



Universidade Federal do Ceará

Departamento de Física

# Irreversibilidade Estrutural em Cristais de $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ Induzida por Pressão Hidrostática

**Gilberto Dantas Saraiva**

*Orientador: Dr. Antônio Gomes de Souza Filho*

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

Fortaleza-CE, Fevereiro de 2004

# Irreversibilidade Estrutural em Cristais de $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ Induzida por Pressão Hidrostática

por **Gilberto Dantas Saraiva**

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

Banca Examinadora:

---

Dr. Antonio Gomes de Souza Filho  
Universidade Federal do Ceará (Orientador)

---

Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará

---

Dr. Ado Jório de Vasconcelos  
Universidade Federal de Minas Gerais

Fortaleza, CE 06 de Fevereiro de 2004

## Dedicatória

Ao meu Pai Manoel Pinheiro Saraiva, ao meu amigo Francisco Nacélio de L. Castelo, à minha esposa Auxiliadora e à minha filha Nicole M. Saraiva pelos bons momentos vividos.

## Agradecimentos

- À Deus, pela vida;
- Aos meus pais, Manoel Pinheiro Saraiva e Atanailde Dantas Saraiva, pelos exemplos de coragem, ousadia e honestidade;
- Ao Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho pela orientação, confiança, paciência, atenção e principalmente pela dedicação;
- Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho, pela oportunidade, incentivo, estima e co-orientação deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelo auxílio na realização dos experimentos de altas pressões e discussões dada ao presente trabalho;
- Ao Prof. Mirosław Maczka da Academia Polonesa de Ciências pelas Amostras de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  e contribuições importantes como colaborador no nosso estudo;
- Ao Prof. Morioka da Universidade de Saitama no Japão, pelo Programa de dinâmica de rede (LD) e discussões a respeito dos nossos resultados;
- Aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pela minha formação acadêmica;
- À Prof. Dra. Vólia Lemos pelas contribuições no uso das facilidades de altas pressões, instaladas na Universidade Federal do Ceará com o auxílio Prof. Visitante-FUNCAP.
- Aos Professores da Universidade Estadual do Ceará: Francisco Sales Cavalcante, Rinaldo e Silva de Oliveira, José Sidou de Albuquerque, Alexandre Gonçalves Pinheiro, Manoel Pereira e Adenair Estela pela motivação em continuar os estudos em Física;
- Ao Prof. Francisco Nacélio de Lima Castelo e família, pela hospitalidade e amizade;
- Aos colegas do laboratório de espalhamento de luz da UFC; Hulk, Zé Alves, João José, Euzenil, Waldecir, Daniel Valin, Elton José e todos os outros;
- Aos funcionários do Departamento de Física, pela contribuição no funcionamento deste estabelecimento;
- Ao Prof. Dr. Nildo L. Dias pela orientação na Monitoria e discussões nas disciplinas do curso de graduação;

- Ao CNPq pelo auxílio MCT/CNPq/CT-INFRA para a manutenção do Laboratório de altas pressões através do projeto número 411086/2003-0;
- Às instituições de fomento à pesquisa CNPq (Bolsa de Iniciação Científica), FUNCAP e CAPES (Bolsa de Mestrado) pelo auxílio financeiro.

## Resumo

Estudamos o cristal molibdato de Escândio e Potássio  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  sob altas pressões hidrostáticas usando a técnica de espalhamento Raman. Observamos que próximo de 2,0 GPa o material sofre uma drástica mudança nos espectros Raman que estão associadas a transição de fase estrutural no material. A fase de alta pressão é caracterizada pela presença de um grande número de modos Raman, indicando que ela tem uma simetria menor do que a fase inicial. Realizando cálculos da dinâmica de rede baseados num modelo parcialmente iônico fomos capazes de realizar a identificação definitiva de vários modos Raman observados na fase trigonal. Esses estudos nos forneceram subsídios essenciais para o entendimento do mecanismo responsável pelas modificações estruturais dos molibdatos. Verificamos que a transição de fase é associada com a repulsão eletrostática entre os átomos de oxigênio dos tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$  que passam a interagir um com o outro à medida que a pressão aumenta. Essa interação é observada no espectro através da diminuição da frequência (em torno de  $20 \text{ cm}^{-1}$ ) do modo de estiramento Mo-O. Identificamos que o modo de largura anômala (muito estreito), localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  interage muito fracamente com os átomos de potássio. Esse resultado, obtido através do cálculo de dinâmica vibracional, explica porque esse modo (largura de linha e frequência) não é afetado pela variação de temperatura e pressão e não apresenta anomalias durante as transições de fase. Após o processo de decompressão, observamos que a fase trigonal do cristal  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  não é recuperada, indicando que a transição de fase induzida por pressão é irreversível.

## Abstract

We have studied double layered molybdate  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  under high pressure through Raman scattering experiments. At about 2,0 GPa drastic changes are observed in the Raman spectra and they are associated with a structural phase transition. The high pressure phase is characterized by the presence of a large number of Raman modes thus indicating that the high pressure phase has a lower symmetry than the starting trigonal one. By performing the lattice dynamics calculations we have been able to make a definitive assignment of the various Raman modes observed in the experiment. In addition, the calculations allowed us to get fundamental insights about the mechanism driving structural modifications in the molybdates, that is associated with the electrostatic repulsion between the oxygen atoms due to the decreasing of Mo-O bonds lengths and O-O distances. The very narrow stretching mode, observed at  $926 \text{ cm}^{-1}$  involves large stretching motion of the Mo-O1 bond only. This bond projects into the inter-layer and interacts weakly with  $\text{K}^+$  cations only. As a result of these very weak interactions, the  $926 \text{ cm}^{-1}$  mode is practically not sensitive to the applied pressure and temperature variation. Upon releasing pressure the spectrum of the starting trigonal phase was not recovered thus indicating that pressure induced an irreversible phase transition in the  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystal.

# Conteúdo

Agradecimentos . . . . .	iv
Resumo . . . . .	vi
Abstract . . . . .	vii
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 O Material <math>\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2</math></b>	<b>4</b>
1.1 Introdução . . . . .	4
1.2 Propriedades estruturais do $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . . . . .	4
1.3 Motivação da presente investigação . . . . .	7
<b>2 Materiais, técnicas e modelos</b>	<b>9</b>
2.1 Introdução . . . . .	9
2.2 Parte experimental . . . . .	9
2.2.1 Materiais: crescimento e preparação das amostras . . . . .	9
2.2.2 Técnicas: arranjos experimentais utilizados nas medidas sob a variação de pressão . . . . .	10
2.3 Parte teórica . . . . .	14
2.3.1 Modelo teórico: cálculo da dinâmica de rede . . . . .	14
<b>3 Resultados e discussões</b>	<b>19</b>
3.1 Introdução . . . . .	19
3.2 Modos vibracionais do $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . . . . .	19
3.2.1 Cálculo da dinâmica de rede . . . . .	22

3.3	KSc(MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> sob altas pressões . . . . .	25
3.4	Irreversibilidade da transição de fase . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Conclusões</b>	<b>37</b>
<b>Anexo A</b>		<b>42</b>
	Fundamentos da espectroscopia Raman . . . . .	42
<b>Anexo B</b>		<b>46</b>
	Artigo Publicado . . . . .	48

# Lista de Figuras

1.1	Célula unitária da fase trigonal do cristal $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ (grupo espacial $D_{3d}^3$ ). O eixo $C_3$ passa através da ligação Mo-O1. . . . .	5
2.1	Célula de pressão a extremos de diamante utilizada neste trabalho. (1) parafuso onde aplica-se a força; (5) alavanca que a transmite a força até um pistão móvel no outro extremo [36, 37]. . . . .	12
2.2	Corte lateral do compartimento da amostra (figura superior) e uma visão lateral da gaxeta (figura inferior) [36, 37]. . . . .	13
2.3	Espectrômetro Jobin Yvon T64000 utilizado nas medidas de espalhamento Raman. . . . .	14
3.1	Espectro Raman do $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ obtido à temperatura e pressão ambiente. Neste experimento foi usado a linha de laser 514,5 nm. . . . .	21
3.2	Cálculo dos autovetores dos modos Raman ativos no cristal de $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ na fase trigonal. Os valores entre parêntesis são as frequências experimentais. Os átomos Sc e K não contribuem para os modos Raman ativos. . . . .	23
3.3	Espectros Raman para o cristal de $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ durante o aumento de pressão hidrostática. Os gráficos mostram as regiões de baixa (a) e alta frequência (b). O pico marcado com um asterisco em (a) é uma linha de plasma do laser e foi usada para a calibração do espectro. . . . .	27

3.4	Frequências <i>vs.</i> Pressão colocados em gráfico para os modos Raman mais intensos (na região de alta frequência) observado durante o aumento (círculos sólidos) e diminuição (círculos abertos) de pressão. As linhas sólidas são ajustes aos dados experiemtais usando a equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ . A linha vertical pontilhada indica a pressão em torno da qual ocorre a transição de fase. . . . .	29
3.5	Espectros Raman para o cristal de $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ durante a descompressão. Os gráficos mostram as regiões de baixa (a) e de alta (b) frequência dos espectros. O espectro mais baixo do eixo horizontal inferior em cada figura é relativo ao espectro do $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ na fase trigonal (antes da compressão). O pico marcado com um asterisco em (a) é uma linha de plasma do laser e foi usado para a calibração do espectro. . . . .	31
3.6	Espectros Raman da fase de alta pressão no cristal $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ medidos à altas pressões (linhas sólidas) e à pressão ambiente (linhas pontilhadas) depois da compressão. . . . .	35
A.1	Diagrama ilustrando um processo de espalhamento de radiação. . . . .	45
A.2	Relação de dispersão dos fônons para a primeira zona de Brilouin de um sistema cúbico. A linha próxima ao eixo $\omega$ representa a dispersão da luz. . . . .	47

# Lista de Tabelas

3.1	Análise do grupo fator para a simetria $D_{3d}$ . $n(N)$ = número de modos vibracionais; $n(T)$ = número de modos translacionais para os átomos K e Sc; $n(T')$ = número de modos translacionais para as unidades tetraedricas $\text{MoO}_4^{2-}$ ; $n(L)$ = número de modos libracionais; $n(i)$ = número de modos internos; IR=infravermelho. . . . .	20
3.2	Parâmetros do potencial (equação 3.2) usado para o cálculo da dinâmica de rede do $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . . . . .	25
3.3	Valores de frequências calculados através da dinâmica de rede e observados experimentalmente para a estrutura trigonal. Listamos a simetria dos modos e a respectiva identificação: [estiramento simétrico ( $\nu_1$ ), estiramento anti-simétrico ( $\nu_3$ ), dobramento simétrico ( $\nu_2$ ), dobramento anti- simétrico ( $\nu_4$ ), translação ( $T'$ ) e libração (L)]. . . . .	26
3.4	Valores de $\omega_0$ e dos coeficientes de pressão $\alpha$ para a fase trigonal e para a fase de alta pressão do cristal $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . . . . .	30

# Introdução

O estudo dos processos físicos induzidos por altas pressões hidrostáticas é um tema bastante ativo na pesquisa científica. A importância dessas investigações, dentre outros aspectos, se deve ao fato de que o conhecimento adquirido neste tipo de estudo é fundamental para o entendimento da formação dos minerais constituintes do interior do planeta onde as condições de pressão são bastante hostis. Nesta perspectiva, o estudo de processos físico-químicos sob altas pressões hidrostáticas constitui uma abordagem multidisciplinar envolvendo a física, a química e a geologia. Do ponto de vista de física dos materiais, a pressão hidrostática pode ser considerada como uma ferramenta *limpa* e a mais *eficiente* para estudar o delicado balanço entre as forças de longo e curto alcance. Esse balanço de forças é o mecanismo responsável pela estabilização estrutural dos materiais. Duas grandes linhas de pesquisa no campo das altas pressões hidrostáticas estão bastante desenvolvidas e constituem-se no estudo das transições de fase estruturais (cristalina  $\rightarrow$  cristalina) e no estudo dos processos de amorfização (cristalina  $\rightarrow$  amorfa). A primeira linha de pesquisa é muito importante na construção de diagramas de fase dos diversos materiais e serve como teste para os modelos termodinâmicos que descrevem as transições de fase e a estabilidade termodinâmica dos mesmos. A segunda linha de pesquisa fornece elementos essenciais no que diz respeito à natureza das interações atômicas e sobre os fenômenos de ordem e desordem. A primeira observação de uma fase amorfa usando compressão estática foi observada por Brixner [1] no composto  $Gd_2(MoO_4)_3$  que pertence à família dos molibidatos. Os materiais molibidatos são bastante promissores como materiais protótipos para elucidar interessantes fenômenos envolvidos no processo de amorfização tais como a decomposição química do composto sob altas pressões [2]. Como a espectroscopia Raman é uma técnica muito sensível às variações nas ligações

químicas, ela é uma das ferramentas mais apropriadas para investigar os diversos tipos de transformações estruturais que os materiais experimentam sob a variação de pressão hidrostática.

Os materiais pertencentes à família dos molibidatos formam uma grande classe de compostos inorgânicos que apresentam interessantes propriedades físicas e químicas bem como aplicações tecnológicas no campo da catálise [3, 4] e da eletrônica quântica [5]. Os molibidatos de uma forma geral têm sido estudados por diferentes técnicas experimentais tais como; absorção no infra-vermelho [6, 7, 8, 9], difração de raios-X [1, 2, 10, 11, 12], espectroscopia Raman [10, 13, 14], espalhamento Brillouin [15, 16], entre outras. Alguns compostos dessa classe de materiais apresentam fenômenos de amorfização, quando submetidos à altas pressões hidrostáticas, como é o caso do composto cristalino  $\text{Se}_2(\text{MoO}_4)_3$  recentemente estudado no nosso grupo de espectroscopia Raman [17]. Uma característica comum dos molibidatos é a riqueza de fenômenos apresentados tais como amorfização e pré-amorfização, deformação, decomposição química e transformações cristalográficas [2] quando estes são submetidos à variação de temperatura e pressão.

O presente trabalho está direcionado ao estudo do molibidato  $\text{KSc}(\text{MoQ})_2$  submetido à variação de pressão hidrostática (no intervalo de 0,0 até 5,0 GPa) através da espectroscopia Raman. O comportamento dos modos vibracionais do cristal de  $\text{KSc}(\text{MoQ})_2$  em função da pressão permitirá entender as propriedades estruturais e principalmente a interação entre os grupos poliatômicos  $\text{MoO}_4^{2-}$  e, a influência dessa interação nas propriedades do material, na estabilização das novas fases e nos mecanismos de transição de fase. Esta Dissertação está organizada da seguinte forma.

No Capítulo 1 será apresentado um panorama geral dos estudos já realizados no cristal de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . Descrevemos os principais resultados obtidos em diferentes condições de temperatura no que diz respeito às propriedades estruturais e aos mecanismos das transições de fase.

No Capítulo 2 apresentamos as técnicas experimentais e a base do método teórico usado no nosso estudo. Descrevemos o crescimento e preparação das amostras e a montagem da célula de altas pressões para a realização dos experimentos de espectroscopia Raman. Descrevemos também os princípios básicos do modelo utilizado para o cálculo

de dinâmica de rede do material explicando o papel de cada termo do potencial atômico.

No Capítulo 3 apresentamos de forma detalhada, a descrição dos modos vibracionais do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  sob variação de pressão hidrostática. Discutimos a transição de fase observada no material, induzida por variações nessa variável termodinâmica. Ainda neste capítulo apresentamos os resultados obtidos com o cálculo de dinâmica de rede para a determinação dos autovalores e autovetores da fase inicial, buscando uma compreensão da dependência dos modos vibracionais sobre altas pressões. Foi dado ênfase em especial ao estudo do modo localizado em  $926\text{ cm}^{-1}$ , que apresenta um comportamento singular em comparação com os demais modos. Os aspectos revelados na dinâmica de rede nos permitiram entender e propor o mecanismo responsável pela transição de fase induzida por pressão no  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ .

No Capítulo 4 concluímos o nosso trabalho evidenciando os principais resultados obtidos nesta Dissertação e os futuros estudos na busca de uma melhor compreensão das propriedades físicas de outros membros da família dos compostos molibidatos e os respectivos tungstatos isostruturais através do uso de outras técnicas.

No Anexo I apresentamos uma breve descrição da teoria do espalhamento Raman e no Anexo II incluímos uma cópia do artigo publicado durante o desenvolvimento dessa Dissertação.

# Capítulo 1

## O Material $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$

### 1.1 Introdução

Neste capítulo descrevemos os principais resultados e discussões relatadas na literatura a respeito das propriedades estruturais do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  em diferentes condições de temperatura, bem como o que motivou o estudo do espectro Raman desse material em função da pressão hidrostática.

### 1.2 Propriedades estruturais do $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$

O composto  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  pertence à família dos molibidatos e são representados quimicamente pela fórmula  $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ , onde  $\text{M}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  e  $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Cr}$  [18, 19, 20, 21]. Esse grupo de materiais é caracterizado pela presença de uma transição de fase ferroelástica induzida por variação de temperatura. A fase paraelástica destes cristais apresenta simetria trigonal com grupo espacial  $\text{D}_{3d}^3$ , possuindo uma fórmula por célula unitária. A célula unitária do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  é mostrada na Figura 1.1. A transição de fase ferroelástica no  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  é caracterizada pelo dobramento do eixo cristalográfico  $c$  levando ao desaparecimento da simetria trigonal. Adicionalmente, foi concluído que a transição de fase ferroelástica é de segunda ordem dentro da precisão experimental das técnicas utilizadas no estudo dessa transição. Com base nos resultados experimentais foram realizadas análises dos possíveis grupos que a fase ferroelástica po-

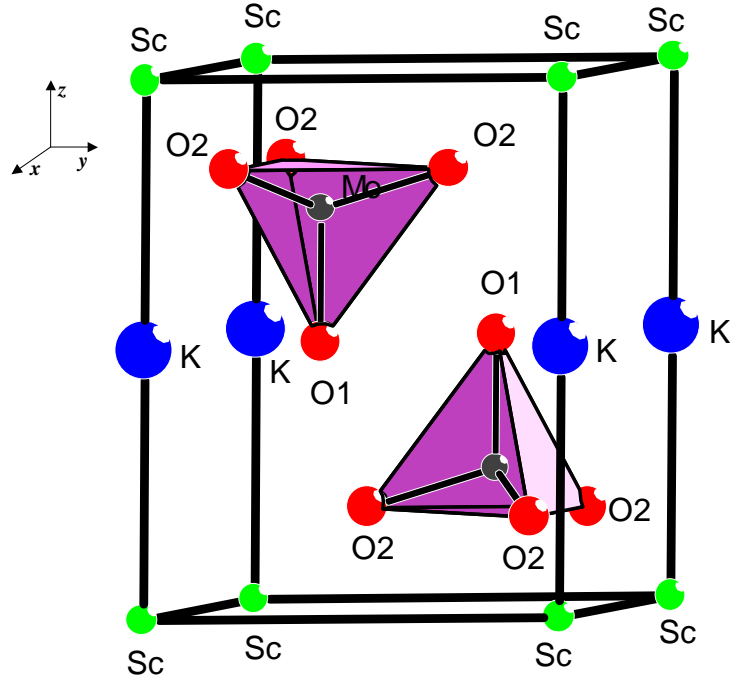


Figura 1.1: Célula unitária da fase trigonal do cristal  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  (grupo espacial  $D_{3d}^3$ ). O eixo  $C_3$  passa através da ligação Mo-O1.

deria apresentar e foi sugerido que a transição de fase era associada a um modo "soft" duplamente degenerado pertencente ao contorno da Zona de Brillouin. Assim, os possíveis grupos espaciais abaixo do ponto da transição de fase são  $C_{2h}^6$ ,  $C_{2h}^3$  e  $C_1^1$  [22]. Estudos realizados em alguns membros dessa família de cristais tais como  $\text{RbIn}(\text{MoO}_4)_2$  e no iso-estrutural tungstato  $\text{KSc}(\text{WO}_4)_2$  sugerem a existência de uma fase incommensurável em baixas temperaturas [23, 24].

O  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ , em particular, experimenta três transições de fase em função da temperatura para  $T < 300 \text{ K}$ . Do conhecimento do autor, não existem estudos na literatura para  $T > 300 \text{ K}$ . A primeira ocorre da fase trigonal para uma estrutura ferroelástica a 260K [22]. Estudos de espectroscopia Raman revelaram a presença de dois modos "softs" abaixo da temperatura de transição de fase [25, 26]. Posteriormente foi observado o desdobramento dos modos duplamente degenerados, indicando a perda da simetria trigonal. Os estudos de espectroscopia óptica mostraram que a estrutura dos domínios ferroelás-

ticos resultante da transição de fase em 260K, consiste de três estados orientacionais cada um deles com simetria monoclinica [22, 27]. Mostrou-se que o cristal  $\text{KSc}(\text{MoQ})_2$  pode ser encontrado em um dos três possíveis domínios através da aplicação de pressão uniaxial ao longo do eixo  $x \parallel C_2$  e que a estrutura do cristal é  $C_{2h}^3$  [27]. Também foi mostrado que a transição de fase é acompanhada por uma deformação espontânea ("strain"). Estudos de espalhamento Brillouin dos fônons se propagando ao longo do eixo  $x$  mostraram uma descontinuidade nos valores de frequência do modo longitudinal abaixo de 260K [26]. Descontinuidades semelhantes foram observadas nas medidas ultrasônicas das constantes elásticas  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  e  $C_{66}$ , e apenas uma fraca anomalia foi observada para a constante elástica  $C_{33}$  [28]. Estudos recentes de ressonância eletrônica de spin (ESR) são consistentes com o cenário de que ocorre um dobramento da célula unitária ao longo do eixo cristalográfico  $c$  e que a estrutura cristalina a baixo de 260K é mesmo  $C_{2h}^3$  [29]. O dobramento do parâmetro de rede  $c$  foi também confirmado por estudos de difração de raios-X [28, 30], mas ainda existem dúvidas a respeito da determinação precisa da estrutura cristalina (grupo espacial) abaixo de 260 K.

A segunda transição de fase no  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  é de primeira ordem e ocorre em torno de 180 K, sendo tratada como uma transição da fase ferroelástica para uma fase com estrutura triclinica [22]. No entanto, os resultados de difração de raios-X [31, 32] não são consistentes com a simetria triclinica ou monoclinica abaixo de 180 K, conforme sugerido pelos estudos espectroscópicos [22].

A terceira transição de fase no molibdato  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  foi descoberta por meio de estudos de ESR [23, 29]. A transição é de primeira ordem e ocorre em torno de 240 K. Esses estudos também sugerem que no intervalo de temperatura 260 K - 2400 K a estrutura é incomensurável. Portanto, essa transição pode ser tratada como do tipo "lock in". Os resultados de ESR sugerem, entretanto, que a transição para uma fase incomensurável só se completa abaixo de 240 K e a fase incomensurável e comensurável coexistem no  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . A existência da transição de fase em 240 K foi confirmada por estudos ópticos e de raios-X [28, 30], mas nenhuma anomalia foi observada nas medidas de capacidade calorífica na temperatura da transição [33]. Estes estudos indicam que abaixo de 240 K a estrutura é monoclinica  $C_{2h}^3$ . O caráter da estrutura não está bem compreendido

e duas possibilidades têm sido propostas. A estrutura é simultaneamente ferroelástica e incomensurável, ou ela é comensurável com simetria monoclínica  $C_{2h}^3$ . Portanto a transição de fase em 240 K pode ser tratada como sendo uma transição do tipo "lock in" de uma fase incomensurável para a fase  $C_{2h}^3$ , ou como sendo uma transição de fase entre duas fases monoclinicas ferroelásticas.

Estudos recentes de espectroscopia Brillouin [15], combinados com estudos anteriores, sugerem as possíveis sequências de transições de fase, em função da temperatura  $T < 300 K$ , para o  $KSc(MoO_4)_2$ :

$$\begin{aligned}
 i) & D_{3d}^3 \xrightarrow{T_1=260K} C_{2h}^6 \xrightarrow{T_2=240K} C_{2h}^3 \xrightarrow{T_3=180K} C_{2h}^6, \\
 ii) & D_{3d}^3 \xrightarrow{T_1=260K} C_{2h}^6 + \text{incomensurável} \xrightarrow{T_2=240K} C_{2h}^3 \xrightarrow{T_3=180K} C_{2h}^6.
 \end{aligned}$$

Entretanto, é necessário a realização de mais investigações experimentais e teóricas para elucidar a natureza das fases estáveis no  $KSc(MoO_4)_2$  abaixo de 260 K, especialmente no que concerne ao intervalo de temperatura entre 240 e 260 K.

### 1.3 Motivação da presente investigação

Estudos de espalhamento Raman relatados na literatura sobre os molibidatos e tungstatos isoestruturais ao  $KSc(MoO_4)_2$ , quando estes são submetidos à variação da temperatura, possuem uma característica marcante: um modo de estiramento da unidade  $MoQ^{2-}$  apresenta uma largura de linha muito pequena ( $2,5-5 \text{ cm}^{-1}$ ) e é pouco afetado pela variação dos cátions  $M^+$  e  $M^{3+}$ , sendo observado na faixa de frequência que vai de 926 a  $931 \text{ cm}^{-1}$ . De fato, tanto as frequências quanto as larguras de linhas para estes picos finos são praticamente independentes da temperatura e não são afetados pela transição de fase ferroelástica presente nestes compostos [15, 20]. A interação entre os tetraedros  $MoQ^{2-}$  é responsável pela diferença estrutural entre cada uma das fase estruturais encontradas nos molibidatos e tungstatos. A investigação da correlação entre estes picos estreitos e a configuração dos tetraedros nos molibidatos deverá fornecer informações fundamentais para a compreensão dos mecanismos responsáveis pelas transições estruturais e possivelmente algum "insigth" sobre as rotas de amorfização presentes em alguns membros da

família dos molibidatos. Uma maneira de entender e inferir as interações dos tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$  é através da aplicação de pressão hidrostática, pois as ligações químicas e as configurações dessas unidades são muito sensíveis a essa variável termodinâmica, cujo efeito primário é induzir variações consideráveis no volume do sistema.

A pressão hidrostática é a ferramenta ideal para o estudo das interações entre os grupos poliatômicos  $\text{MoO}_4^{2-}$ . A perturbação realizada no sistema por essa técnica é bastante *intensa* e muito mais *limpa* que a perturbação introduzida pela variação de temperatura. A intensidade dessa perturbação é evidenciada no fato de que alguns GPs produzem variação de volume (decréscimo de 5 %) maiores do que aquela produzida pela variação de temperatura até poucos graus perto do ponto de fusão. O termo *limpa* vem do fato de que enquanto a temperatura provoca variações tanto no volume quanto na população de fônons, a pressão hidrostática provoca apenas mudanças no volume.

O objetivo primário do nosso trabalho é estudar o comportamento do  $\text{KSc}(\text{MoQ})_2$  sob a variação de pressão (ainda não relatado na literatura), e observar instabilidades estruturais do tipo transições cristalino-cristalino e cristalino-amorfo, e determinar as quantidades  $(\frac{\partial\omega}{\partial P})$  para os diversos modos. Esses últimos parâmetros são fundamentais para a determinação dos coeficientes de Grüneisen que representam os expoentes nas leis de escala envolvendo temperatura e volume do material. Um outro objetivo consiste em buscar o entendimento do porque desses compostos apresentarem um estiramento da unidade  $\text{MoO}_4^{2-}$  de largura *anômala*, sendo este independente da temperatura (modo quase *harmônico*), em contraste com os demais modos. Através do cálculo de dinâmica de rede e medidas de espalhamento Raman, visando entender o comportamento peculiar desse modo de estiramento e as possíveis correlações deste com os mecanismos de transição de fase.

# Capítulo 2

## Materiais, técnicas e modelos

### 2.1 Introdução

Neste capítulo descreveremos os materiais, as técnicas experimentais e o modelo teórico empregado no nosso estudo. Apresentamos uma breve descrição do crescimento e preparação das amostras, do aparato experimental utilizado na realização dos experimentos de espalhamento Raman sob altas pressões hidrostáticas, e os princípios básicos do modelo utilizado no cálculo da dinâmica de rede.

### 2.2 Parte experimental

#### 2.2.1 Materiais: crescimento e preparação das amostras

O crescimento do cristal molibdato de Escândio, e Potássio,  $\text{KSc}(\text{MoQ})_2$  foi realizado por meio da técnica de resfriamento lento de uma mistura de  $\text{KSc}(\text{MoQ})_2$  como soluto e  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  como solvente na razão de 1:1. O resfriamento ocorreu à taxa de 2K por hora. O crescimento desses cristais foi realizado no "Institute For Low Temperature and Structure Research", pertencente à Academia Polonesa de Ciências, pelo Prof. Mirosław Maczka. Os cristais passaram inicialmente pelas etapas de corte e polimento que consistem basicamente em adequar o tamanho da amostra,  $80\mu\text{m}$  de espessura, às dimensões do compartimento que a abriga na célula de alta pressão.

## 2.2.2 Técnicas: arranjos experimentais utilizados nas medidas sob a variação de pressão

### Célula de pressão

A célula de pressão usada nos nossos experimentos foi uma do tipo “Diamond Anvil Cell” (DAC), cujo projeto foi desenvolvido por Piermarini and Block[34] . Um desenho esquemático da célula de pressão está mostrado na Figura 2.1. O princípio funcional desta célula é bastante simples. A amostra é colocada entre as faces paralelas dos dois diamantes como esquematicamente ilustrado na parte inferior da Figura 2.2. Os dois diamantes são pressionados um contra o outro por uma força externa. Na célula DAC que utilizamos, a força externa é produzida girando um parafuso composto de molas pratos (1). Esta força é transmitida aos diamantes por um braço de alavanca (5), fazendo com que um dos diamantes (montado num pistão móvel) seja empurrado contra o outro (diamante fixo). Os diamantes devem estar bem alinhados para assegurar o bom funcionamento da célula e principalmente evitar a quebra dos mesmos. O alinhamento é realizado observando num microscópio o padrão de franjas originado da interferência ótica. Um ponto muito importante num experimento de pressão hidrostática é o limite hidrostático do fluido usado como meio transmissor da pressão. Entre os diversos fluidos orgânicos, a mistura metanol:etanol 4:1 é conhecido por manter sua hidrostaticidade, à temperatura ambiente, até pressões de 10,4 GPa. Este limite pode ser estendido a 15,0 GPa adicionando água na proporção 16:3:1 de metanol:etanol:água. A célula de pressão que utilizamos possui um limite superior nominal de 9,0 GPa citejr93, freire95. Usamos como fluido transmissor de pressão a mistura metanol:etanol 4:1. A calibração da pressão foi realizada utilizando o método do deslocamento das linhas de luminescência  $R_1$  e  $R_2$  do ruby,  $Al_2O_3:Cr^{3+}$ . É bem estabelecido que as energias das linhas  $R_1$  e  $R_2$  são funções lineares da pressão até o limite de 10 GPa. O valor de pressão em unidades de GPa pode ser calculado usando a seguinte relação empírica [35]

$$P = \frac{\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0}{7,535}, \quad (2.1)$$

onde  $i$  varia de 1 a 2 e  $\omega_{Ri}^o$  (em unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ) é a energia das linhas  $R_1$  e  $R_2$  à pressão atmosférica. A precisão na determinação da pressão usando este método é da ordem de 3%. A câmara da amostra está ilustrada na Figura.2.2. Ela consiste de um buraco de diâmetro de  $200\mu\text{m}$  furado no centro de uma marca (identação) feita numa folha de metal que é chamada de gaxeta ("gasket"). O material da gaxeta geralmente é "inconel" X750 e a espessura da parte identada varia de 0,10 a 0,15 mm. Após furar o buraco, a gaxeta é colocada de volta sobre o diamante fixo na mesma posição em que foi realizada a identação. Após essa etapa, a amostra (um pequeno pedaço com  $80\mu\text{m}$  em espessura) e um pequeno pedaço de "ruby" são colocados dentro do buraco. Finalmente, o buraco é preenchido com a mistura metanol:etanol 4:1 e então fechado trazendo o diamante superior sobre a gaxeta. Toda essa operação de montagem é realizada com o auxílio de um microscópio ótico. A célula está pronta para a realização dos ensaios.

## Medidas Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um sistema micro-Raman usando a geometria de retro-espalhamento. Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro da Jobin Yvon T64000, equipado com uma CCD ("Charge Coupled Device") resfriada a  $N_2$  líquido, mostrado na Figura.2.3. As fendas do espectrômetro foram configuradas para se obter uma resolução espectral melhor que  $2\text{ cm}^{-1}$ . A linha  $488,0\text{ nm}$  ( $2.54\text{ eV}$ ) de um laser de Argônio (Spectra Physics, modelo 161B-13) foi utilizada para a excitação dos espectros. Um microscópio Olympus equipado com uma lente de distância focal  $f = 20,5\text{ mm}$  e abertura numérica  $NA = 0,35$  foi utilizada para focalizar o laser na superfície da amostra. A densidade da potência incidente na amostra foi de  $100\text{ W/cm}^2$ . O diâmetro do feixe que atinge a superfície da amostra é calculado pela fórmula[38]:

$$D = \frac{1,22\lambda}{NA} \quad (2.2)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz usada no experimento. Usando os valores acima especificados para a lente que utilizamos no presente experimento, o diâmetro do feixe é de  $1,8\mu\text{m}$ . Entre as medidas da luminescência do rubi e a obtenção do espectro Raman da

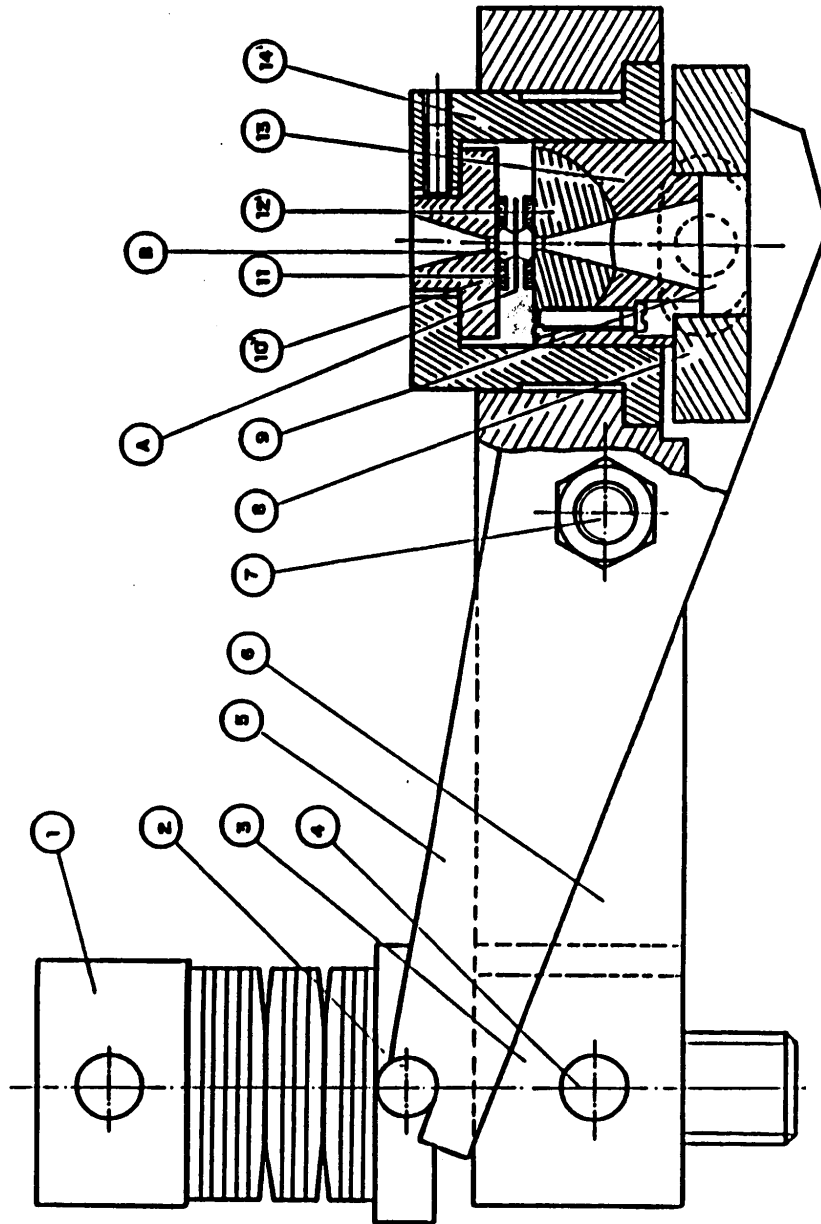


Figura 2.1: Célula de pressão a extremos de diamante utilizada neste trabalho. (1) parafuso onde aplica-se a força; (5) alavanca que a transmite a força até um pistão móvel no outro extremo [36, 37].

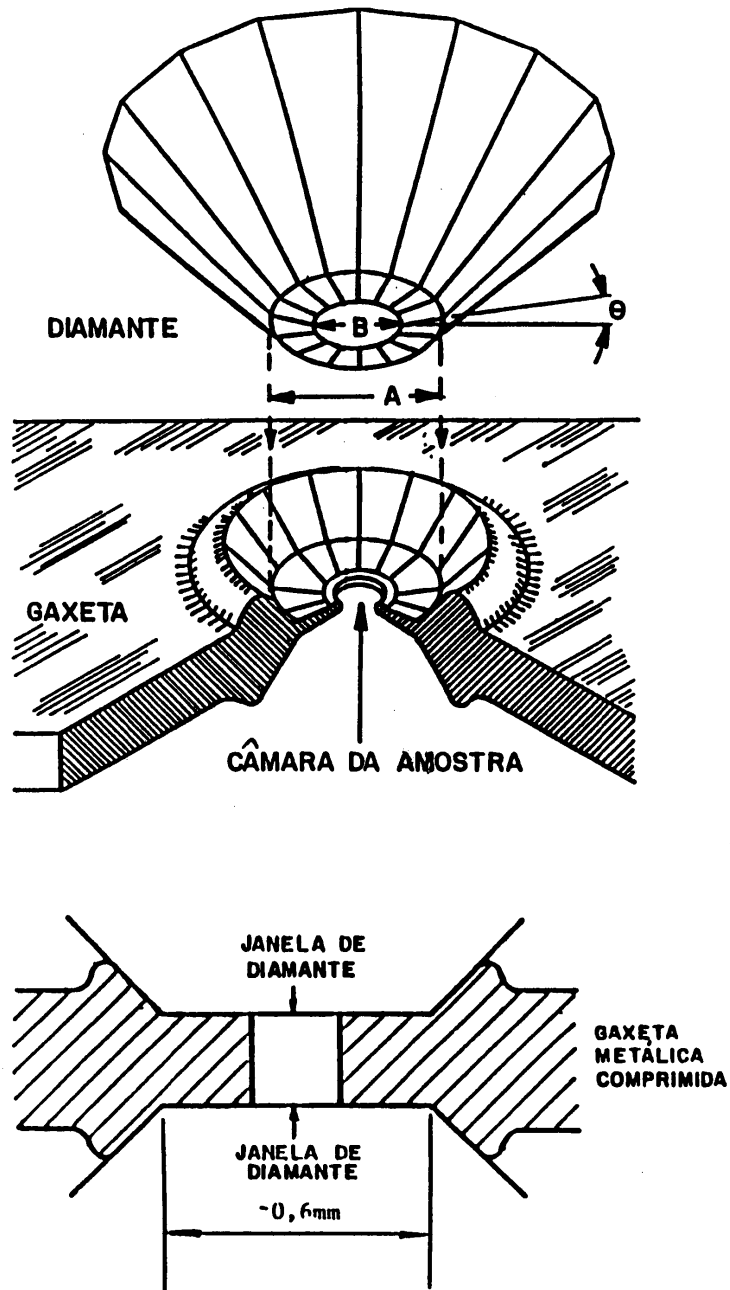


Figura 2.2: Corte lateral do compartimento da amostra (figura superior) e uma visão lateral da gaxeta (figura inferior) [36, 37].

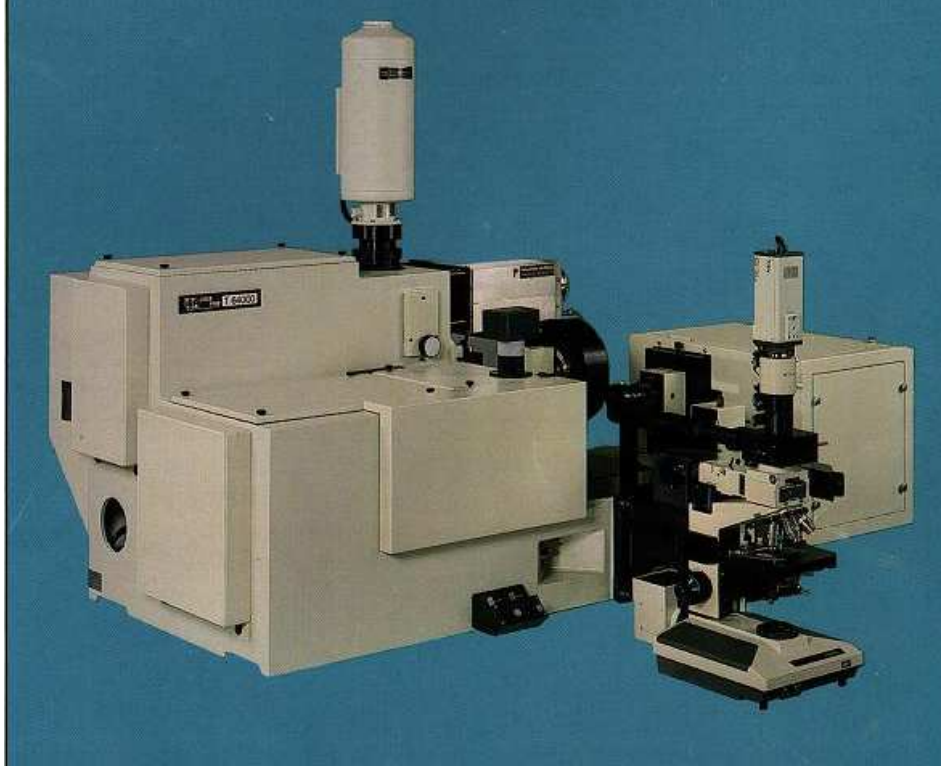


Figura 2.3: Espectrômetro Jobin Yvon T64000 utilizado nas medidas de espalhamento Raman.

amostra havia um intervalo de 15 minutos para o relaxamento da câmara e estabilização da pressão sobre a amostra.

## 2.3 Parte teórica

### 2.3.1 Modelo teórico: cálculo da dinâmica de rede

A dinâmica vibracional do material foi modelada usando um modelo clássico[39]. A energia potencial do cristal pode ser expandida em uma série de Taylor em torno da posição de equilíbrio como uma função dos deslocamentos atômicos.

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{(\mathbf{l}, n, \alpha)} \sum_{(\mathbf{l}', n', \alpha')} \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x(\mathbf{l}, n)_\alpha \partial x(\mathbf{l}', n')_{\alpha'}} \right)_0 x(\mathbf{l}, n)_\alpha x(\mathbf{l}', n')_{\alpha'} + \dots \quad (2.3)$$

A equação do movimento para a  $\alpha$  - ésima componente cartesiana é obtida através da equação de Newton sendo dada por:

$$m_n \ddot{x}(\mathbf{l}, n)_\alpha = -\frac{\partial \Phi}{\partial x(\mathbf{l}, n)_\alpha} = -\sum_{\mathbf{l}^0, n^0, \alpha^0} \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x(\mathbf{l}, n)_\alpha \partial x(\mathbf{l}', n')_{\alpha^0}} \right)_0 x(\mathbf{l}', n')_{\alpha^0}, \quad (2.4)$$

onde  $\mathbf{l}$  e  $n$  são os índices da rede e dos átomos na célula unitária, respectivamente. Introduzindo o símbolo

$$F(\mathbf{l}, n, \alpha, \mathbf{l}', n', \alpha') \equiv \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x(\mathbf{l}, n)_\alpha \partial x(\mathbf{l}', n')_{\alpha^0}} \right)_0, \quad (2.5)$$

a equação do movimento pode ser expressa por:

$$m_n \ddot{x}(\mathbf{l}, n)_\alpha = -\frac{\partial \Phi}{\partial x(\mathbf{l}, n)_\alpha} = -\sum_{\mathbf{l}^0, n^0, \alpha^0} F(\mathbf{l}, n, \alpha, \mathbf{l}', n', \alpha') x(\mathbf{l}', n')_{\alpha^0}. \quad (2.6)$$

Para resolver a equação acima, assumimos soluções na forma de onda plana

$$x(\mathbf{l}, n)_\alpha = X(n)_\alpha \exp i(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \quad (2.7)$$

Derivando a equação 2.7 e substituindo na equação 2.6, obtemos:

$$m_n \ddot{X}(n)_\alpha = -\sum_{n^0, \alpha^0} \left[ \sum_{\mathbf{l}} F(0, n, \alpha; \mathbf{l}, n', \alpha') \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \right] X(n')_{\alpha^0}. \quad (2.8)$$

O vetor de onda  $\mathbf{k}$  é próximo de zero para soluções com grandes comprimentos de onda. São esses modos que nos interessam, pois o nosso objetivo é estudar a dinâmica dos modos ativos no espectro Raman de primeira ordem, cuja regra de seleção para o momento é  $k \sim 0$ . Substituindo  $k \sim 0$  na equação 2.8, obtemos:

$$m_n \ddot{X}(n)_\alpha = -\sum_{n^0, \alpha^0} \left[ \sum_{\mathbf{l}} F(0, n, \alpha; \mathbf{l}, n', \alpha') \right] X(n')_{\alpha^0}. \quad (2.9)$$

A equação acima pode ser escrita na seguinte forma matricial.

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{X}} = -\mathbf{F}_x \mathbf{X}, \quad (2.10)$$

e

$$\omega^2 \mathbf{M} \mathbf{X} = \mathbf{F}_x \mathbf{X}. \quad (2.11)$$

Estas matrizes são ( $3 \times$  o número de átomos da célula unitária)-dimensional, e são da seguinte forma:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} m(1)_1 \\ m(1)_2 \\ m(1)_3 \\ m(2)_1 \\ \vdots \\ \cdot \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Multiplicando  $\mathbf{M}^{-1/2}$  em ambos os lados da equação 2.11 e fazendo  $\mathbf{X}_M = \mathbf{M}^{-1/2}\mathbf{X}$  e  $\mathbf{M}^{-1/2}\mathbf{F}_{XM}\mathbf{M}^{-1/2} = \mathbf{F}_{XM}$ , obtemos

$$\omega^2 \mathbf{X}_M = \mathbf{F}_{XM} \mathbf{X}_M. \quad (2.14)$$

Se o cristal tem uma simetria de grupo pontual, as dimensões das auto equações podem ser feita por uma transformação apropriada, ou seja,

$$\omega^2 \mathbf{X}_{MS} = \mathbf{F}_{XMS} \mathbf{X}_{MS}, \quad (2.15)$$

com

$$\mathbf{F}_{XMS} = \mathbf{U}_X \mathbf{F}_{XM} \tilde{\mathbf{U}}_X. \quad (2.16)$$

As frequências e os deslocamentos são dados pelos autovalores e autovetores de (2.15) ou (2.16).

Assumimos um potencial com um centro de simetria interatômico e íons rígidos com frações de carga efetiva.

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}, n} \sum_{\mathbf{l}^0, n^0} \phi_{n, n^0}(r(\mathbf{l}, n; \mathbf{l}^0, n')). \quad (2.17)$$

$$\phi_{\alpha, \alpha^0}(\mathbf{l}, n; \mathbf{l}^0, n') \equiv \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_\alpha \partial x_{\alpha^0}} \phi_{n, n^0}(r) \right\}_0 = \left\{ \frac{x_\alpha x_{\alpha^0}}{r^2} [\phi''_{n, n^0}(r) - \frac{1}{r} \phi'_{n, n^0}(r)] + \frac{\delta_{\alpha, \alpha^0}}{r} \phi'_{n, n^0}(r) \right\}_0 \quad (2.18)$$

$$(\mathbf{F}_X)_{n, \alpha; n^0, \alpha^0} = - \sum_{\mathbf{l}^0} \phi_{\alpha, \alpha^0}(0, n; \mathbf{l}^0, n'), (0, n) \neq (\mathbf{l}^0, n') \quad (2.19)$$

$$(\mathbf{F}_X)_{n, \alpha; n, \alpha} = \sum_{(\mathbf{l}^0, n^0) \neq (0, n)} \phi_{\alpha, \alpha^0}(0, n; \mathbf{l}^0, n') \quad (2.20)$$

A parametrização da função potencial é da seguinte forma: um termo coulombiano, um termo repulsivo do tipo Born-Mayer, um termo de van der Waals e um termo covalente do tipo Morse. Matematicamente temos,

$$\begin{aligned} \phi_{n, n^0}(r) = & \frac{e_n e_{n^0}}{r} + (b_n + b_{n^0}) \exp\left(\frac{a_n + a_{n^0} - r_{nn^0}}{b_n + b_{n^0}}\right) \quad (2.21) \\ & - \frac{c_n c_{n^0}}{r^6} + D_{nn^0} \{ \exp[-2\beta_{nn^0}(r_{nn^0} - r_{nn^0}^*)] - 2 \exp[-\beta_{nn^0}(r_{nn^0} - r_{nn^0}^*)] \}. \end{aligned}$$

A energia potencial pode ser separada em duas partes; uma repulsiva e a outra coulombiana,

$$\phi_{n, n^0}(r) = \phi_{n, n^0}^R(r) + \phi_{n, n^0}^C(r), \quad (2.22)$$

onde a parte  $\phi_{n, n^0}^C(r)$  é calculada pelo método de Ewald. A parte Coulombiana pode ser expressa como a soma das duas séries seguintes:

$$(\mathbf{F}_X^C)_{n, \alpha; n^0, \alpha^0}^1 = \frac{4\pi e_n e_{n^0}}{v_a} \left\{ \lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} \frac{k_\alpha k_{\alpha^0}}{k^2} + \sum_{\tau \neq 0} \frac{(\tau)_\alpha (\tau)_{\alpha^0}}{|\tau|^2} \exp\left(\frac{-|\tau|^2}{4P}\right) e^{i\tau[\mathbf{x}(n) - \mathbf{x}(n^0)]} \right\} \quad (2.23)$$

$$(\mathbf{F}_X^C)_{n, \alpha; n^0, \alpha^0}^2 = -e_n e_{n^0} P^{3/2} \sum_{\mathbf{l}^0} H_{\alpha\alpha^0}(\sqrt{P}|\mathbf{x}(0, n) - \mathbf{x}(\mathbf{l}^0, n')|) \quad (2.24)$$

onde,

$$H_{\alpha, \alpha_0}(x) = \frac{x_\alpha x_{\alpha'_0}}{x^2} \left[ \frac{3}{x^3} \operatorname{erfc} x + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{3}{x^3} \right) \exp(-x^2) \right] - \delta_{\alpha\alpha_0} \left[ \frac{1}{x^3} \operatorname{erfc} x + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{x^2} \exp(-x^2) \right], \quad (2.25)$$

$$\operatorname{erfc} x = \frac{2}{\pi} \int_x^\infty \exp(-s^2) ds. \quad (2.26)$$

Podemos encontrar a convergência da série escolhendo os valores de P de forma adequada.

### Realização dos cálculos

Os cálculos dos autovalores e autovetores foram realizados utilizando um programa chamado LD (Lattice Dynamics) produzido pelo grupo do Prof. Y. Morioka na Saitama University, no Japão. Esse programa foi escrito em linguagem C++ e utiliza como parâmetros de entrada: as massas e cargas dos elementos atômicos; o número de átomos não equivalentes na célula unitária; os parâmetros de rede do material; o grupo espacial e puntual; o tipo de rede; o número de posições equivalentes; as coordenadas fracionárias das posições atômicas; e os caracteres das representações irredutíveis do grupo fator. Os parâmetros descritos no potencial são ajustados de forma a se obter um bom acordo entre o experimento e a teoria.

# Capítulo 3

## Resultados e discussões

### 3.1 Introdução

Apresentamos neste capítulo o estudo do cristal de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  sob a variação de pressão hidrostática. Observamos mudanças drásticas no espectro Raman em torno de 2,0 GPa que foram associadas a uma transição de fase estrutural. Com o auxílio da dinâmica de rede propomos o mecanismo da transição de fase, sendo este associado à repulsão entre os átomos de oxigênio dos tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$ . O grande número de modos observado na fase de alta pressão indica a presença de uma fase de baixa simetria. Observamos que durante a descompressão a transição de fase é suprimida indicando a irreversibilidade do processo.

### 3.2 Modos vibracionais do $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$

Antes de descrevermos os nossos resultados em função da pressão hidrostática faremos uma breve introdução das propriedades vibracionais do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  à temperatura e pressão ambiente. Nestas condições, o cristal de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  apresenta uma estrutura trigonal pertencendo ao grupo  $D^3_{3d}$  e com uma fórmula por célula unitária ( $Z=1$ ). A célula unitária do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  na fase trigonal está mostrada na Figura 1.1. O número e a simetria dos modos Raman ativos para este material são obtidos usando análise de Teoria de Grupo e estes encontram-se distribuídos nas representações irredutíveis do

Tabela 3.1: Análise do grupo fator para a simetria  $D_{3d}$ .  $n(N)$  = número de modos vibracionais;  $n(T)$  = número de modos translacionais para os átomos K e Sc;  $n(T')$  = número de modos translacionais para as unidades tetraedricas  $\text{MoO}_4^{2-}$ ;  $n(L)$  = número de modos libracionais;  $n(i)$  = número de modos internos; IR=infravermelho.

$D_{3d}$	$n(N)$	$n(T)$	$n(T')$	$n(L)$	$n(i)$	Atividade	
						IR	Raman
$A_{1g}$	4	0	1	0	3		$xx + yy, zz$
$A_{2g}$	1	0	0	1	0		
$E_g$	5	0	1	1	3		$xz, xx - yy, xy, yz$
$A_{1u}$	1	0	0	1	0		
$A_{2u}$	6	1	2	0	3	$z$	
$E_u$	7	1	2	1	3	$x, y$	

grupo puntual  $D_{3d}$  da seguinte forma:

$$\Gamma_{Raman} = 4A_{1g} + 5E_{1g}. \quad (3.1)$$

A identificação dos modos vibracionais do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  na fase  $D_{3d}$  (ver espectro na Figura 3.1) pode ser preliminarmente realizada comparando o espectro Raman do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  com outros molibdatos e tungstatos isoestruturais tais como  $\text{AlIn}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{InSc}(\text{MoO}_4)_2$  [15, 20]. Procedendo dessa maneira, os modos 975( $A_{1g}$ ), 926( $A_{1g}$ ) e 788( $E_g$ ) $\text{cm}^{-1}$  observados na região de alta frequência correspondem às vibrações do tipo estiramento ("stretching") da unidade  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Analogamente, porém com um pouco mais de dificuldade, podemos identificar as bandas 327( $E_g$ ) e 348 $\text{cm}^{-1}$ ( $E_g$ ) como sendo associadas aos modos do tipo dobramento ("bending") da unidade  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Um modo de simetria  $A_{1g}$  não foi observado no experimento provavelmente devido a baixa intensidade do mesmo no  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . Dos nove modos previstos na equação 3.1 observamos na Figura 3.1 apenas oito, sendo cinco modos internos, dois modos translacionais e um modo libracional. A banda observada em torno de 160  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada aos dois modos translacionais da unidade  $\text{MoO}_4^{2-}$  que aparecem não resolvidos. Um dos modos possui simetria  $E_g$  e o outro  $A_{1g}$  de forma que a banda está identificada como  $A_{1g} \oplus E_g$  [20]. O modo libracional em torno de 60  $\text{cm}^{-1}$  com simetria  $E_g$  é também observado no espectro mas com intensidade pequena (ver encarte na Figura 3.1).

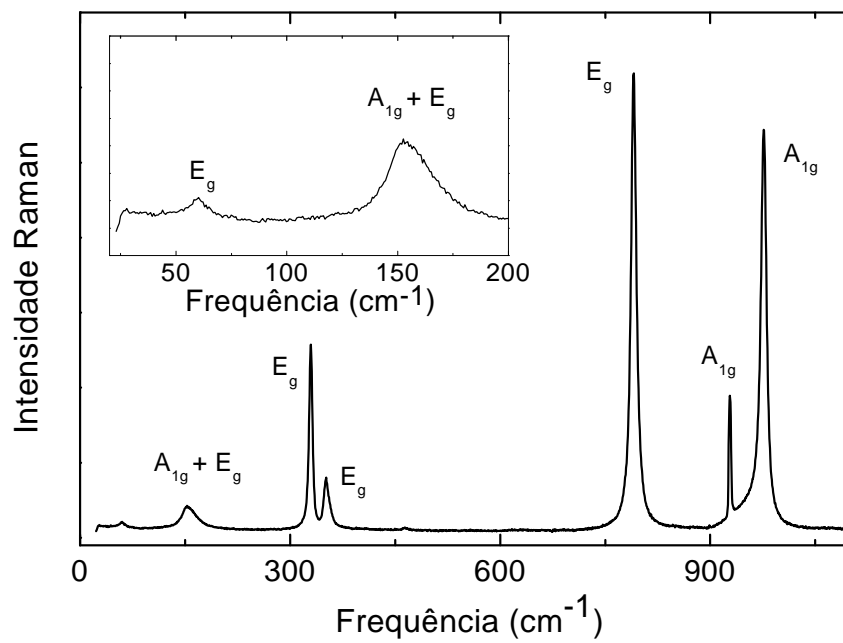


Figura 3.1: Espectro Raman do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  obtido à temperatura e pressão ambiente. Neste experimento foi usado a linha de laser 514,5 nm.

Para relacionar cada pico observado no espectro Raman do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  com as vibrações atômicas correspondentes, realizamos cálculos de dinâmica de rede. Apresentamos estes cálculos na próxima seção.

### 3.2.1 Cálculo da dinâmica de rede

A teoria básica usada no cálculo de dinâmica de rede está descrita na Seção 2.3. O material  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  é basicamente iônico e por isso usamos um modelo parcialmente iônico para a descrição dos potenciais interatômicos [40]. Neste modelo o potencial interatômico é dado por:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + (b_i + b_j) \exp \left[ \frac{(a_i + a_j - r_{ij})}{(b_i + b_j)} \right] - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} (\exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)]). \quad (3.2)$$

O primeiro termo representa a interação Coulombiana para a descrição das interações de longo alcance. O segundo termo é o potencial de Born-Mayer e descreve a interação repulsiva devido às forças de curto alcance. O terceiro termo representa o potencial de van der Waals e descreve a interação do tipo dipolo-dipolo. O último termo é o potencial de Morse que representa o caráter das ligações covalentes. Os termos  $z_i$  e  $z_j$  são as cargas efetivas dos íons  $i$  e  $j$ , respectivamente, estes separados por uma distância  $r_{ij}$ . Os parâmetros  $(a_i, a_j)$  e  $(b_i, b_j)$  correspondem aos raios iônicos e rigidez iônicas, respectivamente. No composto  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ , assumimos que somente a ligação Mo-O é covalente, e portanto, apenas para essa ligação, os parâmetros  $D_{ji}$ ,  $b_{ij}$ , e  $r_{ij}^*$  são considerados. Os parâmetros usados no cálculo de dinâmica de rede para o  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  encontram-se listados na Tabela 3.2. Os valores dos parâmetros para os átomos de oxigênio e o valor de  $c_i$  para os átomos de K foram retirados da referência [40]. Os demais parâmetros listados na Tabela 3.2 foram determinados de forma a se obter a melhor concordância possível entre o cálculo e os resultados experimentais obtidos com espectroscopia Raman e absorção no infravermelho. É importante salientar que para obter uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados, precisamos adotar a carga efetiva para o oxigênio no valor de -1.0 que é maior do que o valor -1.2 usado para compostos moleculares à base de

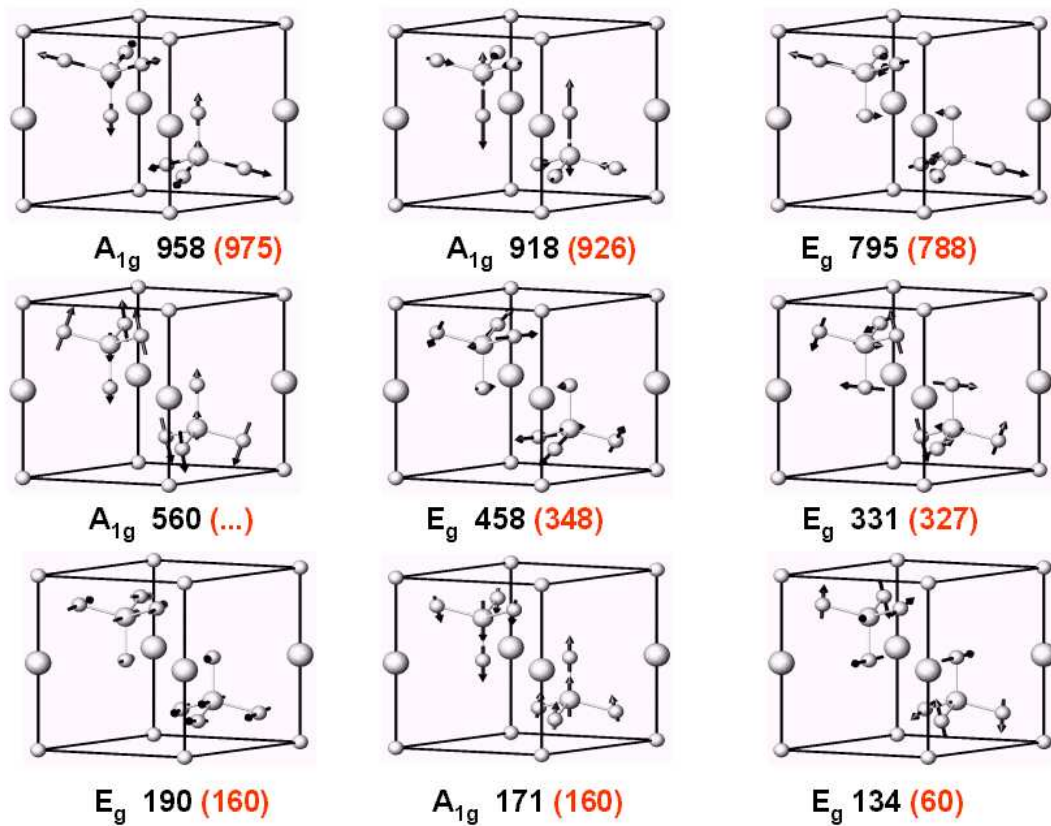


Figura 3.2: Cálculo dos autovetores dos modos Raman ativos no cristal de  $KSc(MoO_4)_2$  na fase trigonal. Os valores entre parêntesis são as frequências experimentais. Os átomos Sc e K não contribuem para os modos Raman ativos.

Ti [40]. Este resultado indica que a ligação Mo-O possui um caráter covalente mais forte do que a ligação Ti-O. Os valores de frequência obtidos no cálculo e observados no experimento para todos os modos ativos em Raman estão listados na Tabela 3.3. Ainda nesta tabela listamos a simetria e a identificação de cada modo baseando-se nos deslocamentos atômicos obtidos através do cálculo. Cada modo normal ativo em Raman no cristal de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  na fase trigonal pode ser visualizado na Figura 3.1. Os resultados do cálculo de dinâmica de rede confirmam a identificação preliminar dos modos tomando-se como base os estudos realizados em outros molibdatos e tungstatos isoestruturais. Como pode ser observado na Tabela 3.3 existe uma boa concordância entre os modos calculados e observados. Os desvios existentes são esperados em virtude das aproximações feitas no modelo empírico que utilizamos. O cálculo mostrou uma diferença significativa entre os deslocamentos atômicos para os modos de estiramento localizados em  $918 \text{ cm}^{-1}$ ,  $958 \text{ cm}^{-1}$  e  $795 \text{ cm}^{-1}$ , como se pode ver na Figura 3.2. O modo de estiramento localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  é associado a um grande estiramento da ligação Mo-O1 projetando-se dentro da camada de  $K$ . Os outros modos localizados em  $975$  e  $788 \text{ cm}^{-1}$  são associados basicamente às ligações Mo-O2. As características desses modos observadas através do cálculo de dinâmica de rede explicam o fato desses serem fortemente polarizados. O modo localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  foi observado para todos os molibdatos e tungstatos com estrutura trigonal  $D_{3d}$ , aparecendo como um modo muito intenso na polarização  $zz$  e muito fraco na polarização  $xx$  [15, 19, 20]. Um comportamento oposto foi observado para os modos localizados em  $975$  e  $788 \text{ cm}^{-1}$  [15, 19, 20]. Os resultados dos cálculos também nos permitiu entender porque o modo localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  possui largura de linha tão pequena. Atribuímos essa característica ao fato desse modo envolver apenas ligações Mo-O1, interagindo de forma muito fraca com os íons de potássio ( $\text{K}^+$ ). Como a interação K-O1 é muito fraca [a distância K-O1 é  $3.34 \text{ \AA}$  e portanto maior que a soma dos raios iônicos do  $\text{O}^{2-}$  ( $1,40 \text{ \AA}$ ) e  $\text{K}^+$  ( $1,64 \text{ \AA}$ ), que vale  $3.04 \text{ \AA}$ ]. O modo localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  envolve apenas estiramento da ligação Mo-O1 sendo um modo o mais próximo possível de um modo puramente *harmônico*. Essa conclusão é fortemente suportada pela dependência com a temperatura, tanto da frequência como da largura de linha, observada para esse modo em outros molibdatos e tungstatos [15, 20]. Ambos parâmetros permanecem cons-

Tabela 3.2: Parâmetros do potencial (equação 3.2) usado para o cálculo da dinâmica de rede do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ .

Íon	$z$ (e)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (kcal <sup>1/2</sup> Å <sup>3</sup> mol <sup>-1/2</sup> )
K	0,6	1,705	0,09	15
Sc	2,2	1,034	0,08	0
Mo	2,8	0,814	0,09	0
O	-1,05	1,926	0,16	20
Ligação	$D_{ij}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\beta_{ij}$ (Å)	$r_{ij}^*$ (Å)	
Mo - O	28,0	2,3	2,0	

tantes sob a variação de temperatura. Agora que temos um conhecimento detalhado da dinâmica vibracional do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  na fase trigonal, estamos preparados para discutir os efeitos da pressão hidrostática no espectro de fônons deste material.

### 3.3 $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ sob altas pressões

Faremos nesta seção uma análise detalhada dos espectros Raman investigados em nosso trabalho em função da pressão. O sinal Raman da amostra dentro da câmara de pressão é bastante reduzido quando comparado com a amostra "bulk". Isso se deve ao volume da amostra que é bastante reduzido para que a amostra possa ser acomodada dentro da célula de pressão. Assim, alguns modos de pequena intensidade não são observados quando a amostra está dentro da célula de pressão. Nos nossos experimentos de pressão hidrostática não observamos os modos localizados em  $70 \text{ cm}^{-1}$  e  $160 \text{ cm}^{-1}$  para o  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ .

À medida que aumentamos a pressão hidrostática os espectros permanecem praticamente os mesmos até aproximadamente 2,0 GPa. Neste intervalo de pressão observa-se apenas um deslocamento para altas frequências para a maioria dos modos. Somente o modo  $\nu_3$  localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  (simetria  $A_{1g}$ ) mantém a frequência constante. Para valores de pressão maiores que 2,02 GPa, novas e fortes mudanças no espectro são observadas, como pode ser visualizado nos espectros Raman mostrados na Figura 3.3. Os picos

Tabela 3.3: Valores de frequências calculados através da dinâmica de rede e observados experimentalmente para a estrutura trigonal. Listamos a simetria dos modos e a respectiva identificação: [estiramento simétrico ( $\nu_1$ ), estiramento anti-simétrico ( $\nu_3$ ), dobramento simétrico ( $\nu_2$ ), dobramento anti- simétrico ( $\nu_4$ ), translação ( $T'$ ) e libração (L)].

Simetria dos Modos	Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ )		Identificação dos modos da unidade $\text{MoO}_4^{2-}$
	Observadas	Calculadas	
$A_{1g}$	975	958	$\nu_1$
$A_{1g}$	926	918	$\nu_3$
$E_g$	788	795	$\nu_3$
$A_{1g}$	...	560	$\nu_4$
$E_g$	348	458	$\nu_2$
$E_g$	327	331	$\nu_4$
$A_{1g}$	$\sim 160$	171	$T'$
$E_g$	$\sim 160$	190	$T'$
$E_g$	60	L	

com valores de frequência  $327 \text{ cm}^{-1}$  e  $348 \text{ cm}^{-1}$  desaparecem dando lugar a uma variedade de picos muito fracos que podem ser vistos no espectro superior da Figura 3.3. Estes picos não são evidentes devido à baixa intensidade do espectro. Voltaremos a discutir esses picos em uma outra seção, onde as propriedades da fase de altas pressões nos permitiu obtermos um espectro de boa qualidade. Todos os picos nomeados A, B, C, D, E, F e G aparecem no espectro para um valor de pressão de 2,59 GPa e o pico de  $975 \text{ cm}^{-1}(A_{1g})$  da fase trigonal desaparece, como pode ser observado na Figura 3.3. O pico estreito, modo de estiramento do tipo  $\nu_3$ , em  $926 \text{ cm}^{-1}(A_{1g})$  tende a diminuir gradualmente a sua intensidade com o aumento da pressão acima de 2,02GPa, tornando-se muito fraco para valores de pressão maiores do que 3,84 GPa. Não observamos nenhuma outra mudança no espectro Raman à medida que aumentamos a pressão até o valor máximo de 4,85 GPa que atingimos em nosso experimento.

As principais mudanças observadas na evolução dos espectros Raman com a pressão podem ser melhor visualizadas analisando os gráficos das frequências( $\omega$ ) versus pressão (P), como mostrado na Figura 3.4. Estes resultados (círculos sólidos) mostram claramente que o material sofreu uma transformação estrutural para um valor de pressão acima de 2,0 GPa. As frequências de todos os picos apresentam um comportamento linear com

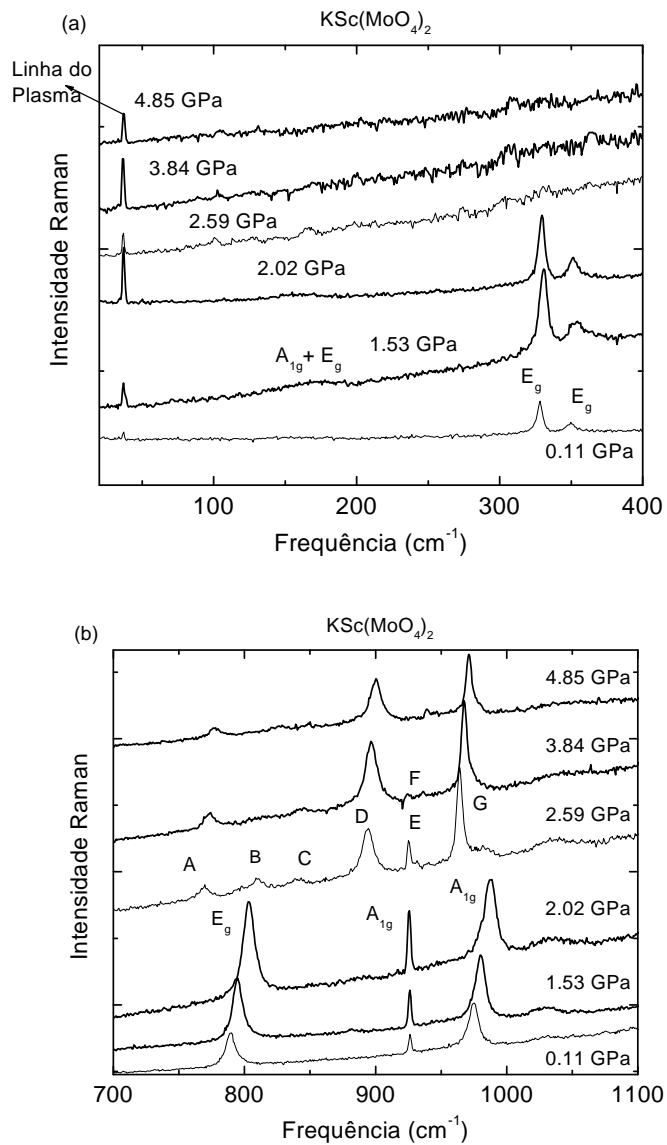


Figura 3.3: Espectros Raman para o cristal de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  durante o aumento de pressão hidrostática. Os gráficos mostram as regiões de baixa (a) e alta frequência (b). O pico marcado com um asterisco em (a) é uma linha de plasma do laser e foi usada para a calibração do espectro.

a pressão. As linhas na Figura 3.4 representam os ajustes aos dados experimentais usando a equação  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ . Na Tabela 3.4 listamos os valores de  $\omega_0$  e  $\alpha$  para os modos internos do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  para ambas as fases trigonal e de alta pressão. É interessante notar que os modos da fase trigonal apresentam coeficientes de pressão linear ( $\alpha = \partial\omega/\partial P$ ) maiores do que os modos da fase de alta pressão. Isto significa que a estrutura da fase de alta pressão é mais compacta que a fase trigonal. Esse resultado é de certa forma esperado, pois à medida que aumentamos a pressão, aumentamos a densidade de empacotamento, tornando cada vez mais difícil a estrutura acomodar o aumento de pressão. No entanto o modo localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) se comporta diferente dos demais, sendo quase independente da pressão com um valor de  $\alpha$  apenas  $-0.2 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$  que, dentro da resolução do equipamento, pode ser considerado como sendo nulo. De acordo com o cálculo da dinâmica de rede, o modo observado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  é muito sensível às variações no comprimento da ligação Mo-O1. Sendo assim, a aplicação de pressão hidrostática deve influenciar fortemente as ligações Mo-O2, o que de fato é observado, pois os modos localizados em  $788$  e  $975 \text{ cm}^{-1}$  apresentam os maiores valores de  $\alpha$  (ver Tabela 3.4). Esses resultados confirmam que o nosso modelo é capaz de prever de forma satisfatória o comportamento dos modos sob a variação de pressão hidrostática.

Para confirmar a nossa interpretação a respeito dos modos que envolvem apenas as ligações Mo-O1 ( $926 \text{ cm}^{-1}$ ) e Mo-O2 ( $788$  e  $975 \text{ cm}^{-1}$ ), podemos provocar mudanças nos comprimentos das ligações e recalculas as frequências. Mudando o comprimento da ligação Mo-O2 de  $1,8533$  para  $1,8325 \text{ \AA}$  observamos que as frequências  $975$ ,  $926$ ,  $788$  e  $327 \text{ cm}^{-1}$  sofrem um deslocamento para altas frequências de  $40,2$ ,  $3,2$ ,  $57,0$  e  $4,1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Diferentes destes modos, o modo localizado em  $348 \text{ cm}^{-1}$  decresce de  $-14,6 \text{ cm}^{-1}$ . Podemos concluir desta discussão que uma variação no comprimento da ligação Mo-O2 afeta de maneira muito acentuada os modos localizados em  $975$  e  $788 \text{ cm}^{-1}$  e afeta muito pouco o modo localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$ . As ligações químicas entre estes átomos são responsáveis pela deformação e interação entre estes tetraedros, resultando em uma mudança espectral do nosso material.

Para pressões maiores que  $2,02 \text{ GPa}$ , é evidente que o número de modos aumenta quando ocorre a transição de fase. Esse resultado indica que esta nova fase apresenta

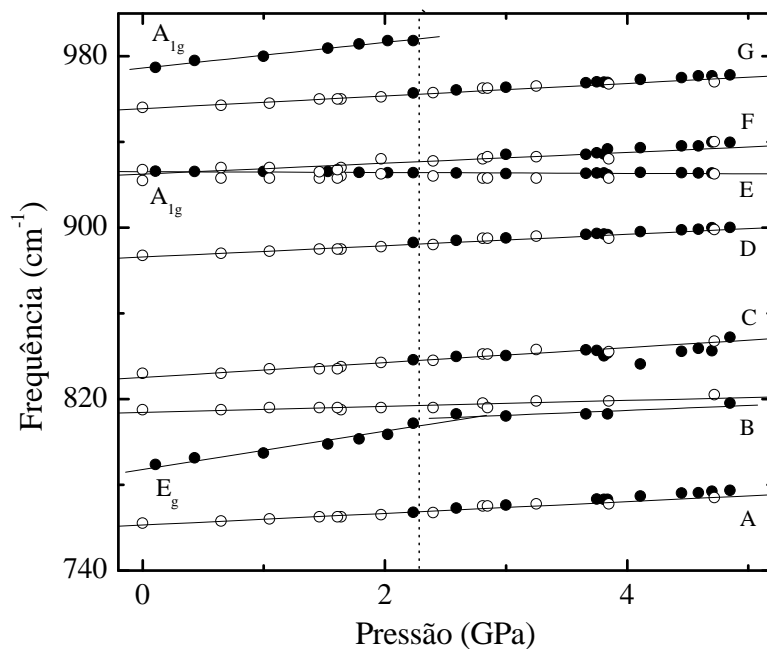


Figura 3.4: Frequências *vs.* Pressão colocados em gráfico para os modos Raman mais intensos (na região de alta frequência) observado durante o aumento (círculos sólidos) e diminuição (círculos abertos) de pressão. As linhas sólidas são ajustes aos dados experimentais usando a equação  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ . A linha vertical pontilhada indica a pressão em torno da qual ocorre a transição de fase.

Tabela 3.4: Valores de  $\omega_0$  e dos coeficientes de pressão  $\alpha$  para a fase trigonal e para a fase de alta pressão do cristal  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ .

$\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$					
Fase Trigonal			Fase de alta pressão		
Modo	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> GPa <sup>-1</sup> )	Modo	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> GPa <sup>-1</sup> )
$E_g$	327,4	1,4			
$E_g$	348,3	2,4			
$E_g$	788,0	8,9	A	761	2,7
			B	813,8	1,4
			C	830,0	3,4
			D	886,3	2,6
$A_{1g}$	926,1	-0,2	E	926,1	-0,2
			F	925,0	2,5
			G	955,6	2,9
$A_{1g}$	974,6	3,97			

simetria mais baixa do que a fase inicial, trigonal  $D_{3d}$ . Analizando os espectros da Figura 3.3 podemos observar que para a fase de alta pressão ocorre um desdobramento dos modos de estiramento. Na fase trigonal são observados três (3) modos de estiramento e na fase de alta pressão um total de sete (7) modos são observados. Devido ao fato de existirem quatro (4) modos de estiramento relativos ao tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$ , a observação de sete (7) picos na fase de alta pressão indica que esta nova fase apresenta duas unidades  $\text{MoO}_4^{2-}$  não equivalentes e que o sítio de simetria dessas unidades na fase de alta pressão possui simetria menor (possivelmente simetria  $C_1$ ) do que da fase trigonal. O abaixamento de simetria é bem mais evidente quando analisamos a região de baixa frequência, onde estão localizados os modos translacionais. Discutiremos em detalhes esse resultado na seção seguinte.

### 3.4 Irreversibilidade da transição de fase

Depois que diminuimos a pressão para 0,0 GPa, que corresponde à pressão atmosférica, não observamos mais a fase inicial do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  (estrutura trigonal) como se pode observar nas Figuras 3.5 e 3.6. Para comprovar a estabilidade da fase de alta pressão,

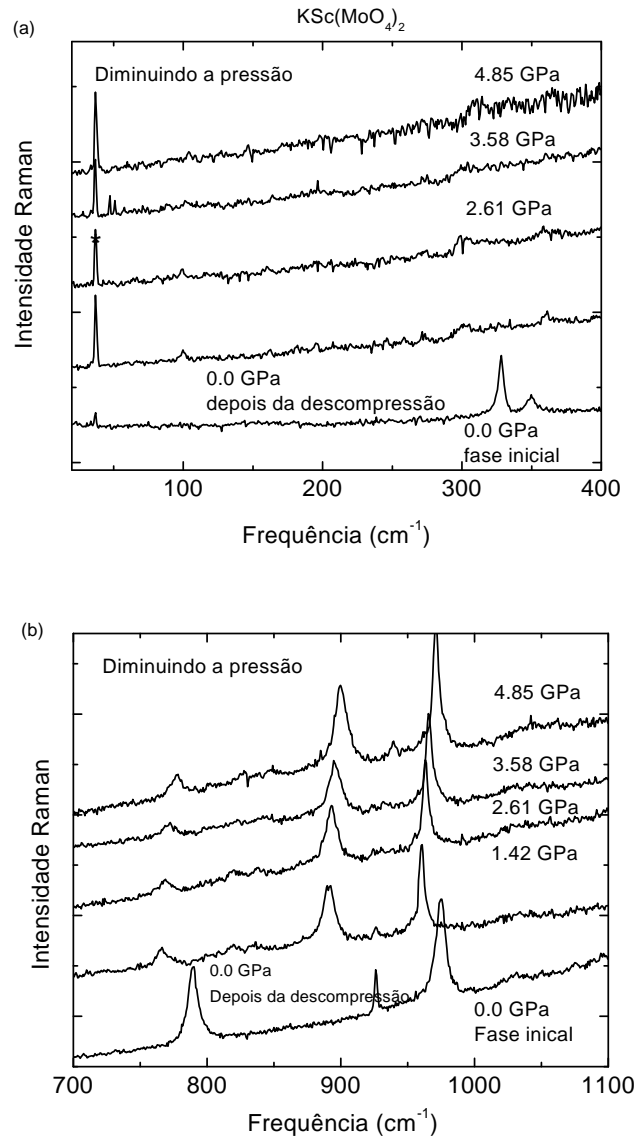


Figura 3.5: Espectros Raman para o cristal de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  durante a descompressão. Os gráficos mostram as regiões de baixa (a) e de alta (b) frequência dos espectros. O espectro mais baixo do eixo horizontal inferior em cada figura é relativo ao espectro do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  na fase trigonal (antes da compressão). O pico marcado com um asterisco em (a) é uma linha de plasma do laser e foi usado para a calibração do espectro.

quando esta é submetida às condições ambiente através do processo de descompressão, monitoramos a amostra por um longo tempo (aproximadamente uma semana) e os espectros Raman permaneceram exatamente os mesmos da fase de alta pressão, indicando que a transição observada no cristal  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  apresenta um caráter irreversível. No intuito de realizarmos um estudo mais detalhado da fase de alta pressão observada no cristal  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ , realizamos as medidas dos espectros com a amostra fora da célula de pressão. Realizamos este experimento com o objetivo de obter um sinal de melhor qualidade, pois fora da célula os espectros são mais intensos, como se pode observar na Figura 3.6. A resolução dos espectros Raman não nos levantam dúvidas de que a quantidade de modos ativos existentes na nova fase é significativamente maior do que na fase trigonal. Os espectros Raman da fase de alta pressão obtidos após a descompressão são comparados com aqueles medidos em 4.85 GPa (ver Figura 3.6). Observamos que o espectro obtido em 0,0 GPa (dentro da célula de pressão após a descompressão) é bem diferente do espectro a 0,0 GPa (a pressão ambiente antes da compressão). Esta observação permitiu concluir que o processo de transição de fase é irreversível. Como o processo é irreversível, a fase de altas pressões pode ser medida com a amostra fora da câmara de pressão, e observamos que os três espectros, conforme mostrado na Figura 3.6, representam a mesma fase cristalina. A única diferença encontrada entre eles está relacionada aos valores das frequências que dependem da pressão, ou seja, os modos apresentam um deslocamento linear com a pressão, como pode ser observado na Figura 3.4. No entanto, o espectro medido fora da célula é bem mais rico em detalhes do que aqueles medidos dentro da célula de pressão, principalmente para a região de baixa frequência (ver espectro inferior na Fig. 3.6). Este espectro é de fundamental importância para a análise da fase que se encontra a amostra em altas pressões, e revela de forma clara que a nova fase apresenta muito mais modos do que a fase inicial, onde o cristal  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  tinha uma estrutura trigonal.

O grande número de modos observados para a fase de alta pressão (33 modos, todos com uma boa resolução) em comparação com a fase trigonal (6 modos bem resolvidos), deve-se ao efeito do abaixamento de simetria ocorrido no material induzido pelo aumento de pressão hidrostática. De acordo com a Tabela 3.1 tanto os modos translacionais dos

átomos K e Sc [representados como  $n(T)$ ] como os modos libracionais  $A_{2g} \oplus A_{1u}$  da unidade  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  são inativos em Raman na fase trigonal do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . Além disso, a fase trigonal do material apresenta cinco (5) modos duplamente degenerados, conferindo a essa fase um número de modos Raman ativos muito pequeno. No processo de transição de fase para uma simetria mais baixa, a pressão ativa os modos vibracionais antes não ativos em Raman e a nova fase do material pode vir a ser uma estrutura ortorrômbica, monoclínica ou triclínica, quebrando a degenerescência dos modos e aumentando consideravelmente o número de modos observados no espectro da nova estrutura. Estudos anteriores para os compostos isoestruturais ao  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ , tais como o  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  mostraram que durante a transição  $D_{3d}^3 \rightarrow C_{2h}^6$ , o número de modos internos aumenta para 11 e os modos translacionais da rede para 8 [20]. Resultado similar é observado para o cristal de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  abaixo de 260 K [26, 19]. É bem conhecido na literatura que a temperatura induz nos duplos molibdatos e tungstatos, incluindo o  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ , uma transição de fase ferroelástica, que é conectada com rotações do tetraedro  $\text{MoO}_4^{2-}$  e com os deslocamentos dos átomos de metais alcalinos do centro de inversão[18]. A estrutura trigonal mostrou ser instável com a diminuição da temperatura devido à curta distância entre as camadas que aumentam a interação eletrostática entre os átomos de oxigênios. O mesmo mecanismo é provavelmente responsável também pela transição de fase observada nos experimentos de pressão hidrostática. Este mecanismo é consistente com a dependência com pressão exibida pelos modos de estiramento (discutido nas seções anteriores) onde os mesmos apresentam mudanças significativas no comprimento da ligação dos átomos Mo-O2 e subsequentemente afetam as distâncias O-O com o aumento da pressão. De fato, a comparação dos espectros Raman obtidos em altas pressões para o cristal  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  com os espectros à pressão ambiente dos cristais de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  e  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ , mostram uma significativa semelhança de comportamento. Devemos ter em mente que a substituição dos cátions  $\text{K}^+$  pelos cátions menores de  $\text{Na}^+$  pode ser tratado como um efeito de pressão hidrostática ("chemical pressure"). Primeiro, o modo de estiramento sofre um deslocamento de 20 a 30  $\text{cm}^{-1}$  para mais altas frequências. Segundo, o pico estreito e agudo observado em torno de 930  $\text{cm}^{-1}$  [no  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  este é observado em torno de 926  $\text{cm}^{-1}$ ] é muito pouco afetada pelas mudanças estru-

turais e pela substituição de  $K^+$  por  $Na^+$ . Terceiro, os modos duplamente degenerados apresentam desdobramento quando  $K^+$  é substituído por  $Na^+$ . Quarto, a separação em energia entre os modos de estiramento e de dobramento diminui significativamente com o aumento da pressão. Finalmente, um conjunto de novas bandas aparecem na região dos modos translacionais da estrutura cristalina.

Embora as mudanças estruturais induzidas por altas pressões hidrostáticas estejam correlacionadas com as rotações das unidades dos ânions  $MoO_4^{2-}$ , essas são mais evidentes que aquelas induzidas por temperatura. Os espectros Raman da fase de alta pressão sugerem que esta possui duas unidades  $MoO_4^{2-}$  não equivalentes. Nesta fase do  $KSc(MoO_4)_2$ , o intervalo de energia entre os dobramentos e os estiramentos é de  $150\text{ cm}^{-1}$ , muito menor do que no caso do  $NaAl(MoO_4)_2$  ( $360\text{ cm}^{-1}$ ), indicando que os tetraedros do  $KSc(MoO_4)_2$  interagem de maneira significativa.

É bem estabelecido na literatura que os átomos de molibidênio ou tungstênio não possuem coordenação totalmente tetraédrica, ou seja, as unidades tetraedricas não são isoladas, mas interagem uma com a outra, dando origem à separação em energia entre os modos de dobramento e os de estiramento, discutidos anteriormente. Por exemplo, o estudo da dependência com a pressão do  $ZrW_2O_8$  mostrou que o resultado da transição de fase induzida por pressão é visto como uma diminuição significativa da distância entre os átomos de tungstênio (W) e oxigênio (O), que não estão propriamente ligados entre si. Neste material a interação provocada pela diminuição do comprimento das ligações W-O acarreta uma diminuição na separação entre os dobramento e os estiramento de 350 para  $200\text{ cm}^{-1}$  [41, 42] Finalmente, podemos argumentar que apesar da aplicação de pressão empurrar as unidades  $MoO_4^{2-}$  umas contra as outras, forçando a interação entre elas, as bandas observadas na região de  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  não são tão intensas, como usualmente elas aparecem nas estruturas do tipo Wolframitas, como por exemplo no  $LiIn(MoO_4)_2$  [43]. Neste cenário, é esperado um amortecimento (diminuição de frequência) para os modos de estiramento  $MoO_4^{2-}$  devido ao acoplamento destas unidades iônicas. Os nossos resultados confirmaram o aumento da interação entre as unidades  $MoO_4^{2-}$ , onde observamos um amolecimento da frequência do estiramento  $\nu_1$  de 975 para  $955,6\text{ cm}^{-1}$  quando ocorre a transição de fase. Essa observação experimental é claramente visualizada exa-

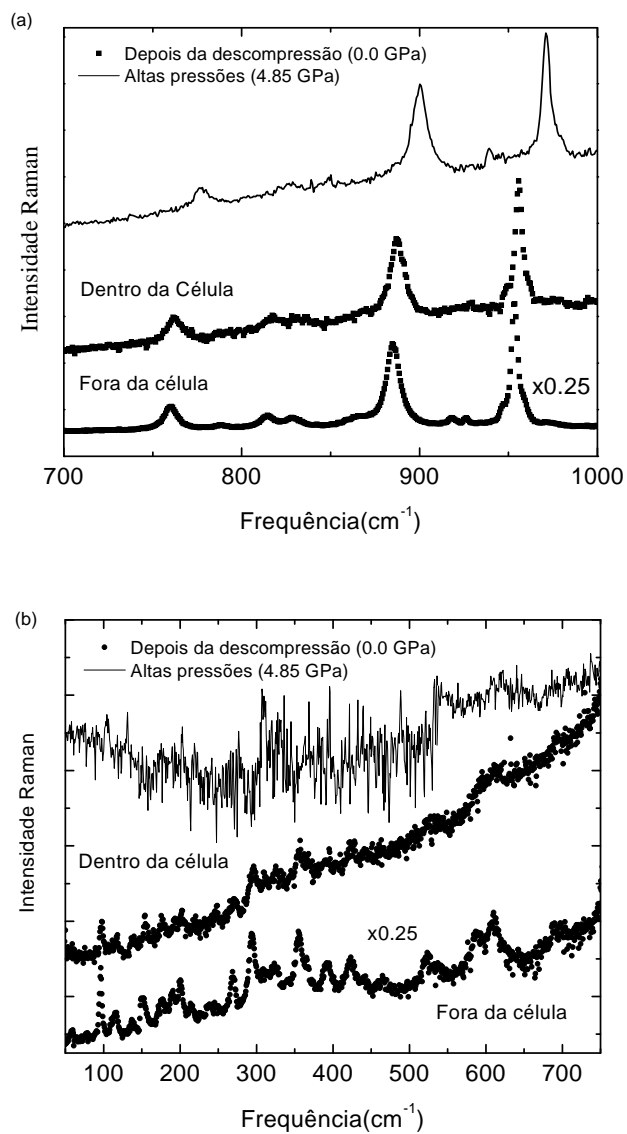


Figura 3.6: Espectros Raman da fase de alta pressão no cristal  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  medidos à altas pressões (linhas sólidas) e à pressão ambiente (linhas pontilhadas) depois da compressão.

minando a Figura 3.4. Então podemos concluir que a fase de alta pressão hidrostática no  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  não é uma estrutura do tipo wolframita onde há uma interação muito forte entre as unidades  $\text{MoO}_4^{2-}$ . A determinação definitiva da simetria da fase de alta pressão será possível através de um experimento de difração de raios-X.

# Capítulo 4

## Conclusões

Realizamos estudos em cristais de  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  sob altas pressões hidrostáticas utilizando como técnica de investigação a espectroscopia Raman. Utilizamos um modelo parcialmente iônico para a realização do cálculo da dinâmica de rede. Este estudo nos permitiu obter de forma definitiva a identificação dos movimentos atômicos correspondentes a cada pico observado no espectro Raman do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  à temperatura e pressão ambiente (estrutura trigonal  $D^3_{3d}$ ). O modo estiramento com largura de linha muito pequena ( $2,5 \text{ cm}^{-1}$ ) observado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  foi identificado, segundo os resultados de dinâmica de rede, como sendo um modo envolvendo grandes variações no comprimento das ligações Mo-O1 e pequenas amplitudes na vibração ao longo das ligações Mo-O2. Esta ligação projeta-se no espaço entre as camadas e interage de forma muito fraca apenas com os átomos de potássio  $\text{K}^+$  formadores das camadas intermediárias que separam os dois tetraédros  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ . Como consequência desta fraca interação, o modo localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$  é praticamente independente frente à variação de volume da célula unitária, o que explica porque, sob a variação de temperatura, tanto a frequência como a largura de linha permanecem inalteradas. Portanto, o nosso estudo de dinâmica de rede explica essa propriedade do espectro Raman comum a todos os membros da família de duplos molibdatos e tungstatos com estrutura trigonal  $D^3_{3d}$ .

O comportamento dos fônons do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  sob variação de pressão apresenta anomalias (aparecimento/desaparecimento) de modos e discontinuidades nas funções  $\omega(P)$  em torno de 2,0 GPa. Essas anomalias foram associadas a uma transformação estrutural

da estrutura trigonal para uma fase de mais baixa simetria. O aumento do número de modos de estiramento na fase de alta pressão mostra que esta fase possui dois tetraédros  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  cristalograficamente não equivalentes, cujo sítio de simetria é possivelmente  $C_1$ . A hipótese de que a fase de alta pressão possui menor simetria é confirmada observando a região dos modos externos que apresenta uma série de picos.

Aplicamos o nosso modelo de dinâmica de rede e simulamos qualitativamente o efeito da pressão nos modos vibracionais do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . Observamos que uma diminuição no comprimento da ligação Mo-O2 provoca fortes mudanças nas frequências dos modos  $E_g(788 \text{ cm}^{-1})$  e  $A_{1g}(975 \text{ cm}^{-1})$  e nenhuma mudança no modo localizado em  $926 \text{ cm}^{-1}$ . Isto explica porque o modo  $926 \text{ cm}^{-1}$  não é sensível à variação de pressão, em acordo com os resultados experimentais. Tendo como base a dinâmica vibracional investigada na fase trigonal do  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ , e como a frequência dos modos são afetadas pela diminuição do volume da célula, podemos propor o mecanismo responsável pela transição estrutural observada em torno de 2,0 GPa. A pressão hidrostática afeta de maneira drástica as ligações Mo-O2 e as distâncias O-O. À medida que as distâncias entre os oxigênios diminuem, ocorre um aumento na repulsão entre os átomos de oxigênios levando o sistema a apresentar uma instabilidade na estrutura trigonal, ocorrendo uma transição para uma nova fase, devido à rotação dos tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Essa hipótese é validada observando o espectro Raman que apresenta dois modos em torno de  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Estes modos indicam um certo nível de interação entre os tetraedros  $\text{MoO}_4^{2-}$  e, como resultado da transição de fase, ocorre um decréscimo significativo das distâncias do Mo... O (... significa não ligante). A presença da interação entre as unidades  $\text{MoO}_4^{2-}$  e a maior densidade da fase de alta pressão torna mais difícil a estrutura acomodar o aumento de pressão, resultando em valores de  $(\partial\omega/\partial P)$  significativamente menores do que na fase trigonal, conforme observado nos experimentos.

# Bibliografia

- [1] L. H. Brixner, *Mater. Res. Bull.* **7**, 879 (1972).
- [2] V. Dimitriev, V. Sinitsyn, R. Dilamian, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, and H. P. Weber, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 307 (2003).
- [3] A. P. V. Soares, L. D. Dimitrov, M. C. R. A. de Oliveira, L. Hilaire, M. F. Portela, and R. K. Grasselli, *Appl. Catal. A* **253**, 191 (2003).
- [4] R. K. Grasselli, *Top. in Catal.* **21**, 79 (2002).
- [5] T. Ano, N. Ogata, and Y. Miyaro, *J. Catal.* **161**, 78 (1996).
- [6] K. Hermanowicz, M. Maczka, P. J. Deren, L. Hanuza, W. Strek, and H. Drulis, *J. Luminesc.* **92**, 151 (2000).
- [7] S. S. Gerashchenko, O. V. Miloslavskaya, Y. N. Kharchenko, V. I. Kutko, N. M. Nesterenko, L. Macalik, K. Hermanowicz, and J. Hanuza, *J. Mol. Struct.* **563**, 359 (2001).
- [8] S. K. M. Maczka and J. Hanuza, *J. Phys. Soc. Jpn* **68**, 1948 (1999).
- [9] M. Maczka, J. Hanuza, E. T. G. Lutz, and J. H. van der Maas, *J. Sol. State Chem.* **145**, 751 (1999).
- [10] A. Jayaraman, S. K. Sharma, Z. Wang, S. Y. Wang, L. C. Ming, and M. H. Manghani, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 827 (1993).
- [11] P. E. Tomaszewski, A. Pietraszko, M. Maczka, and J. Hanuza, *Acta Crystal.* **E58**, I119 (2002).

- [12] A. K. Arora, R. Nithya, T. Yagi, N. Miyajima, and T. A. Mary, *Sol. State Commun.* **129**, 9 (2004).
- [13] A. Jayaraman, S. K. Sharma, and S. Y. Wang, *Pramana* **40**, 357 (1993).
- [14] B. Chae, Y. M. Jung, X. L. Wu, and S. B. Kim, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 451 (2003).
- [15] M. Maczka, J. Hanuza, F. Jiang, and S. Kojima, *Phys. Rev. B* **63**, 144101 (2001).
- [16] M. Maczka, F. Jiang, S. Kojima, and J. Hanuza, *J. Mol. Struct.* **563**, 365 (2001).
- [17] W. Paraguassu, M. Maczka, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, Y. Makalik, L. Gerward, J. S. Olsen, A. Waskocoska, and J. Hanuza, *Phys. Rev. B* **69**, 094111 (2004).
- [18] A. I. Otko, N. M. Nesterenko, and L. V. Povstyanyi, *phys. stat. solidi(a)* **46**, 577 (1976).
- [19] N. M. Nesterenko, V. I. Fomin, A. V. Peschanskii, and V. V. Mitkevich, *Ferroelectrics* **239**, 101 (2000).
- [20] M. Maczka, S. Kojima, and J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 339 (1999).
- [21] A. Jayaraman, S. K. Sharma, S. Y. Wong, L. C. M. S. R. Shieh, and S. W., *J. Raman Spectrosc.* **27**, 485 (1996).
- [22] A. I. Otko, N. M. Nesterenko, and L. V. Povstyanyi, *phys. stat. solidi(a)* **46**, 577 (1978).
- [23] W. Zapart and M. B. Zapart, *Phys. Stat.Solidi(a)* **121**, k43 (1990).
- [24] A. I. Otko, N. M. Nesterenko, A. I. Zvyagin, and I. A. N. SSSR, *Ser.Fiz* **43**, 1675 (1979).
- [25] N. M. Nesterenko and V. I. Fomin, *phys. stat. solidi(a)* **51**, K101 (1979).
- [26] N. M. Nesterenko, V. I. Fomin, Y. A. Popov, and A. Otko, *Sov. J. Fiz. Nizk. Temp.* **8**, 87 (1982).

- [27] A. I. Otko, G. G. Krainyuk, T. M. Stolpakova, E. F. Dudnik, and I. A. N. SSSR, Ser. Fiz **48**, 1116 (1984).
- [28] G. A. Zvyagina, V. D. Fil, I. G. Kolobov, and S. V. Zherlitsyn, Ferroelectrics **130**, 915 (1992).
- [29] M. B. Zapart, Ferroelectrics **137**, 191 (1992).
- [30] I. A. Kislov, V. V. Mitkevich, , N. M. Nesterenko, and s. M. Tretyak, Kristallografiya **36**, 1298 (1991).
- [31] V. I. Fomin and N. M. Nesterenko, Kristallografiya **31**, K818 (1986).
- [32] I. Otko, M. Polomska, M. M. Zapart, and W. Zapart, Ferroelectrics **172**, 299 (1995).
- [33] M. Maczka, S. Kojima, and J. Hanuza, J. Phys. Chem. Solids **59**, 1429 (1998).
- [34] G. J. Piermarini and S. Block, Rev. Sci. Instrum. **46**, 973 (1975).
- [35] A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. **55**, 65 (1983).
- [36] J. R. Mei, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- [37] P. T. C. Freire, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1995.
- [38] S. Nakashima and H. Harima, phys. stat. solidi(a) **162**, 39 (1997).
- [39] A. A. Maradudin, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, volume 3 of *Solid State Physics*, 1971.
- [40] R. Nozaki, J. N. Kondo, C. Hirose, K. Domen, A. Wada, and Y. Morioka, J. Phys. Chem. B **105**, 7950 (2001).
- [41] J. S. O. Evans, Z. Hu, J. D. Jorgensen, D. N. Argyriou, S. Short, , and A.W.Sleight, Science **275**, 61 (1997).
- [42] T. R. Ravindran, A. K. Arora, and T. A. Mary, J. Phys.: Cond. Matter **13**, 11573 (2001).
- [43] M. Maczka, J. Hanuza, , and A. Pietraszko, J. Solid State Chem. **54**, 498 (2000).

# Anexo A

## Fundamentos da espectroscopia Raman

Existem várias maneiras e formalismos para a introdução do fenômeno de espalhamento Raman. Apresentaremos a seguir uma abordagem bastante simples que discute apenas os princípios fundamentais do processo do espalhamento Raman que são suficientes para os objetivos deste trabalho. Inicialmente consideramos uma radiação incidente de frequência  $\omega_0$ , cujo campo elétrico,  $\mathbf{E}$ , pode ser escrito como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_o \cos \omega_0 t. \quad (\text{A.1})$$

O campo elétrico incidente induz no sistema um momento de dipolo, que está relacionado com o campo  $\mathbf{E}$  através da seguinte equação tensorial:

$$\mathbf{p} = [\alpha] \cdot \mathbf{E}. \quad (\text{A.2})$$

$\mathbf{p}$ ,  $[\alpha]$  e  $\mathbf{E}$  são, respectivamente, o vetor momento de dipolo induzido, o tensor polarizabilidade e o vetor campo elétrico da radiação incidente.

Segundo a equação A.2, o momento de dipolo pode ser escrito:

$$\mathbf{p} = [\alpha] \mathbf{E}_o \cos (\omega_0 t). \quad (\text{A.3})$$

As vibrações dos núcleos causam variações no potencial elétrico da molécula que, como consequência, causa variações na distribuição de cargas que está diretamente relacionada com a polarizabilidade. Esta variação da polarizabilidade pode ser expressa em série de Taylor em termos das coordenadas normais de vibração da molécula. Assim,

$$\alpha = \alpha_o + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_o Q_k Q_l + \dots \quad (\text{A.4})$$

Considerando a aproximação harmônica, as coordenadas  $Q_k$  têm a seguinte dependência temporal:

$$Q_k = Q_{ko} \cos(\omega_k t + \gamma_k). \quad (\text{A.5})$$

Substituindo a equação A.5 na equação A.4 podemos verificar, desprezando os termos de ordem maior que 2, que o momento de dipolo induzido pode ser escrito na forma

$$\mathbf{p} = \alpha_o \mathbf{E}_o \cos(\omega_o t) + \sum_k \alpha'_k \mathbf{E}_o Q_{ko} \cos(\omega_o t) \cos(\omega_k t + \gamma_k), \quad (\text{A.6})$$

onde,

$$\alpha'_k = \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_o \quad (\text{A.7})$$

é definido como sendo o tensor Raman correspondente ao modo de vibração  $k$ . Usando relações básicas da trigonometria, a equação A.6 pode ser escrita na forma:

$$\mathbf{p} = \alpha_o \mathbf{E}_o \cos(\omega_o t) + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_o Q_{ko} [\cos(\omega_o - \omega_k)t - \gamma_k] + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_o Q_{ko} [\cos(\omega_o + \omega_k)t + \gamma_k]. \quad (\text{A.8})$$

Analizando a equação A.8 podemos observar três termos oscilantes com diferentes frequências. O primeiro termo oscila com frequência  $\omega_0$  e representa o espalhamento elástico da luz, que é chamado de espalhamento Rayleigh. O segundo e terceiro termos possuem frequências  $\omega_0 - \omega_k$  e  $\omega_0 + \omega_k$ , respectivamente. Essas componentes da luz espalhada têm frequências diferentes da luz incidente e representa o espalhamento inelástico da luz que é denominado de espalhamento Raman. Temos uma componente de maior frequência  $\omega_0 + \omega_k$  chamada de componente anti-Stokes e uma componente de menor frequência  $\omega_0 - \omega_k$  chamada de componente Stokes. No formalismo quântico a componente anti-Stokes está relacionada com a aniquilação de fônons enquanto que a componente Stokes está associada com a criação de fônons. É importante notar que só haverá espalhamento Raman se  $\alpha'_k = (\partial \alpha / \partial Q_k)_o \neq 0$ .

## Espalhamento Raman em cristais

Quando realizamos medidas de espalhamento Raman em um cristal, sabemos que o espectro vibracional apresenta diferenças significativas quando comparado com o espectro

vibracional de moléculas livres. Os sólidos cristalinos exibem características próprias devido à simetria translacional, ou seja, a dinâmica vibracional dos íons nos cristais é regida por forças intermoleculares que desempenham papel importante no processo de interação do sistema como um todo. A dinâmica vibracional em cristais ou compostos moleculares sólidos é analisada usando o método de simetria local ou grupo puntual, usando a simetria da célula unitária. De forma geral, no espectro Raman de um sistema cristalino podemos identificar dois tipos de modos ópticos: i) Os modos externos que representam os modos de baixa frequência e aparecem devido à simetria translacional do sistema. Esses modos são do tipo rotacionais; translacionais e libacionais, ii) os modos internos resultam dos movimentos relativos dos átomos pertencentes aos grupos poliatômicos tais como tetraedros e octaedros.

O estudo da interação da radiação com a matéria fornece informações detalhadas a respeito das propriedades estruturais, ópticas e eletrônica dos materiais cristalinos. Diversas abordagens são usadas nesse tipo de estudo, mas as técnicas de espalhamento são as mais difundidas e utilizadas e a espectroscopia Raman é baseada nesse princípio. O processo de espalhamento está esquematicamente ilustrado na Fig A.1. A radiação incidente de momento  $\mathbf{k}_0$  e energia  $\hbar\omega_0$ , após interagir com a amostra, é espalhada e possui momento  $\mathbf{k}_s$  e energia  $\hbar\omega_s$ . Neste processo um fóton de energia  $\hbar\omega_0$  é destruído e um outro fóton de energia  $\hbar\omega_k$  é criado. Esse processo é regido por leis básicas de conservação e uma delas é a da conservação da energia. Para o processo de primeira ordem podemos escrever:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_k, \quad (\text{A.9})$$

onde  $\omega_k$  representa as frequências das excitações elementares associadas com a quantização das vibrações dos núcleos que são denominadas de fônons. O conjunto de frequências  $\omega_k$  é característico de cada material e independe da energia utilizada na excitação dos materiais.

A outra lei conservativa trata-se da conservação do momento, onde matematicamente podemos escrever:

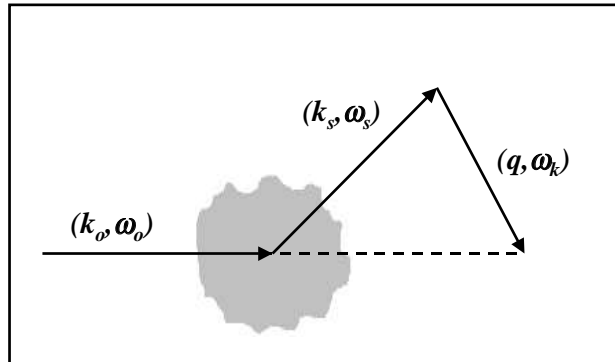


Figura A.1: Diagrama ilustrando um processo de espalhamento de radiação.

$$\hbar\mathbf{k}_0 = \hbar\mathbf{k}_s \pm \hbar\mathbf{q}, \quad (\text{A.10})$$

onde  $\mathbf{q}$  representa o vetor de onda do fônon,  $\mathbf{k}_o$  e  $\mathbf{k}_s$  representam os vetores já mencionados acima. A equação de conservação de momento limita a região da zona de Brillouin que pode ser acessada com espalhamento Raman. A maior variação de momento ocorre na geometria de retroespalhamento, onde  $\mathbf{k}_o = \mathbf{k}_s$ , implicando que o vetor  $\mathbf{q}_{max}$  do fônon tem magnitude  $2k_o$ . Usando luz visível no experimento, o valor de  $\mathbf{k}_o$  é da ordem de  $10^{-2}\text{nm}^{-1}$ . Comparando este vetor com valores típicos de vetores de ondas do contorno da zona de Brillouin  $\frac{2\pi}{a}$  (onde  $a$  é o parâmetro de rede) temos que  $k_{ZB} \simeq 10^{-1}\text{nm}^{-1}$ . Comparando o maior vetor de onda do fônon  $\mathbf{q}_{max} = 2\mathbf{k}_o$  com a magnitude do maior vetor da primeira zona de Brillouin temos  $q_{max}/q_{ZB} \approx 10^{-3}$ . Assim, no processo Raman de primeira ordem, apenas uma pequena fração, da ordem de  $10^{-3}$  da extensão da primeira zona de Brillouin ( $q \approx 0$ ), é acessada com experimentos de espalhamento Raman de primeira ordem, como esquematizado na Figura A.2.

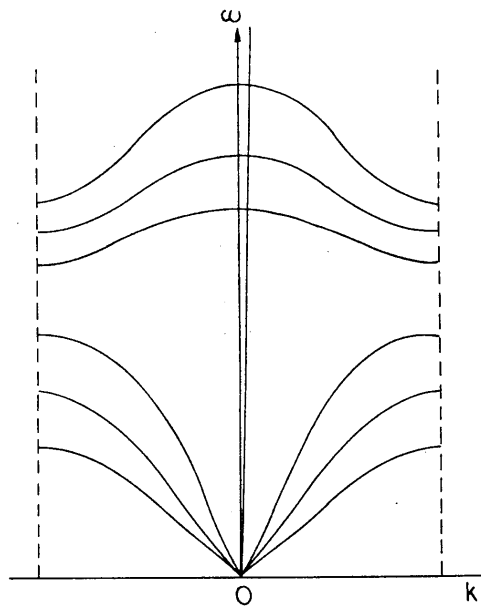


Figura A.2: Relação de dispersão dos fônons para a primeira zona de Briluoin de um sistema cúbico. A linha próxima ao eixo  $\omega$  representa a dispersão da luz.

# Anexo B

Artigo Publicado

## Pressure-induced irreversible phase transition in $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$

G. D. Saraiva,<sup>1</sup> M. Maczka,<sup>2</sup> P. T. C. Freire,<sup>1</sup> J. Mendes Filho,<sup>1</sup> F. E. A. Melo,<sup>1</sup> J. Hanuza,<sup>2,3</sup> Y. Morioka,<sup>4</sup>  
and A. G. Souza Filho<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, P.O. Box 6030, Fortaleza-CE, 60455-900, Brazil

<sup>2</sup>Institute For Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, P.O. Box 1410, 50950 Wrocław, Poland

<sup>3</sup>Faculty of Industry and Economics, University of Economics, 118/120 Komandorska Str., 53-345 Wrocław, Poland

<sup>4</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University, Shimo-Okubo 255, Urawa, 338-8570, Japan

(Received 28 February 2003; published 24 June 2003)

We have studied the layered double molybdate  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  under high pressure through Raman scattering experiments. At about 2.0 GPa we observed drastic changes in the Raman spectra associated with a structural phase transition. The high-pressure phase is characterized by the presence of a large number of Raman modes, thus indicating that the high-pressure phase has a lower symmetry than the starting trigonal phase. By performing lattice-dynamics calculations for the trigonal phase we have been able to make a definite assignment of the various Raman modes observed in the experiments, and to get fundamental insights about the mechanism driving the structural modifications in molybdates that are associated with the electrostatic repulsion between the oxygen atoms due to the decreasing of Mo–O bonds and O–O distances. Upon releasing pressure the spectrum of the starting trigonal phase was not recovered, thereby indicating that pressure induced an irreversible phase transition in the  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystal.

DOI: 10.1103/PhysRevB.67.224108

PACS number(s): 78.30.–j

### I. INTRODUCTION

Molybdate materials comprise a large class of inorganic compounds, that exhibit interesting physical properties thus having technological applications in the field of catalysis and quantum electronics.<sup>1</sup> Some members of this class of materials exhibit pressure induced amorphization phenomenon thus making molybdate compounds good prototypes to get new concepts about the physics of amorphization processes and about chemical decomposition under high pressure as well.<sup>2,3</sup>

The double molybdates with chemical formula  $\text{M}^+\text{M}^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ , where  $\text{M}^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  and  $\text{M}^{3+} = \text{Al}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Cr}$ , have been studied owing the richness of structural instabilities induced either by temperature or hydrostatic pressure found in these materials.<sup>4–7</sup> Previous temperature dependent studies of a number of isostructural trigonal molybdates and tungstates revealed an unusually narrow stretching mode of the  $(\text{Mo}/\text{W})\text{O}_4^{2-}$  units always observed in a very narrow frequency range (926–931  $\text{cm}^{-1}$ ). The  $(\text{Mo}/\text{W})\text{O}_4^{2-}$  units in the trigonal phase have two nonequivalent oxygen atoms, namely, O1 and O2 for the oxygen atoms relying closest to  $\text{M}^+$  and  $\text{M}^{3+}$  cations, respectively (see Fig. 1). Striking is the fact that both frequency and linewidth for this narrow mode are almost temperature independent being not affected by the ferroelastic phase transitions found in these compounds.<sup>6,8</sup> Since the interaction between the tetrahedra units are the main responsible for the different structural phases found in the molybdates, it is fundamental to investigate the relationship between this narrow mode and the tetrahedra configuration in order to gain fundamental insights on the driving mechanism of the structural changes observed in these materials. A way for probing the tetrahedra interaction is by applying hydrostatic pressure and since the Raman spectra are very sensitive to chemical bond changes,

a high-pressure Raman study is very promising for probing the tetrahedra interaction and the nature of this narrow mode.

In this work we study the layered double molybdate  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  single crystals under high-pressure through Raman spectroscopy. This compound is well-known for its complex temperature-induced phase transition sequence.<sup>5,9,10</sup> The  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  Raman spectrum presents such a very narrow stretching mode with linewidth of 2.5  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature. Our study showed that the narrow stretching mode, observed at 926  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ , exhibits no pressure dependence for both frequency and linewidth. Lattice dynamics calculations performed within the partial ionic model have allowed us to come up with a definite assignment of the various vibration modes. The narrow mode was assigned to an antisymmetric stretching of the Mo–O1 bond whose length does not change with compression, while the modes associated with the Mo–O2 bond are highly affected

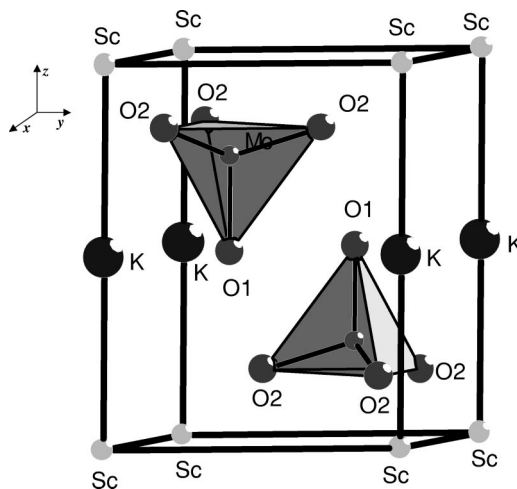


FIG. 1. Unit cell of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  in the trigonal phase (space group  $D_{3d}^3$ ). The threefold axis passes through the Mo–O1 bond.

TABLE I. Factor group analysis for the  $D_{3d}$  symmetry.

$D_{3d}$	$n(N)$	$n(T)$	$n(T')$	$n(L)$	$n(i)$	Activity	
						IR	Raman
$A_{1g}$	4	0	1	0	3		$xx + yy, zz$
$A_{2g}$	1	0	0	1	0		
$E_g$	5	0	1	1	3		$xz, xx - yy, xy, yz$
$A_{1u}$	1	0	0	1	0		
$A_{2u}$	6	1	2	0	3	$z$	
$E_u$	7	1	2	1	3	$x, y$	

by compression. At about 2.0 GPa pressure a drastic change in the Raman spectra (increase in the number of Raman modes) indicated a phase transition to a lower symmetry phase. The structural instability has its origin in the electrostatic repulsion between the oxygen atoms due to the decreasing of Mo–O2 bonds and O–O distances. By releasing the pressure, this low symmetry phase remains stable thus indicating that the pressure induced an irreversible phase transition in  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . By combining high-pressure Raman studies with lattice dynamics calculations we have achieved a step forward in the understanding the structural changes of the molybdates and tungstates and their driving mechanisms.

## II. EXPERIMENT

Single crystals of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  were grown by cooling of the molten mixture containing  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  and solvent  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  in 1:1 ratio. The cooling rate was 2 K per hour. The pressure dependent Raman spectra were obtained with a triple-grating spectrometer (Jobin Ivon T64000) equipped with a  $\text{N}_2$ -cooled charge coupled device (CCD) detection system. The line 488.0 nm of an argon ion laser was used as excitation. An Olympus microscope lens with a focal distance  $f=20.5$  mm and numeric aperture N.A.=0.35 was used to focus the laser beam on the sample surface. High-pressure Raman experiments were performed using a diamond anvil cell (DAC) with 4:1 methanol : ethanol mixture as the transmitting fluid. The pressure calibration was achieved by using the well known pressure shift of the ruby luminescence lines. The spectrometer slits were set for a resolution of  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

## III. RESULTS AND DISCUSSION

In order to analyze the results, we first describe the symmetry and vibrational properties of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystals at room temperature. This material crystallizes in a trigonal structure with space group  $D_{3d}^3$  ( $P\bar{3}m1$ ) with one formula per unit cell ( $Z=1$ ).<sup>11</sup> The unit cell is shown in Fig. 1. The Raman active modes at the  $\Gamma$ -point (see Table I) are distributed among the irreducible representations of the factor group  $D_{3d}$  as

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 4A_{1g} + 5E_g. \quad (1)$$

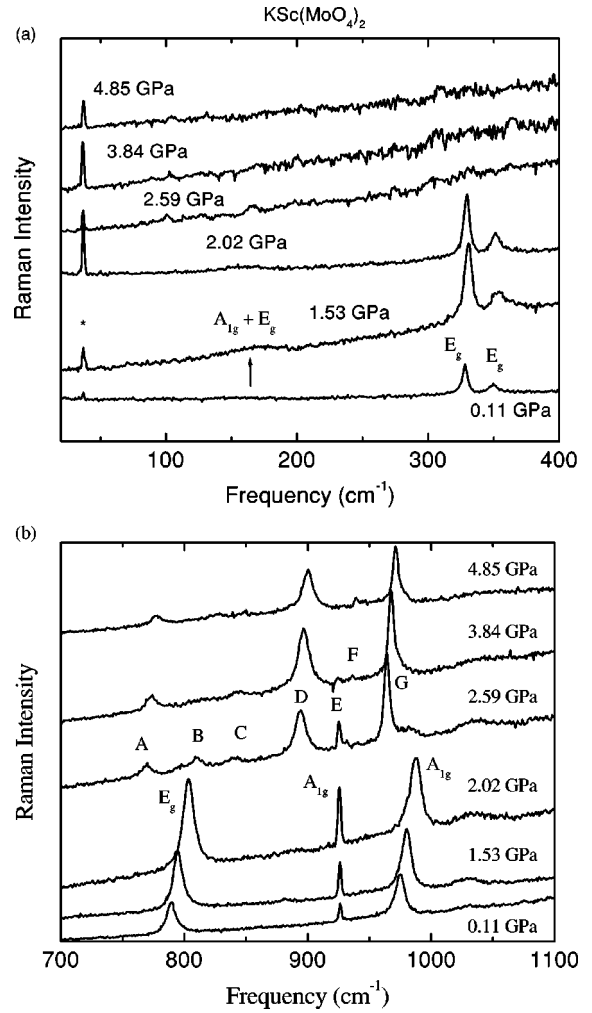


FIG. 2. Raman spectra of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystals recorded at different pressures during compression experiments. The upper(lower) panel shows the low(high) frequency regions of the spectra. The peak marked with an asterisk in (a) stands for a plasma line from the laser source.

The Raman spectra of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystals measured at several pressures are shown in Fig. 2. The low frequency region is shown in Fig. 2(a) and the high frequency region in Fig. 2(b). From the six predicted Raman active internal modes [ $n(i)$  in Table I], we have observed five of them. The mode symmetry assignment can be easily achieved by comparison with other molybdates and tungstates compounds.<sup>6,8,12</sup> The modes observed at  $975(A_{1g})$ ,  $926(A_{1g})$ ,  $788(E_g)$  are stretching modes whereas bands observed at  $327(E_g)$  and  $348(E_g) \text{ cm}^{-1}$  are bending modes. The missing bending mode of  $A_{1g}$  symmetry, absent in our spectra due to its very low intensity, is expected to be observed at about  $360 \text{ cm}^{-1}$  as it does in  $\text{KSc}(\text{WO}_4)_2$  tungstate.<sup>12</sup> The observed band at about  $160 \text{ cm}^{-1}$  [up arrow in Fig. 2(a)] is related to two overlapped  $\text{MoO}_4^{2-}$  translational modes with  $A_{1g} \oplus E_g$  symmetry. A librational mode is expected to be observed at about  $60 \text{ cm}^{-1}(E_g)$  but the weak Raman signal from the tiny sample piece inside the pressure cell did not allow us to observe this mode.<sup>5</sup>

In order to assign the Raman peaks to the atomic vibra-

TABLE II. Potential parameters used for the lattice dynamics calculations of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ .

Ion	$z$ (e)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (kcal <sup>1/2</sup> Å <sup>3</sup> mol <sup>-1/2</sup> )
K	0.6	1.705	0.09	15
Sc	2.2	1.034	0.08	0
Mo	2.8	0.814	0.09	0
O	-1.05	1.926	0.16	20
Ionic pair	$D_{ij}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\beta_{ij}$ (Å)	$r_{ij}^*$ (Å)	
Mo-O	28.0	2.3	2.0	

tions accordingly, we performed lattice dynamics calculations to predict both frequencies (eigenvalues) and atomic displacements (eigenvectors) for each Raman active normal mode. Since the  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  is mostly ionic, we performed the calculations on the basis of a partially ionic model described in Ref. 13. The atomic positions used in the calculations were taken from x-ray data.<sup>11</sup> The following interatomic potential was used in the lattice dynamics calculations:

$$\begin{aligned}
 U_{ij}(r_{ij}) = & \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + (b_i + b_j) \exp\left[\frac{(a_i + a_j - r_{ij})}{(b_i + b_j)}\right] - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \\
 & + D_{ij}(\exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] \\
 & - 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)]). \quad (2)
 \end{aligned}$$

This interatomic potential consists of a Coulomb interaction (first term) to model the long-range interactions; a Born-Mayer-type repulsive interaction (second term) for accounting the short-range forces; a van der Waals attractive interaction (third term) to model the dipole-dipole interaction; and finally the Morse potential contribution (last term) to take into account the covalent bond character.  $z_i$  and  $z_j$  are the effective charges of the ions  $i$  and  $j$ , respectively, separated by the distance  $r_{ij}$ . The parameters  $(a_i, a_j)$  and  $(b_i, b_j)$  correspond to the ionic radii and ionic stiffness, respectively. The parameters used in the present calculations are listed in Table II. Since we consider covalency for the Mo-O bond only,  $D_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$ , and  $r_{ij}^*$  are given for this bond only. The values of the parameters for O atoms as well as the parameter  $c$  for K atoms are taken from Ref. 13. The remaining parameters were set to such values shown in Table II in order to obtain the best agreement between the observed [Raman and infrared (not discussed here) results] and calculated frequencies. It is worth noting that it was necessary to adopt lower effective charges of the O atoms (-1.0) than reported for the titanium layered perovskites (-1.2) (Ref. 13) in order to obtain reasonable agreement with the experimental data. This indicates that the Mo-O bonds in  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  are more covalent than the Ti-O bonds in layered perovskites.<sup>13</sup>

The vibrational frequencies of all the observed and calculated Raman active modes along with their symmetries and

TABLE III. Observed and calculated Raman frequencies of the  $\text{MoO}_4^{2-}$  tetrahedra for the  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  trigonal structure along with their symmetry and assignments [symmetric stretching ( $\nu_1$ ), asymmetric stretching ( $\nu_3$ ), symmetric bending ( $\nu_2$ ), asymmetric bending ( $\nu_4$ ), translation ( $T'$ ) and libration ( $L$ )].

Symmetry	Frequency (cm <sup>-1</sup> )		Assignment MoO <sub>4</sub> unit
	Observed	Calculated	
$A_{1g}$	975	958	$\nu_1$
$A_{1g}$	926	918	$\nu_3$
$E_g$	788	795	$\nu_3$
$A_{1g}$	...	560	$\nu_4$
$E_g$	348	458	$\nu_2$
$E_g$	327	331	$\nu_4$
$A_{1g}$	~160	171	$T'$
$E_g$	~160	190	$T'$
$A_{1g}$	...	134	L

assignments are listed in Table III. The atomic displacement vectors for each Raman active normal mode of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  are shown in Fig. 3. The results of the lattice dynamics calculations confirm the previous assignment of vibrational modes based on other molybdates and tungstates compounds. It is worth noting that the calculations show a very significant difference among the 926 cm<sup>-1</sup> and the 975 and 788 cm<sup>-1</sup> stretching modes. As one can see in Fig. 3, the 926 cm<sup>-1</sup> mode involves a very large stretching motion of the Mo-O1 bond which projects into the interlayer whereas the two remaining stretching modes (975 and 788 cm<sup>-1</sup>) involve large stretching motions of the Mo-O2 bonds. This feature explains the observed strong intensity polarization dependence of these modes, i.e., the 926 cm<sup>-1</sup> mode was observed for all studied trigonal molybdates and tungstates as a strong mode for the  $zz$  and weak for the  $xx$  polarization whereas an opposite behavior was noticed for the remaining stretching modes.<sup>5,6,8</sup> The results of the calculations show also that a very small linewidth of the 926 cm<sup>-1</sup> mode can be explained by the fact that the Mo-O1 bonds interacts only with the K<sup>+</sup> cations. Since these interactions are very weak, as evidenced through the long K-O1 distance (3.34 Å) which is larger than the sum of ionic radii for O<sup>2-</sup> and K<sup>+</sup> (1.40+1.64=3.04 Å), the 926 cm<sup>-1</sup> mode involving stretching motions of mainly Mo-O1 bonds is characterized by very weak anharmonicity. This is further supported by the temperature dependence of both frequency and linewidth observed in others double molybdates and tungstates.<sup>6,8</sup> Now that we get a clear picture of the vibrational properties of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  through the lattice dynamics analysis we are in a position to discuss the effects of hydrostatic pressure on the structural and vibrational properties of this compound.

On applying pressure, the Raman spectra remains qualitatively the same up to 2.02 GPa, unless for the upshift experienced for all modes due to compression. For pressures larger than 2.02 GPa new and remarkable features become evident in the Raman spectra. The peaks at 327 and 348 cm<sup>-1</sup> disappears and several weak peaks [not clear in the scale show in Fig. 2(a)] show up in the spectra. We will return to discuss these weak peaks later on. Also, peaks la-

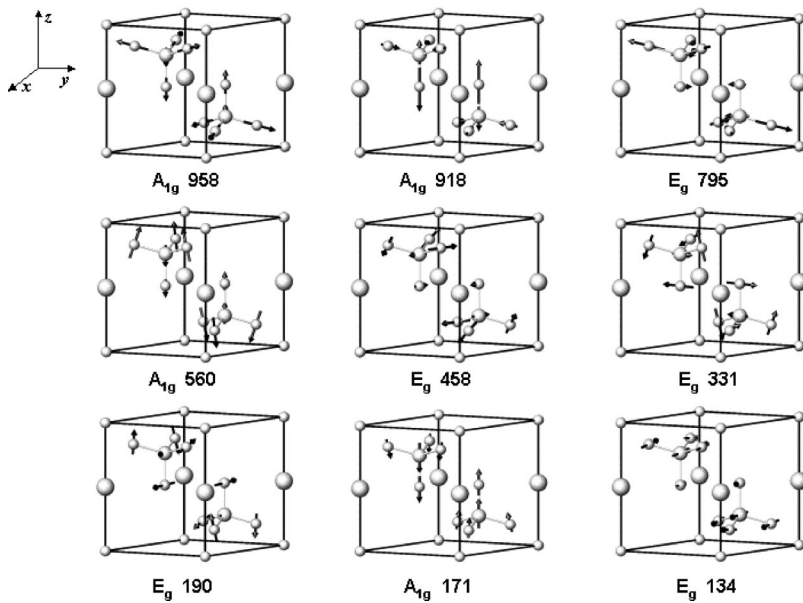


FIG. 3. Eigenvectors for the calculated Raman active modes in the  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystal. Sc and K atoms do not move for the Raman active modes in the trigonal phase.

beled A, B, C, D, E, F, and G (see Figs. 2 and 4) show up in the spectra at  $P = 2.59$  GPa and the peak at  $975 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), from the trigonal phase, disappears. The narrow peak at  $926 \text{ cm}^{-1}$  decreases in intensity gradually with pressure and it is very weak for  $P > 3.84$  GPa. No other changes were observed upon compression up to the maximum pressure value of 4.85 GPa reached in our experiments. The main changes observed in the spectra can be followed by analyzing the frequency ( $\omega$ ) vs pressure ( $P$ ) plot shown in Fig. 4. The results shown in Fig. 4 clearly indicate that the material experiences a structural modification at about  $P = 2.21$  GPa. All the peaks presents a linear behavior  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$  and both frequency intercepts and pressure coefficients are shown in Table IV for the most intense modes. It is noticeable that the modes from trigonal phase exhibit

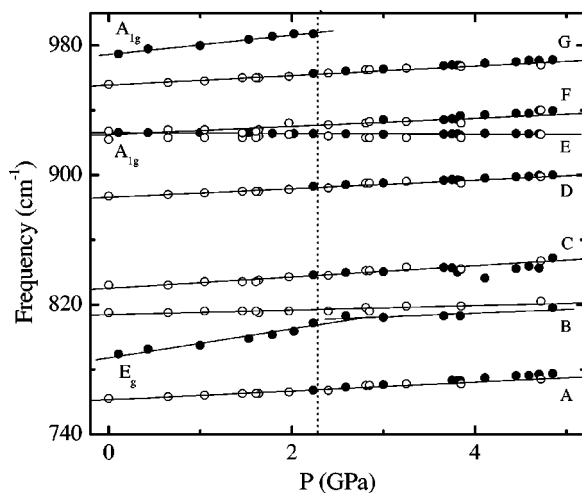


FIG. 4. Frequency vs pressure plot of the most intense bands (in the high frequency region) observed in  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystals for compression (solid circles) and decompression (open circles) experiments. The solid lines are linear fits on the data to  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ . The vertical dotted line indicates the pressure at about the phase transition takes place.

higher  $\partial\omega/\partial P$  values than the modes observed for the high pressure phase, except of the narrow mode at about  $926 \text{ cm}^{-1}$  that is almost pressure independent ( $-0.2 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ ). Since the frequency of the  $926 \text{ cm}^{-1}$  mode, as shown by our lattice dynamics calculations, is very sensitive to the Mo–O1 bond length variation, the observed pressure dependence clearly shows that as a result of applied pressure the Mo–O1 bond length does not change. The applied pressure must result, however, in significant shortening of the Mo–O2 bond length, as evidenced through the strong pressure dependence of the 788 and  $975 \text{ cm}^{-1}$  modes (see Table IV). Our lattice dynamics calculations show that the shortening of the Mo–O2 bond length from 1.8533 to 1.8325 Å results in 40.2, 3.2, 57.0, and  $4.1 \text{ cm}^{-1}$  upshifts for the 975, 926, 788, and  $327 \text{ cm}^{-1}$  modes, respectively, whereas the  $348 \text{ cm}^{-1}$  mode should experience a  $14.6 \text{ cm}^{-1}$  downshift. As can be seen the performed calculations predict quite well the pressure dependence of the internal modes, showing the strongest dependence for the  $788 \text{ cm}^{-1}$  mode and weak pressure dependence of the  $926 \text{ cm}^{-1}$  stretching mode as well as the 327 and  $348 \text{ cm}^{-1}$  bending modes (see Table IV). Since the number of modes increases when the phase transition takes place, the high pressure phase has a lower symmetry than the starting trigonal phase and this will be further supported by the analysis of translational modes presented in the next paragraph. It is clear from Fig. 4 that for pressures higher than 2.02 GPa a splitting of the stretching modes into 7 components occur. Since there are four stretching vibrations for a  $\text{MoO}_4^{2-}$  tetrahedron, the observation of 7 components indicates that this new phase has two nonequivalent  $\text{MoO}_4^{2-}$  units and that the site symmetry of these units is lower (possibly  $C_1$  symmetry) than in the trigonal phase. The lowering symmetry effect also is observed in the low frequency part of the Raman spectra but we will discuss this later on.

Upon releasing pressure the spectrum of the starting trigonal phase was not recovered as can be observed in Fig. 5 and

TABLE IV. Pressure intercepts  $\omega_0$  and pressure coefficients  $\alpha$  for trigonal and high pressure phase of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystals.

		$\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$			
		Trigonal phase		High pressure phase	
Mode	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1} \text{GPa}^{-1}$ )	Mode	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1} \text{GPa}^{-1}$ )
$E_g$	327.4	1.4			
$E_g$	348.3	2.4			
$E_g$	788.0	8.9	A	761	2.7
			B	813.8	1.4
			C	830.0	3.4
			D	886.3	2.6
$A_{1g}$	926.1	-0.2	E	926.1	-0.2
			F	925.0	2.5
$A_{1g}$	974.6	3.97	G	955.6	2.9

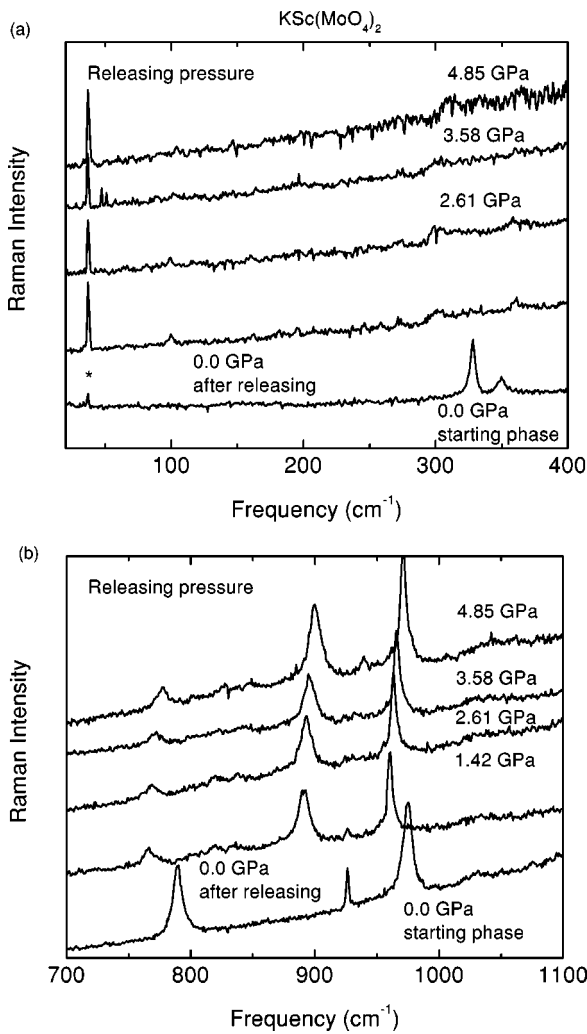


FIG. 5. Raman spectra of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystals recorded at different pressures during decompression experiments. The upper (lower) panel shows the low(high) frequency regions of the spectra. The lower trace in both panels stands for the  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  starting phase (before compression). The peak marked with an asterisk in (a) stands for a plasma line from the laser source.

in the  $\omega$  vs  $P$  plots shown in Fig. 4. In order to check the stability of the high-pressure phase, we have monitored the Raman spectra after awaiting for a long time (one week) and the spectra remain exactly the same thus indicating that pressure induced an irreversible phase transition in  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . In order to get a fine structure of the Raman spectra for the high pressure phase, we have carried out measurements of the  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  sample outside the pressure cell for the sample that has been compressed. By running these experiments we got a signal intense enough for resulting in a well resolved Raman spectra of the high pressure phase. In Fig. 6 we show, for comparison sake, the spectra of the high pressure phase obtained at  $P=4.85$  GPa and at  $P=0$  (outside and inside the pressure cell) after releasing the pressure. It is clear that the three spectra shown in Fig. 6 come from the same phase. The unique difference among them relies on the frequency upshift that is expected since the sample has been probed at different pressure and  $\omega$  is pressure dependent as shown in Fig. 4. Moreover, we observed a very rich spectra in the lattice mode frequency region [see lower trace in Fig. 6(b)]. By comparing this spectrum with those recorded inside the pressure cell (4.85 GPa and 0.0 GPa after releasing pressure) one can see that they exhibit the same spectral signatures besides the signal to noise ratio is much worse for the spectra recorded for the sample inside the pressure cell.

The spectra recorded outside the pressure cell after compression experiment have much more modes than the spectra recorded at ambient pressure where the  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  has a trigonal structure. This large number of modes (33 well resolved peaks) observed at the high pressure compared with the spectra of the trigonal phase (6 well resolved peaks) is due to symmetry lowering effects. According to Table I the translational modes of K and Sc atoms as well as the  $A_{2g} \oplus A_{1u}$  librational modes of the  $\text{MoO}_4^{2-}$  units are Raman inactive in the trigonal phase. Moreover, a number of modes are doubly degenerate in the  $D_{3d}^3$  structure. A phase transition to a lower symmetry, orthorhombic, monoclinic or triclinic, would activate these modes and would lift degeneracy of some vibrational modes thus explaining the large number

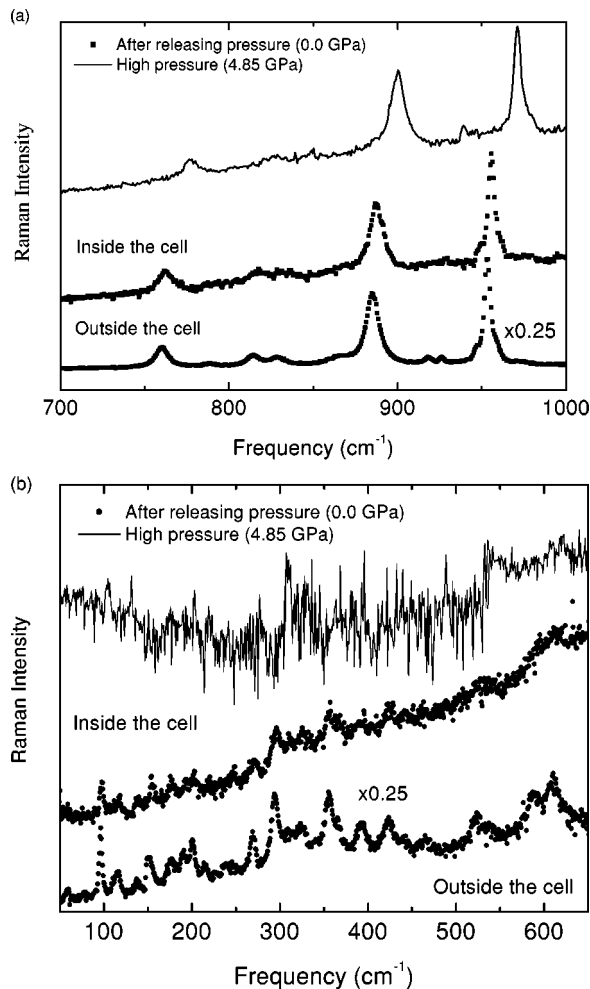


FIG. 6. Raman spectra of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystals recorded at high (solid curves) and ambient pressure (dotted curves) after compression runs showing the irreversibility of the high pressure phase. The upper(lower) panel shows the high(low) frequency regions of the spectra.

of modes observed for the high pressure phase. Previous studies reported on isostructural  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  crystals<sup>6</sup> showed that as a result of  $D_{3d}^3 \rightarrow C_{2h}^6$  symmetry lowering, the number of internal(lattice) modes increases to 11(8). The same result is observed for the  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  crystal below 260 K.<sup>5,14</sup> It is known that the temperature induced ferroelastic phase transition in trigonal double molybdates and tungstates, including  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ , is connected with rotations of the  $\text{MoO}_4^{2-}$  tetrahedra and shifts of alkali metal atoms from the inversion center (see Otko *et al.*<sup>4</sup>). The trigonal structure becomes unstable with decreasing temperature because the shortening of the inter-layer distance leads to an increase in the electrostatic repulsion between oxygen atoms. The same mechanism is most likely responsible also for the observed pressure-induced phase transition since the pressure dependence of stretching modes, discussed in the previous section, clearly indicated significant changes in the Mo–O2 bond length and subsequently the O–O distances with increasing pressure. Indeed, the comparison of the ambient pressure and high pressure

Raman spectra of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  with the spectra of  $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  (the replacement of the K cations by smaller Na cations can be regarded as inducing “chemical pressure”) shows significant similarities between the behavior of these two groups of compounds. First, the highest frequency stretching mode shifts towards lower frequency by 20–30  $\text{cm}^{-1}$ . Second, the sharp line around 930  $\text{cm}^{-1}$  seems to be very weakly affected by structural changes. Third, the doubly degenerate modes split. Fourth, the energy gap between stretching and bending modes decreases significantly. Finally, many new bands appear in the lattice modes region.

It is worth noting, however, that although the pressure induced structural changes seem to be connected with rotations of the molybdate tetrahedral  $\text{MoO}_4^{2-}$  unit, they are much more pronounced than those induced by temperature. In particular, there are two nonequivalent molybdate tetrahedra in the unit cell of the high-pressure phase. Moreover, the observation of much smaller energy gap between bending and stretching modes for the high pressure phase of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ ) than that found for  $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$ ) indicates the presence of significant interactions between the  $\text{MoO}_4^{2-}$  tetrahedra in the high pressure structure of  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ .

It is known that when molybdenum or tungsten atoms are not in a purely tetrahedral coordination, i.e., the tetrahedra are not isolated units but they do interact significantly with each other, the above discussed energy gap decreases. For example, the pressure dependent studies of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  showed that as a result of pressure induced phase transition, a significant decrease in the nonbonding  $\text{W}\cdots\text{O}$  distances occurred in this material thereby leading to an increase in bonding strength of these interactions and to develop an energy gap decreasing from 350  $\text{cm}^{-1}$  to 200  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>15,16</sup> Finally, we could argue that although pressure pushes the  $\text{MoO}_4^{2-}$  units against each other to give rise in interactions between them, the observed bands in the 500–610  $\text{cm}^{-1}$  region are not strong, as they usually appear in a wolframite-type structure (octahedral coordination) as found in  $\text{LiIn}(\text{MoO}_4)_2$ .<sup>17</sup> In this scenario it is expected to observe some softening in the  $\text{MoO}_4^{2-}$  stretching modes due to the coupling between the  $\text{MoO}_4^{2-}$  units. Our results support this assumption because we have observed softening of the modes at about 975 and 788  $\text{cm}^{-1}$  when the phase transition occurs [see Figs. 2(b) and 4]. Therefore, we may conclude that the high pressure phase is not a wolframite-type structure, for which very strong interactions between the  $\text{MoO}_4^{2-}$  ions occur thus promoting a tetrahedral–octahedral Mo coordination change. A definite determination of the high pressure phase symmetry needs x-ray experiments either at high pressures or for the compressed samples and the experiments are under way.

#### IV. CONCLUSION

In summary, we have presented a high-pressure Raman study of the layered double molybdate  $\text{KSc}(\text{MoO}_4)_2$ . A definite assignment of the various Raman active modes have

been achieved by performing lattice dynamics calculations. The very narrow stretching mode, observed at  $926\text{ cm}^{-1}$ , involves large stretching motion of the Mo–O1 bond only. This bond projects into the interlayer and interacts weakly with  $\text{K}^+$  cations only. As a result of these very weak interactions the  $926\text{ cm}^{-1}$  mode is practically not sensitive to the applied pressure. In contrast, the pressure strongly affects the Mo–O2 bond lengths and O–O distances. These bond length decreases lead to a further increase in electrostatic repulsion between the oxygen atoms and consequently give rise to the instability of the trigonal structure and any other phase transitions connected with rotations of the molybdate tetrahedra. The pressure dependent Raman studies revealed that the high pressure phase contains two crystallographically nonequivalent  $\text{MoO}_4^{2-}$  units of low symmetry, possibly  $C_1$ . The spectra have revealed some interaction between these molybdate tetrahedra, i.e., as a result of pressure induced phase transition a

significant decrease in the nonbonding Mo···O distances is suggested. The presence of these interactions and a higher density of the high pressure phase makes the rotations of the  $\text{MoO}_4^{2-}$  units more difficult, thus resulting in significantly smaller pressure dependence of the Raman frequencies. This was indeed observed for the high pressure phase in comparison to the low pressure trigonal phase.

#### ACKNOWLEDGMENTS

G.D.S. and A.G.S.F. acknowledge financial support from the Brazilian agencies FUNCAP/Ceará and CAPES (PRODOC Grant No. 22001018), respectively. The authors acknowledge partial support from Brazilian agencies (CNPq and FINEP) and from the Polish Committee for Scientific Research (Grant No. 7TO9A02021).

\*Author to whom correspondence should be addressed. Email address: agsf@fisica.ufc.br

<sup>1</sup>T. Ano, N. Ogata, and Y. Miyaro, *J. Catal.* **161**, 78 (1996), and references therein.

<sup>2</sup>V. Dmitriev, V. Sinitsyn, R. Dilamian, D. Machon, A. Kuznetsov, E. Ponyatovsky, G. Lucazeau, and H.P. Weber, *J. Phys. Chem. Solids* **64**, 307 (2003).

<sup>3</sup>D.V.S. Muthu, B. Chen, J.M. Wrobel, A.M.K. Andersen, S. Carlson, and M.B. Kruger, *Phys. Rev. B* **65**, 064101 (2002).

<sup>4</sup>A.I. Otko, N.M. Nesterenko, and L.V. Povstyanyi, *Phys. Status Solidi A* **46**, 577 (1976).

<sup>5</sup>N.M. Nesterenko, V.I. Fomin, A.V. Peschanskii, and V.V. Mitkevich, *Ferroelectrics* **239**, 101 (2000).

<sup>6</sup>M. Maczka, S. Kojima, and J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 339 (1999).

<sup>7</sup>A. Jayaraman, S.K. Sharma, S.Y. Wong, S.R. Shieh, L.C. Ming, and S.-W. Cheong, *J. Raman Spectrosc.* **27**, 485 (1996).

<sup>8</sup>M. Maczka, J. Hanuza, S. Kojima, and J.H. Van der Maas, *J.*

*Solid State Chem.* **158**, 334 (2001).

<sup>9</sup>M.B. Zapart, *Phys. Status Solidi A* **144**, K23 (1994).

<sup>10</sup>M. Maczka, J. Hanuza, F. Jiang, and S. Kojima, *Phys. Rev. B* **63**, 144101 (2001).

<sup>11</sup>R.F. Klevtsova and P.V. Kletsov, *Kristallografiya* **15**, 953 (1970).

<sup>12</sup>M. Maczka, S. Kojima, and J. Hanuza, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 1948 (1999).

<sup>13</sup>R. Nozaki, J.N. Kondo, C. Hirose, K. Domen, A. Wada, and Y. Morioka, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7950 (2001), and references therein.

<sup>14</sup>N.M. Nesterenko, V.I. Fomin, Y.A. Popov, and A. Otko, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **8**, 43 (1982).

<sup>15</sup>J.S.O. Evans, Z. Hu, J.D. Jorgensen, D.N. Argyriou, S. Short, and A.W. Sleight, *Science* **275**, 61 (1997).

<sup>16</sup>T.R. Ravindran, A.K. Arora, and T.A. Mary, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 11 573 (2001).

<sup>17</sup>M. Maczka, J. Hanuza, and A. Pietraszko, *J. Solid State Chem.* **54**, 498 (2000).