev. B* **87**, 145901 (2001).
- [6] D. Groult, J. Pannetier, e B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* **41**, 277 (1982).
- [7] C. Michel, D. Groult, A. Deschanvres, e B. Raveau, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **37**, 251 (1975).
- [8] B. Darriet, M. Rat, J. Galy, e P. Hagenmueller, *Materials Research Bulletin* **6**, 1305 (1971).
- [9] D. W. Murphy, R. J. Cava, K. Rhyne, R. S. Roth, A. Santoro, e S. M. Zahurak, *Solid State Ionics* **18-19**, 799 (1986).
- [10] D. Babel, G. Pausewang, e W. Viebahn, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* **B22**, 1219 (1967).
- [11] C. M. Mari, F. Bonino, M. Catti, R. Pasinetti, e S. Pizzini, *Sol. Stat. Ion.* **18-19**, 1013 (1986).
- [12] A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, e C. J. Howard, *Acta Crystallographica, Section B* **B53**, 373 (1997).
- [13] S. Hansen, A. Landa-Canovas, K. Stahl, e J. Nilsson, *Acta Crystallographica A* **51**, 514 (1995).
- [14] S. M. Eicher, J. E. Greedan, e K. J. Lushington, *Journal of Solid State Chemistry* **62**, 220 (1986).
- [15] E. Peters e H. K. Mueller-Buschbaum, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* **50**, 712 (1995).
- [16] M. A. Wise e P. Cerny, *Canadian Mineralogist* **34**, 631 (1996).
- [17] E. Ramos, J. Isasi, M. Gaitan, e M. L. Veiga, *An. Quim.* **87**, 966 (1991).



- [18] G. Blasse e A. D. M. de Pauw, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **32**, 3960 (1970).
- [19] J. L. Fourquet, J. A. L. Bail, e A. G. P, *Materials Research Bulletin* **23**, 1163 (1988).
- [20] M. Catti, ISIS Experimental Report (2002).
- [21] N. S. P. Bhuvanesh, B. R. Prasad, C. K. Subramanian, e J. Gopalakrishnan, *CHEMICAL COMMUNICATIONS* , 289 (1996).
- [22] M. A. Butler e R. M. Biefeld, *Phys. Rev. B* **19**, 5455 (1979).
- [23] N. Kumada, O. Horiuchi, F. Muto, e N. Kinomura, *Mat. Res. Bull.* **23**, 209 (1988).
- [24] C. M. Mari, M. Catti, A. Castelli, e F. Bonino, *Mat. Res. Bull.* **21**, 773 (1986).
- [25] M. Catti e C. M. Mari, *Sol. Stat. Ion.* **40/41**, 900 (1990).
- [26] E. Cazzanelli e G. Mariotto, *Sol. Stat. Ion.* **46**, 135 (1991).
- [27] E. Cazzanelli e G. Mariotto, *Sol. Stat. Ion.* **53-56**, 383 (1992).
- [28] M. Catti, E. Cazzanelli, C. M. Mari, e G. Mariotto, *J. Solid State Chem.* **107**, 108 (1993).
- [29] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, 1 ed. (JOHN WILEY SONS, 1987).
- [30] M. F. Schlesinger, *Journal Statistic Physics* **36**, 639 (1984).
- [31] G. H. Weiss e R. J. Rubin, *Adv. Chem. Phys.* **52**, 363 (1983).
- [32] C. M. Mari, A. Anghileri, M. Catti, e G. Chiodelli, *Sol. Stat. Ion.* **28-30**, 642 (1988).
- [33] A. V. Shlyakhtina, I. V. Kolbanev, O. K. Karyagina, e L. G. Shcherbakova, *Inorganic Materials* **42**, 528 (2006).
- [34] J A Díaz-Guillén, A F Fuentes, M R Díaz-Guillén, J M Almanza, J Santamaría, e C León, *Journal of Power Sources* **186**, 349 (2009).
- [35] M. A. C. de Santis, Estrutura lamelar versus estrutura pirocloro: Obtenção de compostos do tipo  $h_{1-x}ag_xtao_6$ , Dissertação de mestrado, UNICAMP-Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [36] V. Bhat e J. Gopalakrishnan, *Solid State Ionics* **26**, 25 (1988).
- [37] N. Kumada, M. Takeshita, e N. Kinomura, *Mat. Res. Bull.* **23**, 1053 (1988).
- [38] L. Sebastian e J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem.* **13**, 433 (2003).
- [39] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, e H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry An Introduction for Practitioners* (Springer, 1996).
- [40] C G Mothé e A D Azevedo, *Análise Térmica de Materiais* (iEditora, São Paulo, 2002).

- [41] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, e S. P. S. Porto, *Journal of Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
- [42] E. N. Silva, *Propriedades vibracionais de perovskitas complexas ordenadas*, Tese de doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2008.
- [43] S. M. Kostritskii, P. Bourson, M. Aillerie, M. D. Fontana, e D. Kip, *Appl. Phys.* **B** **82**, 423 (2006).
- [44] A. Dias, L. A. Khalam, M. T. Sebastian, e R. L. Moreira, *Journal of Solid State Chemistry* **180**, 2143 (2007).
- [45] A. P. Ayala, I. Guedes, E. N. Silva, M. S. Augsburger, M. del C Viola, e J. C. Pedregosa, *Journal of Applied Physics* **101**, 123511 (2007).
- [46] E. N. Silva, A. P. Ayala, I. Guedes, R. M. P. S A Larregola, M. del C Viola, e J. C. Pedregosa, *Journal of Raman Spectroscopy* .
- [47] N. G. Eror e U. Balachandran, *Spectrochim. Acta, Part A* **39**, 261 (1983).
- [48] A. A. M. J. S. ANDERSON e C. N. R. RAO, *SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY* **32**, 1067 (1976).
- [49] A. E. Lavat e E. J. Baran, *Vibrational Spectroscopy* **32**, 167 (2003).
- [50] M. LIEGEOIS e P. TARTE, *SPECTROCHIMICA ACTA PART A-MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY A* **30**, 1771 (1974).
- [51] N. F. Uvarov e E. F. Hairetdinov, *Solid State Ionics* **36**, 29 (1989).
- [52] M. M. Ahmad, K. Yamada, e T. Okuda, *Journal of Physics-Condensed Matter* **14**, 7233 (2002).
- [53] C. Leon, M. L. Lucia, e J. Santamaria, *Physical Review B* **55**, 882 (1997).
- [54] J. C. Dyre, *Journal of Physique* **46**, C8 (1985).
- [55] N. Bonanos e E. Lilley, *J. Chem. Solids* **42**, 943 (1981).
- [56] J. E. Bauerle, *Journal of Physical Chemistry Solids* **30**, 2657 (1969).
- [57] E. J. L. Schouler, *Etude des Cellules a Oxyde Electrolyte Solide per la Methode des Impedances Complexes*, Ph.d thesis, Institut National Potytechnique de Grenoble, 2005.
- [58] E. N. Silva, *Espectroscopia vibracional e de impedância em monocristais de sralf\$5\$, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Cearà, 2005.*
- [59] W. A. England, M. G. Cross, A. Hamnett, e P. J. Wiseman, *Sol. Stat. Ion.* **1**, 231 (1980).
- [60] M. D. L. Floch, J. Pannetier, C. Doremieux-Morin, e H. Arribart, *J. Chem. Phys.* **84**, 4760 (1986).
- [61] J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, e J. A. Kafalas, *Mat. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).

- 
- [62] T. Kar e R. N. P. Choudhary, *Jour. Mat. Sci. Lett.* **17**, 641 (1998).
- [63] K. D. Kreuer, S. Adams, A. Fuchs, U. Klock, W. Munch, e J. Maier, *Solid State Ionics* **145**, 295 (2001).
- [64] T. Kar e R. N. P. Choudhary, *Jour. Mat. Sci. Lett.* **19**, 809 (2000).
- [65] E. Lilley e J. E. Strutt, *Physics State Solid* **54**, 639 (1979).
- [66] C. D. Lorentz e R. M. Ziff, *Journal of Physics A* **31**, 8147 (1998).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)