

TRANSIÇÃO DE FASE FERROELÉTRICA-
PARAELÉTRICA DO NITRITO DE SÓDIO

AMILTON DA COSTA LAMAS

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Cam-
pinas, para obtenção do Títu-
lo de Mestre em Ciências.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Shih-Lin Chang

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Stephenson Caticha Ellis

Campinas - São Paulo - Agosto de 1979

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq) e do Financiamento para Estudos e Projetos (FINEP).

EM ESPECIAL AGRADEÇO AO PROF. DR. SHIH LIN
CHANG PELO APOIO, ORIENTAÇÃO E EXEMPLO DE
DEDICAÇÃO AO TRABALHO DURANTE TODO O DESENU
VOLVIMENTO DESTA.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Stephenson Caticha Ellis pela escolha da substância pesquisada e pelas discussões em algumas etapas deste trabalho.

A José Roberto Caumo pelo fornecimento das a mostras para crescimento dos monocristais.

A José Alfredo Fraymann pela dedicação na preparação das fotografias.

A Loritilde P. de Paula e a Valdir Aparecido - Rios pelo trabalho de datilografia.

A todos os colegas do Grupo de Cristalografia pelo apoio durante o desenvolvimento desta Tese.

Ao colega Irineu Mazzaro pelo exemplo de dedicação e abnegação no trabalho de laboratório.

A minha família e a de minha esposa pelo apoio durante as fases difíceis.

Em especial quero agradecer a minha esposa pela dedicação, carinho e compreensão durante todos os momentos doces ou amargos.

Aos meus pais Ney e Nely,
a memória de minha avó Odete,
a Beth

RESUMO

Para o estudo da transição de fase do Nitrito de Sódio é especialmente empregada a difração de raios-X de monocristais de NaNO_2 na determinação dos parâmetros de ordem a partir da medida das intensidades difratadas. Embora o uso da difratometria de monocristais tenha a vantagem de revelar os picos satélites na fase senoidal para este caso particular, é limitada pelo fato de que a medida da intensidade pode ser realizada sómente para uma reflexão fixa para um determinado corte no cristal. A investigação em várias reflexões, portanto, exige a preparação de várias amostras ou ter o mesmo cristal cortado diferentemente. Ainda mais devido a expansão térmica a variação dos parâmetros de rede, que são usualmente determinadas por métodos dilatométricos, não pode ser estimada diretamente da difração de raios-X tendo-se uma única amostra numa montagem de cristal fixo.

Por estas razões, nós usamos o método de n^o para redeterminar os parâmetros de rede com erros máximos da ordem de 0.003 \AA em função da temperatura para 16 reflexões, e para revelar as fases ferroelétricas, FS - proposta na literatura¹, a antiferroelétrica senoidal e a fase paraelétrica através de medidas das intensidades integradas de cinco reflexões apropriadas. São também calculados o parâmetro de ordem ferroelétrico, a energia de interação dipolar e a constante elástica (compliance).

Tendo em vista que a resolução angular do método de pó não é suficiente para separar os picos satélites dos principais o parâmetro de ordem da fase senoidal - não pode ser obtida. Nós sugerimos para estudo posterior, o uso do método de ajuste de perfil, recentemente desenvolvido por Huang e Parrish (Appl. Phys. Lett 27 (1975) 123) para resolver os picos satélites e então estimar o parâmetro de ordem senoidal.

ABSTRACT

For the study of phase transition of Sodium Nitrite, X-ray diffraction from single crystal of NaNO_2 is usually employed in determining the order parameters from the measurement of diffracted intensity. Although the use of single crystal diffractometry has the advantage of revealing the satellite peaks in the sinusoidal phase for this particular case, it is limited by the fact that the intensity measurement can be carried out only for a fixed reflection for a certain cut crystal. Investigation on various reflections, therefore, needs to have different samples prepared or have the same crystal cut differently. In addition, due to thermal expansion the variation of lattice constant, which is usually determined by dilatometric methods, can not be estimated directly from X-ray diffraction through a unique sample at a fixed crystal mounting. For these reasons, we have therefore used the powder method to re-determine the lattice constants with maximum error about 0.003 \AA in function of temperature from 16 reflections; and to reveal the ferroelectric, the FS, the sinusoidal antiferroelectric and the paraelectric phases through the measurement of integrated intensity from 5 proper reflections. The ferroelectric order parameter, the interaction energy of dipole, and the coefficient of compliance are also presented. Owing to that the angular resolution of the powder method is not enough to separate the satellite peaks from the principal ones, the order parameter of sinusoidal phase can not be obtained. We suggest, for further study, using the

profile fitting method, recently developed by Huang and Parrish (Appl. Phys. Lett 27 (1975) 123), to resolve the satellite peaks and then to estimate the sinusoidal order parameter.

ÍNDICE GERAL

I - Introdução	01
a) Propriedades Físicas dos Cristais e Transição de Fase	01
b) Estudos sobre o Nitrito de Sódio	03
c) Este Trabalho	04
II- Propriedades do Nitrito de Sódio	06
a) Considerações Estruturais	06
b) Estrutura de Domínios e Micro domínios	08
c) Constante Dielétrica	10
d) Piroeletricidade	12
e) Calor Específico	14
f) Expansão Volumétrica Térmica	14
III-Aspectos Teóricos	16
a) Energia Livre do Nitrito de Sódio	17
i) Energia Devido a Tensões	17
ii) Energia de Interação Dipolar	18
iii) Entropia	21
iv) Energia Livre	22
b) Dependência do Parâmetro de Ordem com a Temperatura	25
c) Coeficiente de Expansão Térmica	26
d) Relação entre Parâmetro de Ordem S e a Intensidade de Difração	26
e) Cálculo da Energia de Interação	31

IV - Aspectos Experimentais	32
Preparação da Amostra	32
a) Crescimento de Monocristais	32
b) Preparação do Pó	35
Controle de Temperatura	37
Difração de Raios-X	44
a) Arranjo Experimental	44
b) Alinhamento do Sistema	47
V - Dados e Análise das Mesmas	48
a) Reflexões e Temperaturas Envolvidas nas Medidas	48
b) Posição de Pico e Parâmetro de Rede	50
c) Parâmetro de Ordem e Intensidade Difrata	52
VI - Resultados	56
a) Parâmetros de Rede e Coeficiente de Expansão térmica	56
b) Intensidades Difrata e Parâmetro de Ordem	63
c) Energia de Interação e Constante Elástica	74
d) Temperaturas Características	80
VII - Discussão, Conclusão e Perspectivas	82
a) Características de Expansão Térmica	82
b) Aspectos de Energia de Interação Dipolar	86
c) Observação da Nova Fase Provável	87
d) Sugestões para Melhoria da Experiência	88

Apêndice a	89
Alinhamento da Amostra	89
Apêndice b	94
Programa de Refinamento e Exemplo	94
Apêndice c	99
Dados	100
Referências	117

ÍNDICE DAS FIGURAS

01 - Diagrama de propriedades	02
02 - Estrutura da cela unitária	07
03 - Disposição dos ions na cela	07
04 - Estruturas propostas	07
05 - Esquema da estrutura de domínios	09
06 - Projeção no plano (010)	09
07 - Constante dielétrica	11
08 - Comportamento do inverso da constante dielétrica	11
09 - Corrente piroelétrica	13
10 - Polarização espontânea	13
11 - Calor específico	15
12 - Volume	15
13 - Unidades moleculares	28
14 - Esquema do forno de crescimento	33
15 - Esquema do método de crescimento	34
16 - Suporte da amostra	38
17 - Esquema do controle de temperatura	38
18 - Esquema do forno	43
19 - Sistema ótico de difração	45
20 - Esquema de análise	49
21 - Correção de θ	51
22 - Comportamento do parâmetro "a"	58
23 - Comportamento do parâmetro "b"	58
24 - Comportamento do parâmetro "c"	59
25 - Expansão volumétrica	59
26 - α_1	61
27 - α_2	61
28 - α_3	62

29 -	Comportamento do pico 022	69
30 -	Comportamento do pico 013	69
31 -	S	75
32 -	S na temperatura crítica	75
33 -	Energia de interação	76
34 -	s_{11}	76
35 -	s_{12}	77
36 -	s_{13}	77
37 -	$1/\alpha_1, 1/\alpha_2, 1/\alpha_3$	83
38 -	α_1 (Ref.)	84
39 -	α_2 (Ref.)	84
40 -	α_3 (Ref.)	84
41 -	Arranjo unidimensional	85

ÍNDICE DE FOTOS

01 - Sistema de crescimento	36
02 - Detalhe do forno de crescimento	36
03 - Conjunto de controle de temperatura	39
04 - Detalhe do forno com suporte	42
05 - Câmara de alta temperatura	42
06 - Forno	43
07 - Vista superior dos componentes do forno	43
08 - Sistema ótico de difração	45
09 - Visão frontal do sistema	46
10 - Pico 022 T=150°C	70
11 - Pico 022 T=170°C	70
12 - Pico 123 e 132 T=150°C	71
13 - Pico 123 e 132 T=170°C	71
14 - Pico 220 T=150°C	72
15 - Pico 220 T=170°C	72
16 - Pico 013 T=150°C	73
17 - Pico 013 T=170°C	73

ÍNDICE DE TABELAS

I - Partes real e imaginária do fator de estrutura (T=25°C)	30
II - Fendas utilizadas	46
III - Parâmetros e desvios padrões	57
IV - Resultados gerais	64
V - Temperaturas em que alguns picos desapareceram	68
VI - Energia de interação e parâmetros de ordem	79
VII - Valores de temperatura de transição	81

I INTRODUÇÃO

a) Propriedades Físicas dos Cristais e Transição de Fase²

O estudo das propriedades físicas dos cristais são um dos objetivos básicos da física muitos estudos foram feitos, e ainda o são, sobre estados de equilíbrio do cristal. A relação entre as propriedades fundamentais e os efeitos que as relacionam estão na figura 1. Nos três cantos exteriores estão a temperatura, campo elétrico e tensão que podem ser pensadas como "forças" aplicadas nos cristais.

Nos três cantos internos aparecem a entropia por unidade de volume, o deslocamento elétrico e a deformação que são os resultados diretos destas forças. As linhas unindo estes pares de canto representam o que pode ser chamado de efeitos principais.

O diagrama também ilustra os efeitos acoplados, representados por linhas unindo pares de pontos que não estão nos mesmos cantos.

Neste século vários pesquisadores começaram a se interessar por estados de não equilíbrio, principalmente transições de fase.

O estudo da transição consiste em forçar o comportamento crítico variando os parâmetros dos cantos externos um de cada vez ou em qualquer combinação deles e através dos efeitos examinar e procurar entender o comportamento do cristal.

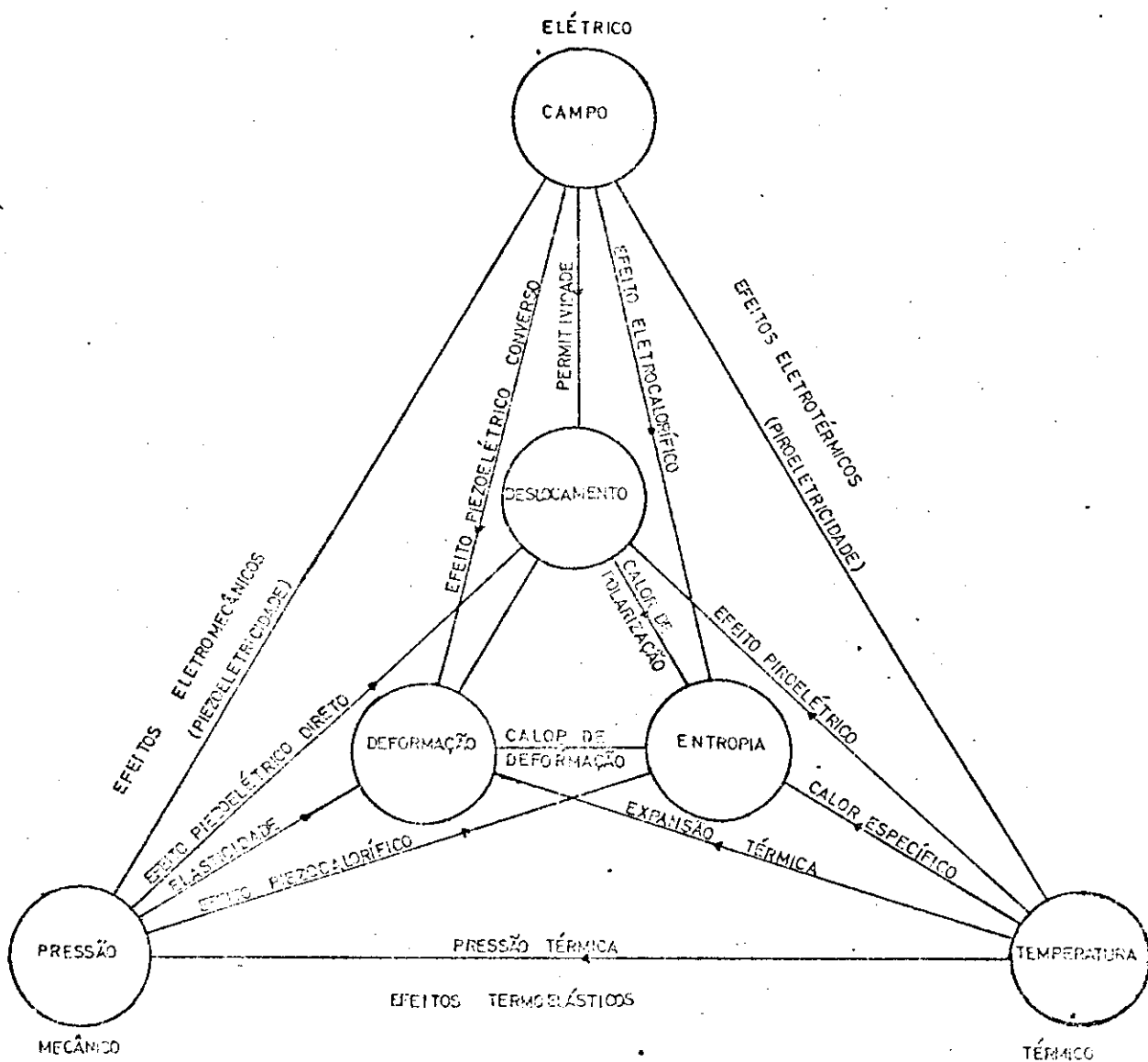


Figura 1 Diagrama de propriedades

b) Estudos sobre o Nitrito de Sódio

Em 1958 Sawada³ descobriu que o Na NO₂ era ferroelétrico, desde então muitas pesquisas foram executadas devido ao interesse físico nesta substância. Em 1960 Shibuya⁴ estudou a transição de fase do Nitrito de Sódio e propoz um modelo de ordem-desordem; neste mesmo ano Tanisaki⁵ encontrou picos satélites logo acima da temperatura de Curie. No ano de 1961 Nomura e outros⁶ estudaram a estrutura de domínios determinando que estes são de 180°, este mesmo autor em outro estudo⁷ encontrou uma anomalia tipo λ no calor específico do Na NO₂, e algumas anomalias na dilatação térmica e nos coeficientes de expansão térmica linear; neste mesmo ano Nomura⁸ estudou as propriedades dielétricas e propoz uma teoria fenomenológica para a transição de fase em termos de expansão em polarização. Em 1963, Tanisaki⁹ estudou os picos satélites e o espalhamento difuso para tentativa de uma elucidação dos picos satélites em termos de micro domínios; Canut e Hosemann¹⁰ estudaram a mesma transição e propuseram um modelo de pequenos cigarros para o comportamento logo acima da temperatura de Curie neste mesmo ano e, Yamada e outros¹¹, fizeram um estudo propondo uma modulação senoidal nos momentos totais dos planos "a" para a explicação dos mesmos fenômenos, propuseram uma 3^a fase, e neste mesmo artigo apresentaram uma teoria fenomenológica da transição com enfoque termodinâmico, sendo que Hoshiro¹² no mesmo período detectou uma segunda anomalia no calor específico.

Em 1965 Maruyama e Sawada¹³

fizeram uma análise mais detalhada do coeficiente de expansão térmica linear e encontraram algumas anomalias na fase anti-ferroelétrica, neste mesmo ano Gesi¹⁴ apresentou uma teoria fenomenológica da transição de fase bastante completa levando em consideração as características conhecidas até então, no mesmo período Sakiyama e outros¹⁵ estudaram mais detalhadamente o calor específico e a expansão volumétrica térmica encontrando resultados concordantes com a teoria de Gesi. Em 1966 Yamada e Yamada¹⁶ publicaram um estudo sobre a natureza da interação interdipolar bastante completa e em 1967 Hoshino e Motegi¹ estudaram com raios-X a mesma transição e propuseram novas características. Todos os trabalhos de difração de raios-X usaram monocristais.

c) Este Trabalho

O presente trabalho se propõe a desenvolver um estudo detalhado do comportamento do Na NO₂ na vizinhança da transição, re-determinar as constantes de rede e estudar o comportamento do parâmetro de ordem, a energia de interação dipolar e as constantes elásticas segundo os eixos principais. Foi usado o método de pó tendo em vista que o uso de monocristais é muito inconveniente pois a investigação de várias reflexões exige a preparação de várias amostras ou ter o mesmo cristal cortado de maneiras diferentes e a expansão térmica faz com que se perca o alinhamento com a variação da temperatura.

são forçados a um novo posicionamento ao longo da direção "b", invertendo a polarização do cristal.

Na fase de alta temperatura, acima de 164°C , o Nitrito de Sódio apresenta uma estrutura ainda ortorrômbica de corpo centrado mas com um plano de simetria perpendicular ao eixo " b " (grupo espacial $I m m m$). Foram propostos¹⁷ dois modelos para explicar o aparecimento deste plano, um deles sugere uma estrutura desordenada devido a grandes movimentos de oscilação dos átomos e o outro uma estrutura posicional desordenada, ambos modelos concordam com os dados de raios-X e não é possível, através desta técnica, escolher qual o mais apropriado. A figura 4 representa a cela unitária para a estrutura desordenada as dimensões da cela a 205°C são: $a = 3,69 \text{ \AA}$ $b = 5,68 \text{ \AA}$ $c = 5,33 \text{ \AA}$ ¹⁷. Admitte-se que os ions Na^+ e NO_2^- tem duas posições de equilíbrio conforme é mostrado na figura 4. Convencionou-se chamar posições positivas aquelas demarcadas pelas linhas cheias e negativas às pontilhadas. A probabilidade de se encontrar um átomo numa posição positiva deve ser a mesma para a posição negativa acima do ponto de Curie. Estudos mais recentes (^{1,10,11,12}) salientaram a existência de uma terceira fase entre a ferro-elétrica e o para-elétrica aparentemente antiferro-elétrica, com modulação dos momentos dipolares $\langle \mu \rangle$; esta fase se apresenta num intervalo de temperatura de 1.6°C aproximadamente dependendo das condições que o cristal foi sujeito.

II PROPRIEDADES DO NITRITO DE SÓDIO

Como mencionado anteriormente as diversas propriedades do Nitrito de Sódio foram estudadas por vários pesquisadores com a finalidade de caracterizar o comportamento do cristal e suas anomalias : junto a temperatura de transição. Segue uma pequena relação das propriedades mais relevantes para o estudo da ferroeletricidade do Nitrito de Sódio e de sua transição de fase em particular.

a) Considerações Estruturais.

O Nitrito de Sódio a temperatura ambiente possui uma estrutura ortorrômbica de corpo centrado, grupo espacial $Im2m$, com dimensões : $a = 3.568 \text{ \AA}$; $b = 5.578 \text{ \AA}$ e $c = 5.390 \text{ \AA}$ (^{1,17,18,19}). O arranjo estrutural está mostrado na figura 2 com os ions arrumados num sistema de menor energia; a cela unitária contém duas unidades moleculares, os valores das distâncias interatômicas são mostrados na figura 3 . Devido a diferença de carga (Na^+ , NO_2^-) existe um dipolo na molécula que dá origem a ferroeletricidade do cristal; no caso o eixo polar é o eixo "b".

Examinando o sistema vê-se que existe a possibilidade do Nitrogênio do radical nitrito tomar um sentido "errado" mantendo-se os outros elementos fixos, como o "O N' O" na figura 3 . A distância $N_{\text{fixo}}^+ - N$ fica então 1.64 \AA que é muito menor do que a soma dos correspondentes raios atômicos . Neste caso os vizinhos Na^+ e NO_2^-

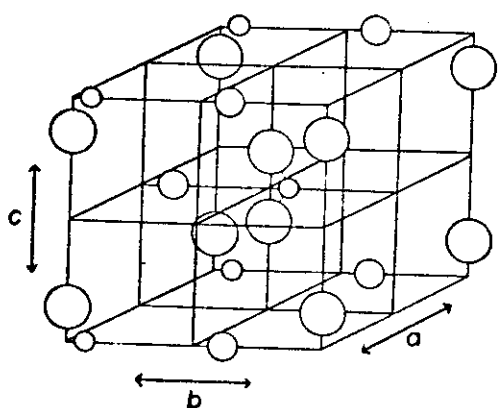


Figura 2 Estrutura da cela unitária

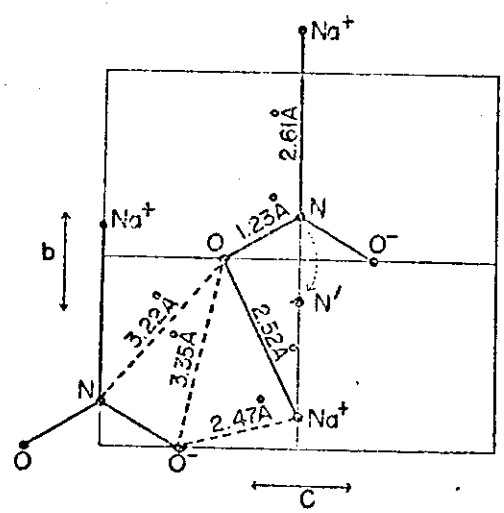


Figura 3 Disposição dos ions na cela

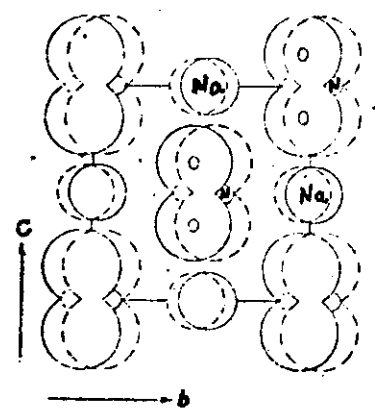


Figura 4 Estruturas propostas

b) Estrutura de Domínios e Microdomínios

Como no caso de outros ferroelétricos é esperada uma estrutura de domínios no cristal. Estudos⁶ de mostraram a existência de domínios de 180° , como era de se esperar, devido a simetria cristalina. As estruturas de domínios estão esquematizadas na figura 5 onde o sentido da polarização está indicado por setas. O fato de que as fronteiras dos domínios no estado natural aparecerem apenas paralelas aos planos $(1\ 0\ 0)$ deve ser interpretado em conexão com o arranjo atômico no cristal. Projetando-se o arranjo atômico do Nitrito de Sódio no seu plano $(0\ 1\ 0)$ obtem-se o padrão ilustrado pela figura 6. As faces de clivagem paralelas aos planos $(1\ 0\ 1)$ e $(1\ 0\ \bar{1})$ estão indicadas pelas linhas ponto-traço. A força de ligação é considerada mais fraca devido a grande distância interatômica. Supondo que as partes A e B representem os domínios anti-paralelos nas fronteiras deverão estar presumivelmente localizadas como mostrado pela linha cheia p q. No tocante a porque as fronteiras não aparecem paralelas aos planos $(1\ 0\ 1)$ ou $(1\ 0\ \bar{1})$ a situação não é muito clara mas pode-se dizer que a forma do radical Nitrito e o caráter de seu movimento térmico não permitem que as fronteiras fiquem ao longo destes planos.

Foram encontrados alguns resultados experimentais^(9,12,15) que sugerem uma certa estrutura periódica ao longo do eixo "a", logo acima da temperatura de Curie,

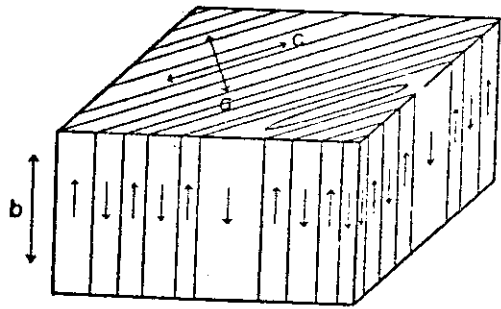


Figura 5 Esquema da estrutura de domínios

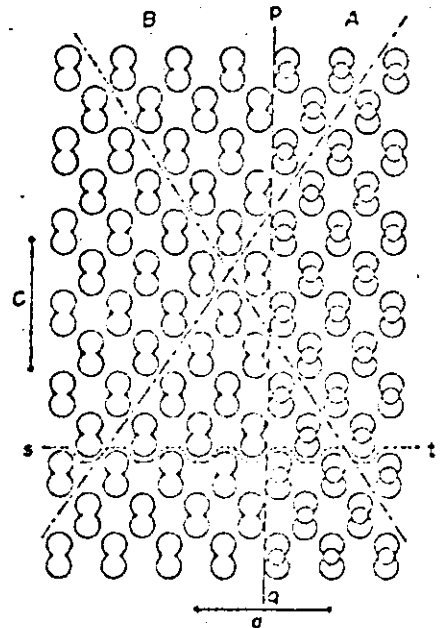


Figura 6 Projeção no plano (010)

provavelmente pequenos domínios com largura de " 8 a " aproximadamente.

É certo que a ferroelêtricidade no Nitrito de Sódio é devido ao alinhamento dos radicais Nitrito ao longo da direção "b"; acima do ponto de Curie, existe uma desordem completa com relação ao alinhamento dos dipolos dando origem a fase paraelétrica.

c) Constante Dielétrica

O comportamento da constante dielétrica em relação à temperatura ⁸ está mostrado na figura 7 para os eixos principais. As curvas da constante dielétrica versus temperatura apresentam um pico em 164.2 durante o aquecimento em todas as direções mas elas não são muito íngremes exceto para o eixo ferroelétrico "b". Acima da temperatura de transição é válida a lei de Curie-Weiss para ϵ_b como é mostrado pela figura 8 embora exista um pequeno desvio logo acima da temperatura de transição, é plausível considerar que o desvio da lei de Curie-Weiss corresponde a uma anomalia acima da temperatura de transição também observada em outras propriedades.

Na figura 8 deve-se ressaltar além da temperatura de transição T_c, T_0 e T_1 definidas pela extrapolação das linhas nas duas regiões acima e abaixo da temperatura de transição respectivamente, quando estas cortam o eixo das abcissas.

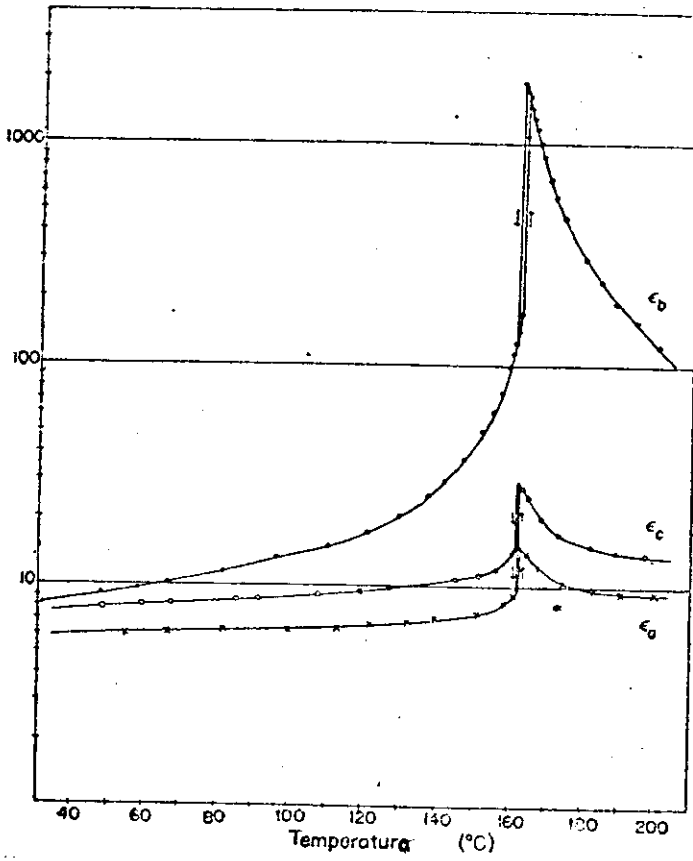


Figura 7 Constante dielétrica

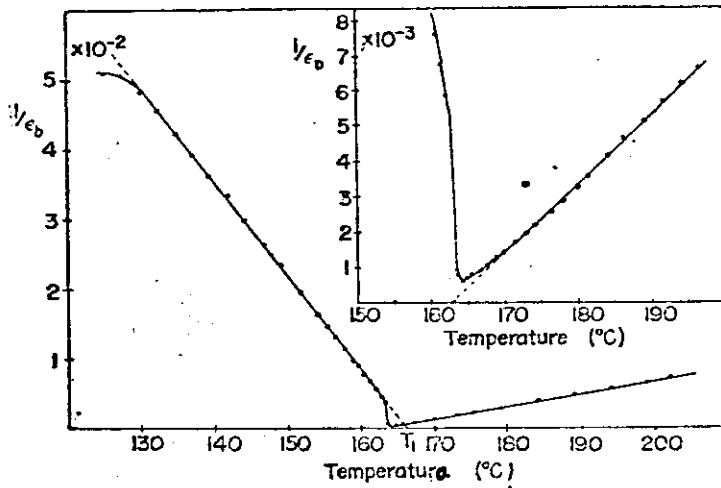


Figura 8 Comportamento do inverso da constante dielétrica

d) Piroeletricidade

Ao fenômeno da alteração da polarização espontânea com variação da temperatura dá-se o nome de Piroeletricidade. Pelo princípio de Neumann o vetor piroelétrico deve concordar com a simetria cristalina. Segue então que o efeito piroelétrico não pode ser observado num cristal possuindo centro de simetria. Normalmente cristais piroelétricos pertencem ao grupos espaciais C_n e/ou C_{nv} . Entretanto, a piroeletricidade, as vezes, aparece em cristais ferroelétricos.

O comportamento da corrente piroelétrica está mostrado na figura ⁸ 9. As curvas "b" e "c" foram obtidas durante o aquecimento. A corrente apresenta um pico fino próximo a temperatura de transição, seguida por um desaparecimento imediato. A curva "a" é a corrente para o cristal seu tratamento de campo d.c., enquanto que as curvas "b" e "c" foram obtidas depois do tratamento com o campo. O fato da corrente piroelétrica ser afetada pelo campo d.c. aplicado é outra evidência para a ferroeletricidade do Nitrito de Sódio.

A dependência da polarização espontânea com a temperatura ⁸ é obtida integrando-se a corrente piroelétrica e está mostrada na figura 10

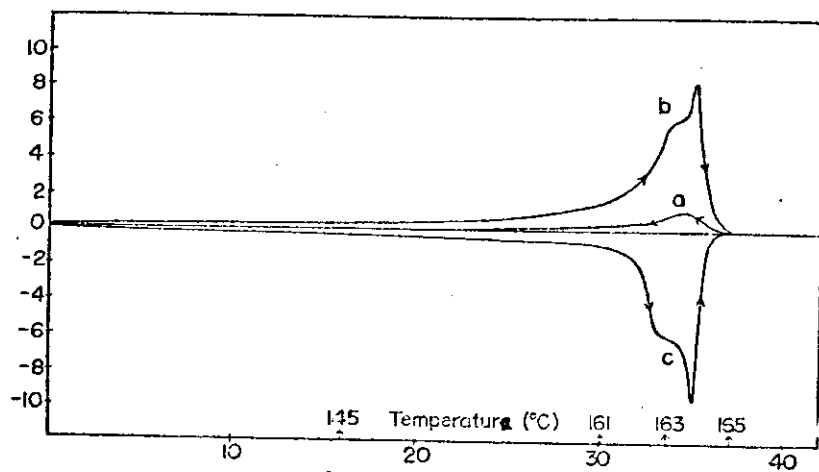


Figura 9 Corrente piroelétrica

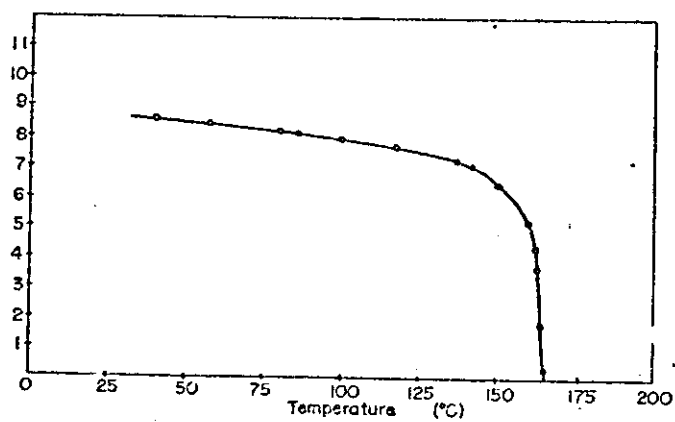


Figura 10 Polarização espontânea .

e) Calor Específico

Uma grande anomalia tipo λ é verificada próximo a temperatura de transição conforme se pode observar na figura 11 . Além da anomalia principal é observável uma segunda anomalia na curva do calor específico. O calor específico começa a aumentar anômala^{mente} a partir de 100°C com aumento da temperatura e em 163°C existe um pico correspondendo a uma transição de primeira ordem. Além desta transição a curva novamente apresenta um pequeno pico em 164°C apenas um grau acima da primeira transição conforme pode ser apreciado na figura 11

f) Expansão Volumétrica Térmica

O comportamento dilatométrico em torno da temperatura de transição está ilustrado na figura 12 . O volume começa a se desviar da linearidade já a 60°C e em 163.8°C o volume expande-se abruptamente com um aumento de 32% referente ao volume logo antes da transição.

A variação do volume apresenta, acima de 163.8°C , uma dependência muito complicada com a temperatura aparecem claramente duas pequenas anomalias que sugerem a ocorrência de um tipo de mudança de estado. Finalmente a curva de expansão térmica de volume parece retornar a curva normal à 175°C e o volume aumenta novamente quase monotonicamente com a temperatura.

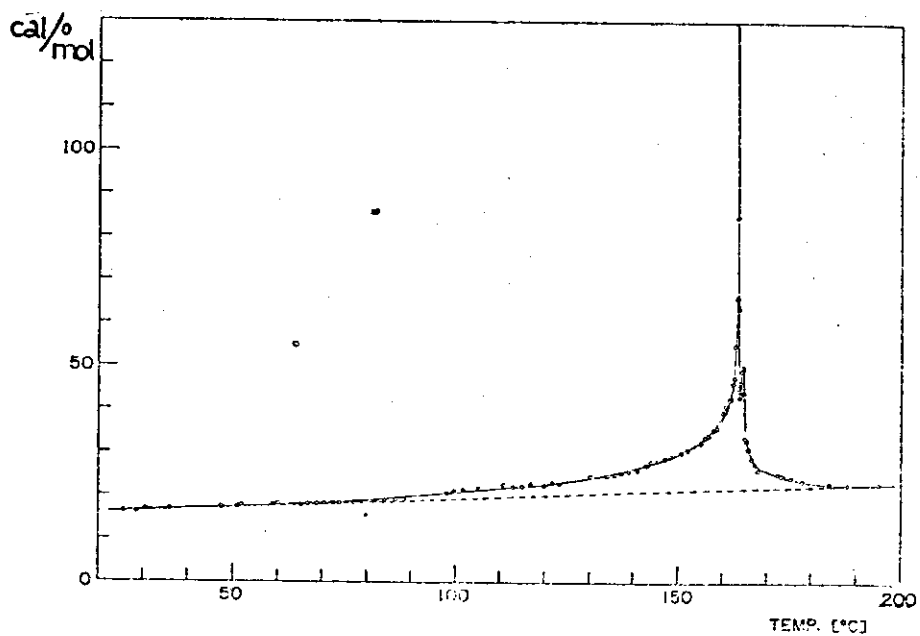


Figura 11 Calor específico

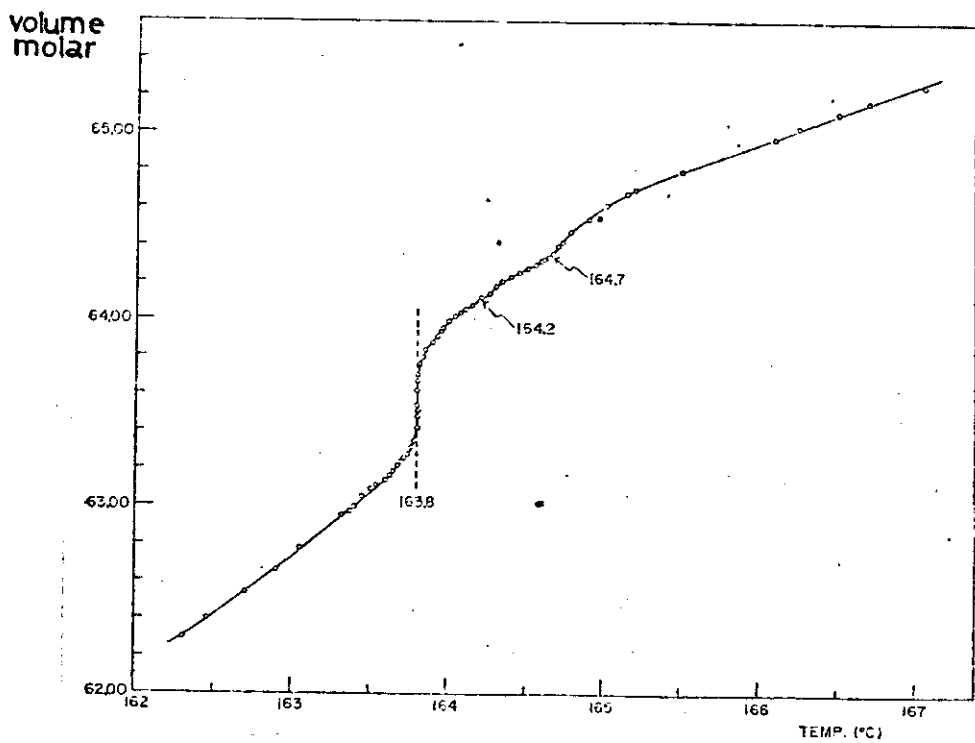


Figura 12 Volumen

III ASPECTOS TEÓRICOS

A termodinâmica fornece idéias gerais para o entendimento das transições, em alguns casos é possível fazer considerações específicas para situações especiais que permitem um entendimento maior e mais profundo do comportamento de cristais em seus estados anômalos.

Felizmente assim é o caso do Nitrito de Sódio para o qual foi possível se desenvolver uma teoria que se mostra adequada para a explicação e análise do seu comportamento junto ao ponto de transição.. Além disto permite o encaimento necessário com a técnica experimental.

É óbvio que existem outros enfoques teóricos que fornecem informações mais substanciais bem como uma maior aproximação teoria-experimento mas tendo em vista os objetivos da experiência e resultados obtidos, o desenvolvimento teórico aqui apresentado parece ser o mais apropriado.

Este desenvolvimento é baseado nas idéias de R.J. Elliott²⁰ para a transição ferromagnética de Terras Raras, posteriormente adaptadas por Yamada¹¹ e Gesi¹⁴ para o caso ferroelétrico do Nitrito de Sódio. É feito um estudo da energia livre do cristal levando em conta várias características descritas a seguir, sendo importante ressaltar que, para este

crystal é observado o alinhamento dos dipolos segundo os planos "a". Devido ao arranjo molecular são consideradas contribuições relevantes a energia interna apenas aquelas resultantes de modificações nas distâncias entre planos "a" e não nas suas dimensões.

a) Energia Livre do Nitrito de Sódio

A energia livre de um cristal é constituída da energia de interação total, que tem contribuições das tensões e interações dipolares e mais uma parte termodinâmica devido a entropia

$$F = U - TS$$

i) Energia devido a Tensões

Seja um cristal que em seu estado isolado tem a forma de um cubo unitário e suponhamos que ele é sujeito a tensões homogêneas, pequenas, com componentes σ_i .

Permita-se então que as componentes de deformação sejam todas aumentadas para $x_i + dx_i$. O trabalho realizado pelas componentes de tensão σ_i atuando nas faces do cubo é:

$$dW = \sigma_i dx_i \quad (1)$$

Expressando a equação total em notação tensorial

$$dW = \sigma_{ij} dx_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (2)$$

Se o processo de deformação é isotérmico e reversível o trabalho realizado é igual ao aumento na energia interna e pode-se escrever, por unidade de volume:

$$dU = dW = \sigma_i d_i \quad (3)$$

Se a lei de Hooke é obedecida (como é o caso) tem-se que:

$$\sigma_i = c_{ij} x_{ij} \quad (4)$$

onde c_{ij} = elastic stiffness constant (stiffness).
resultando então:

$$dU = c_{ij} x_j dx_i \quad (5)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = c_{ij} x_j \quad (6)$$

diferenciando-se ambos os lados da equação em relação a x_j resulta:

$$\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial U}{\partial x_i} = c_{ij} \quad (7)$$

mas uma vez que U é uma função sómente de estado do corpo, especificada pelas componentes de tensão, a ordem de diferenciação não tem significado, resultando:

$$c_{ij} = c_{ij} \quad (8)$$

Integrando a equação da energia obtém-se o trabalho necessário para produzir uma deformação x_i , a energia interna devido a tensão por unidade de volume do cristal é:

$$\frac{1}{2} c_{ij} x_i x_j \quad (9)$$

ii) Energia de Interação Dipolar:

A energia de interação de um sistema envolvendo a orientação de momentos dipolares pode ser escrita como.

$$- \sum_{ij} J_{ij} \mu_i \mu_j \quad (10)$$

μ_i = momento de dipolo da i -ésima unidade molecular

J_{ij} = energia de interação entre as i -ésimas e j -ésimas unidades

Tendo em vista as características do Nitrito de Sódio o momento pode tomar apenas dois valores $\pm\mu$ correspondendo as duas situações de equilíbrio na fase de alta temperatura.

Os momentos dipolares de cada plano "a" ordenam-se ferroelétricamente com momento $\langle \mu \rangle$ dado pela expressão:

$$\langle \mu \rangle = \frac{P}{N} = \frac{(N+ - N-)}{N} \mu \quad (11)$$

onde

N = número total de unidades moleculares num plano "a"

N^+ = número de unidades moleculares num plano "a" que tem polaridade positiva.

N^- = números de unidades moleculares num plano "a" que tem polaridade negativa.

P = polarização espontânea para o plano

Para simplicidade de cálculo somam-se as energias de interação nas camadas e assume-se que a interação se dá entre os momentos totais de cada camada, esta aproximação corresponde a aproximação de campo molecular.

Definindo-se o parâmetro de ordem a longa distância como:

$$J = \frac{N^+ - N^-}{N} \quad (12)$$

resulta para a energia de interação dipolar entre camadas, na fase ferroelétrica, a expressão:

$$- JS^2 \quad (13)$$

onde

$$J = (j_0 + 2j_1 + 2j_2) \mu \quad (14)$$

com

j_0 = energia devido as interações na própria camada.

j_1 = energia devido a interação com a camada primeira vizinha.

j_2 = energia devido a interação com a camada segunda vizinha.

Na verdade J é uma função da deformação, $J(x)$, e se for considerado que esta energia de interação é afetada essencialmente pela variação no intervalo entre os planos "a", ou seja, o efeito das variações nas dimensões de um plano "a" na energia de interação é desprezível, pode-se escrever:

$$J(x) = J^0 + J^1 x_{11} \quad (15)$$

em primeira aproximação.

Destes resultados resulta que:

$$U = \frac{v}{2} c_{ij} x_{ij} - JS^2 \quad (16)$$

onde v = volume de unidade molecular.

iii) Entropia:

Supondo N_+ o número de dipolos orientados positivamente, sendo N o número total de dipolos e tendo duas posições de equilíbrio apenas, tem-se que o número de possíveis escolhas de N_+ dentre os dipolos é:

$$N_e = \frac{N!}{N_+! (N - N_+)!} \quad (17)$$

utilizando-se a definição do parâmetro de ordem

$$S = \frac{N_+ - N_-}{N} \quad (18)$$

resulta:

$$N_+ = \frac{N (1 + S)}{2} \quad (19)$$

de maneira que, quando o cristal tem ordenação perfeita $S = 1$ e quando totalmente desordenado $S = 0$.

Utilizando este resultado, a expressão para o número de escolhas fica:

$$N_e = \frac{N!}{\frac{N}{2} (1 + S)! : \frac{N}{2} (1 - S)!} \quad (20)$$

Lembrando que a entropia Λ é igual a:

$$\Lambda = k \ln W(E) \quad (21)$$

onde $W(E)$ é a densidade de estados para uma determinada energia resulta:

$$\Lambda = k \ln \left[\frac{N!}{\frac{1}{2} N (1 + S)! : \frac{1}{2} N (1 - S)!} \right] \quad (22)$$

usando a relação de Stirling para $N \gg 1$

$$\Lambda = Nk \left[\ln 2 - \frac{1}{2} (1 + S) \ln (1 + S) - \frac{1}{2} (1 - S) \ln (1 - S) \right] \quad (23)$$

onde k é a constante de Boltzmann

iv) Energia Livre

Aglomerando todos os resultados até agora

obtidos é encontrada a seguinte expressão que a energia livre por unidade molecular.

$$F = U - TS \quad (24)$$

$$F = \frac{V}{2} \sum_{ij} c_{ij} x_{ii} x_{jj} - J(x) S^2 -$$

$$-kt \left[\ln 2 - \frac{1}{2} (1 + S) \ln (1 + S) - \frac{1}{2} (1 - S) \ln (1 - S) \right] \quad (25)$$

as componentes de deformação para um cristal sem pressões externas são determinadas pelas condições:

$$\frac{\partial F}{\partial x_{ii}} = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (26)$$

ou seja

$$x_{ii} = \frac{J^1 S^2}{v} s_{il} \quad (27)$$

daí resulta a seguinte expressão para a energia de um cristal livre de pressões:

$$F = \frac{V}{2} \sum_{ij} c_{ij} x_{ii} x_{jj} - J^0 S^2 - J^1 S^2 x_{11} + D(S) \quad (28)$$

com

$$D(S) = -kT \left[\ln 2 - \frac{1}{2} (1 + S) \ln (1 + S) - \frac{1}{2} (1 - S) \ln (1 - S) \right] \quad (29)$$

combinando as equações (28) e (27) resulta:

$$F = -kT_0 \left[\frac{S^2}{2} + \frac{S^4}{4} \Delta_0 \right] + D(S) \quad (30)$$

onde

$$\Delta_0 = \frac{2 s_{11} (J^1)^2}{k T_0 v} \quad (31) \quad T_0 = \frac{2J^0}{k} \quad (32)$$

temperatura de
Curie

b) Dependência do Parâmetro de Ordem com a Temperatura

A dependência do parâmetro de ordem com a temperatura para o estado ferroelétrico é determinada por:

$$\frac{\partial F}{\partial s} = 0 \quad (33)$$

resultando:

$$\frac{T}{T_0} = \frac{S + \Delta_0 S^3}{\text{Tanh}^{-1} S} \quad (34)$$

S^2 próximo a temperatura de transição pode ser calculado por uma expansão em série de potências, então;

$$S^2 = \frac{\left(1 - \frac{T}{T_0}\right)}{\left(\Delta_0 - \frac{1}{3} \frac{T}{T_0}\right)} \quad (35)$$

para temperaturas próximas a temperatura crítica $\frac{T}{T_0} \approx 1$ logo

$$S^2 = \frac{(1 - \frac{T}{T_0})}{(\Delta_0 - \frac{1}{3})} = \frac{3}{(1 - 3\Delta_0)} (\frac{T}{T_0} - 1) \quad (36)$$

de onde se vê que para $\Delta_0 > 1/3$ a transição ferroelétrica - paraelétrica é de primeira ordem; para $T = T_0$ pode ser obtida a seguinte expressão para o parâmetro de ordem a longa distância:

$$S_T^2 = T_0 = \frac{15}{4} (\Delta_0 - \frac{1}{3}) \quad (37)$$

c) Coeficiente de Expansão Térmica

O coeficiente de expansão térmica é definido como:

$$\alpha_i(T_1) = \frac{\Delta a_i/a_i}{\Delta T} \Big|_{T=T_1} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (38)$$

Ele permite uma visão do comportamento dos parâmetros de rede quando examinado segundo os eixos principais bem como permite inferências sobre o possível comportamento dos átomos.

d) Relação entre Parâmetro de Ordem S e a Intensidade Difratada.

Para policristais ou monocristais imperfeitos, a intensidade dos picos difratados é proporcional ao módulo do fator de estrutura ao quadrado.

Sejam duas estruturas básicas conforme o domínio ou cela unitária venha a ser de polaridade positiva ou negativa, as respectivas unidades estruturais estão mostradas na figura 13, a parte "a" corresponde a polaridade positiva e a "b" a polaridade negativa com fatores de estrutura F^+ e F^- respectivamente.

Admitindo-se as seguintes posições atômicas para cada unidade estrutural:

$$\begin{aligned} \text{i) polaridade positiva: } N_a &= (0, Y_{Na}, 0) \\ N &= (0, Y_N, 0) \\ O &= (0, Y_o, Z_o); (0, Y_o, -Z_o) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ii) polaridade negativa: } N_a &= (0, -Y_{Na}, 0) \\ N &= (0, -Y_N, 0) \\ O &= (0, -Y_o, Z_o); (0, -Y_o, -Z_o) \end{aligned}$$

então F^+ e F^- para o ponto da rede recíproca

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^* \quad \text{são expressos como:}$$

$$F^+ = A + iB \quad \text{e} \quad F^- = A - iB \quad (39)$$

onde

$$\begin{aligned} A &= f_{Na} \cos 2\pi ky_{Na} + f_N \cos 2\pi ky_N + 2f_o \cos 2\pi ky_o \cos 2\pi \ell z_o \\ B &= f_{Na} \sin 2\pi ky_{Na} + f_N \sin 2\pi ky_N + 2f_o \sin 2\pi ky_o \cos 2\pi \ell z_o \end{aligned}$$

$$(40)$$

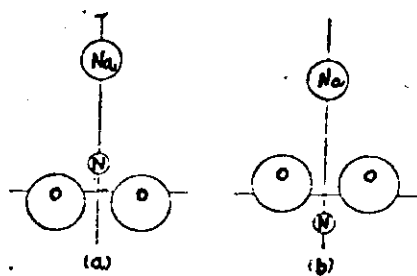


Figura 13 Unidades moleculares

onde f_{Na} , f_N e f_O são os fatores atômicos do Sódio, Nitrogênio e Oxigênio respectivamente.

As posições atômicas usadas para o cálculo do fator de estrutura foram:

$$N_a : (0, 0.540, 0)$$

$$N : (0, 0.100, 0)$$

$$O : (0, -0.035, 0.200)$$

e os valores são apresentados na tabela I

$$\text{Definindo } p_- = \frac{N_-}{N} \text{ e } p_+ = \frac{N_+}{N} \text{ que leva a } S = p_+ + p_-$$

$$\text{com } p_+ = \frac{1}{2} (1 + S) \text{ e } p_- = \frac{1}{2} (1 - S) \quad (41)$$

$$\text{resulta } \langle F \rangle = A \pm i SB \quad (42)$$

onde os sinais \pm referem-se a convenção utilizada conseqüentemente a intensidade dos picos difratados ficam:

$$I = c [A^2 + S^2 B^2] \quad (43)$$

para as duas polaridades.

h k l	A	B
0 2 2	1.319	31.220
1 1 0	19.538	-4.141
2 2 2	2.386	27.378
0 3 3	-32.175	8.664
1 4 1	6.407	16.325
2 3 1	-11.139	-7.567
0 4 2	-10.072	36.120
2 1 3	-28.129	5.353
1 0 1	43.965	0.000
0 2 0	49.878	9.973
0 0 2	10.158	0.000
1 2 1	29.914	18.047
1 1 2	-32.338	7.114
0 0 2	1.319	31.220
2 0 0	59.659	0.000
0 1 3	-31.311	6.673
1 3 0	2.810	-18.978
2 2 0	43.936	9.240
1 3 2	-33.382	9.393

Tabela I - Partes real e imaginária do Fator de estrutura. ($T = 25^{\circ}\text{C}$)

e) Cálculo da Energia de Interação J^1

A energia de interação J^1 e a constante elástica S_{1i} ($i = 1, 2, 3$) foram calculadas através das equações:

$$\frac{S^2}{T = T_0} = \frac{15}{4} \left(\Delta_0 - \frac{1}{3} \right) \quad (44)$$

$$\Delta_0 = \frac{2 s_{11} (J^1)^2}{k T_0 v} \quad (45)$$

$$X_{11} = \frac{J^1 s_{11} S^2}{v} = \frac{\Delta_0^o a}{a_0} \quad (46)$$

onde

X_{11} = deformação relativa

Δ_a^o = valor da variação do parâmetro de rede na direção "a" em relação ao valor na temperatura ambiente " a_0 ",

k = constante de Boltzmann,

T_0 = temperatura crítica

IV ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Foi utilizado como método experimental a difração de raios-X por uma amostra de pó; com este método é possível a análise de vários picos ao mesmo tempo, proporcionando um estudo mais completo, apesar das intensidades dos picos difratados serem muito mais fracas do que aquelas obtidas com monocristal; além disso, a análise de monocristais se mostra muito problemática frente as disponibilidades. Um dos problemas que surgem é que para cada temperatura é necessário um novo alinhamento do sistema.

Para obtenção de boas amostras foram crescidos monocristais fornecidos por Carlo Erba (99.999%) sendo pulverizados para obtenção de pó. O crescimento dos monocristais evita a presença de impurezas e dá segurança com relação a qualidade da amostra.

Preparação da Amostra

a) Crescimento de Monocristais

Foi utilizado o método Czochralsky²¹ de crescimento. O forno está representado esquematicamente na figura 14 e na figura 15 é apresentado um esquema do sistema total. O crescimento é feito em atmosfera controlada. Primeiramente coloca-se o material no cadinho até a borda e leva-se ao forno, a seguir prende-se a semente (um monocristal de NaNO_2) no prendedor e fecha-se herméticamente o sistema. Logo após o sistema é evacuado até 10^{-3} Torr aproximada

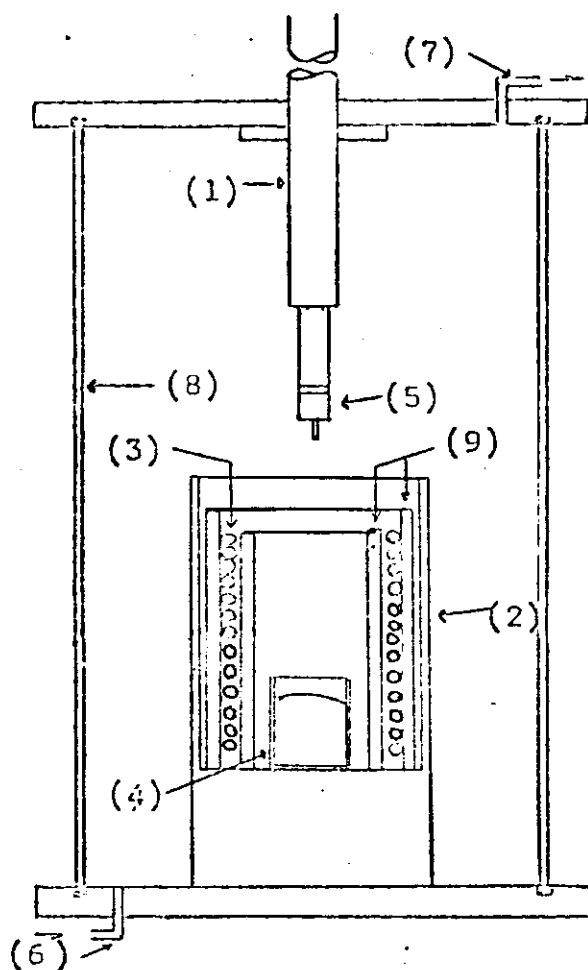


Figura 14 Esquema do forno de crescimento

- 1 - Haste elevatória; durante o crescimento esta haste move-se para cima e para baixo sem rotação,
- 2 - Tubo de metal,
- 3 - Resistências de Kanthal,
- 4 - Cadinho de Teflon,
- 5 - Prendedor de semente,
- 6 e 7 - Entrada e saída de gás,
- 8 e 9 - Tubos pirex.

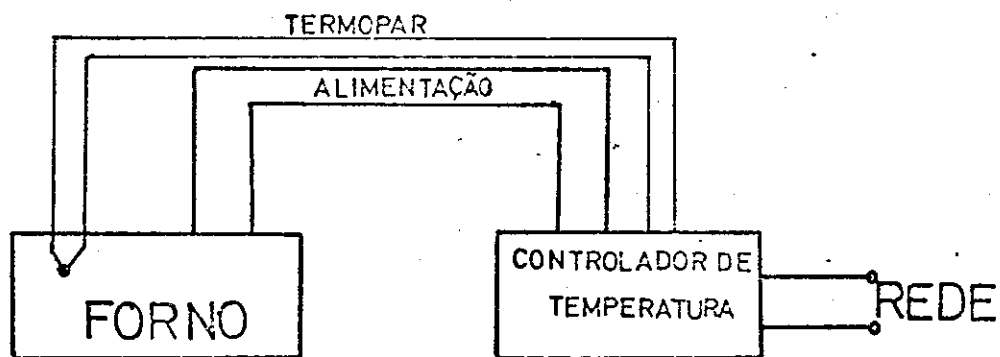


Figura 15 Esquema do sistema de crescimento

mente e, em seguida, preenchido com gás "mistura verde", 92% N₂ e 8% H₂, desta maneira é possível retirar toda humiddade dentro do forno, que, de outra forma, não permitiria o cres_cimento de bons monocristais. Este processo é repetido várias vezes e por fim mantém-se o sistema com uma ligeira sobre presção. Eleva-se lentamente a temperatura até o ponto de fusão de 277°C. Uma vez que todo o material se liquefez abaixa-se ligeiramente a temperatura para evitar que o material líquido funda a semente quando em contato, após aproxima-se lentamente a semente até que se faça contato entre os dois materiais, a seguir liga-se o motor que suspende a haste elevatória e é dado início ao crescimento dos cristais; de quinze em quinze minutos convém abaixar levemente a temperatura porque, tendo em vista que a quantidade de líquido diminui com o crescimento, se fosse mantida a mesma temperatura, o volume do cristal diminuiria, deixando de ser monocristalino e assumindo então uma estrutura policristalina.

A temperatura dentro do forno é controlada através de um termopar conectado a um controlador de temperatura. A taxa de crescimento é da ordem de 1mm por hora de maneira que ao fim de um dia de trabalho os cristais medem - 10 mm aproximadamente, com uma forma mais ou menos cilíndrica. Nas fotos 1 e 2 tem-se uma visão do arranjo.

b) Preparação do Pó

Após a obtenção de quantidade suficiente -

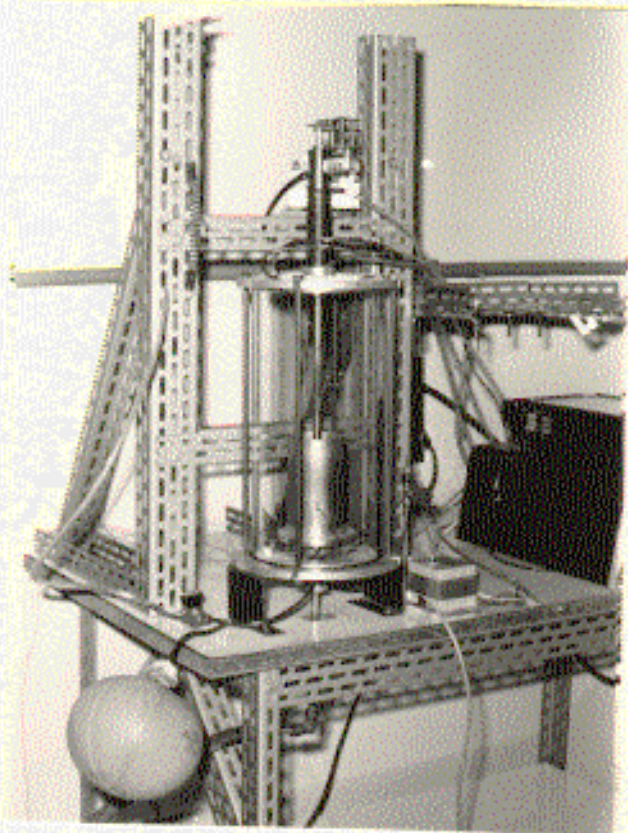


Foto 1 Sistema de crescimento



Foto 2 Detalhe do forno de crescimento

de amostras, procedem-se à escolha das amostras apropriadas através de um microscópio de polarização no qual todo monocristal deve variar a sua luminosidade uniformemente uma vez a cada 180° de giro do polarizador do microscópio. Uma vez selecionados foram pulverizados e peneirados a 270 Mesh a fim de que fossem evitados problemas de tamanho de grão, os grãos utilizados tinham 40 microns aproximadamente. Logo a seguir o pó foi mantido a 180°C durante 2 horas para proporcionar uma boa secagem e guardado num dissecador.

Uma vez obtida quantidade suficiente de pó passa-se a montagem da amostra no suporte do difratômetro. Coloca-se o pó no suporte, e pressiona-se com uma placa de vidro para torná-lo bem compacto e alisa-se sua superfície com uma espátula para torná-la o mais plana possível. O suporte da amostra está representado esquematicamente na figura 16. Uma vez firmemente compactada a amostra, coloca-se o termopar da câmara de alta temperatura e o suporte no lugar apropriado. Estes dois últimos passos serão descritos mais adiante bem como a câmara de alta temperatura utilizada.

Controle de Temperatura

O arranjo do controle de temperatura está esquematizado na figura 17 e apresentado na foto 3. Consiste basicamente de uma fonte de corrente contínua Philips (PE 15 12) que alimenta o forno, um voltímetro digital e um amperímetro para controle das condições do forno e um nanovoltímetro Keithley digital que permite a leitura da tensão

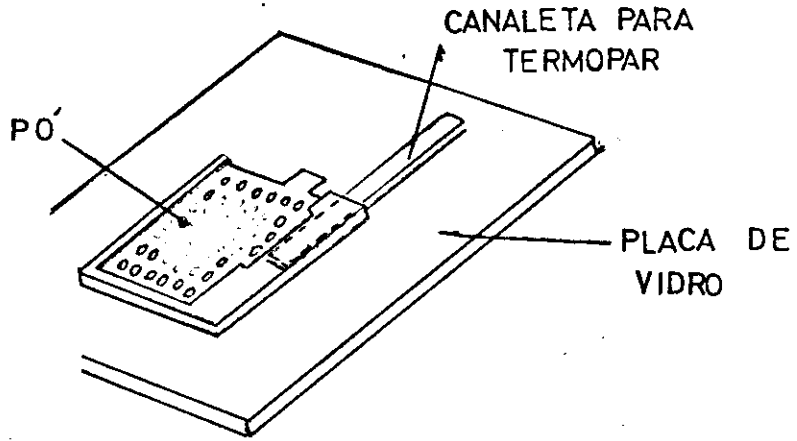


Figura 16 Suporte da amostra

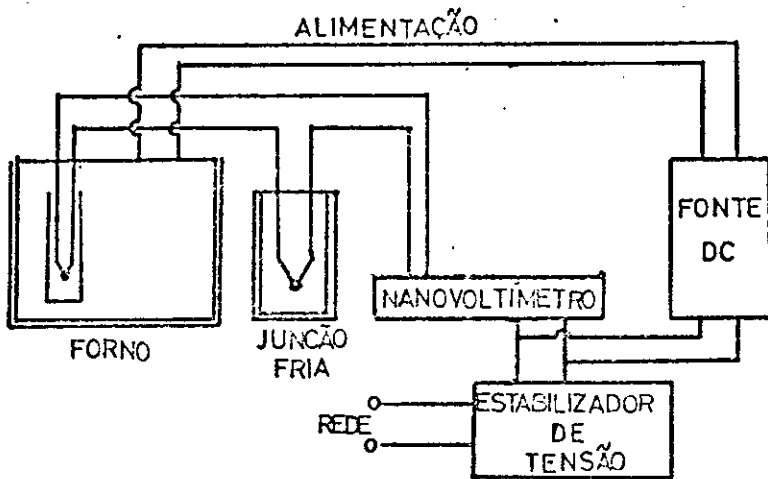


Figura 17 Esquema do controle de temperatura

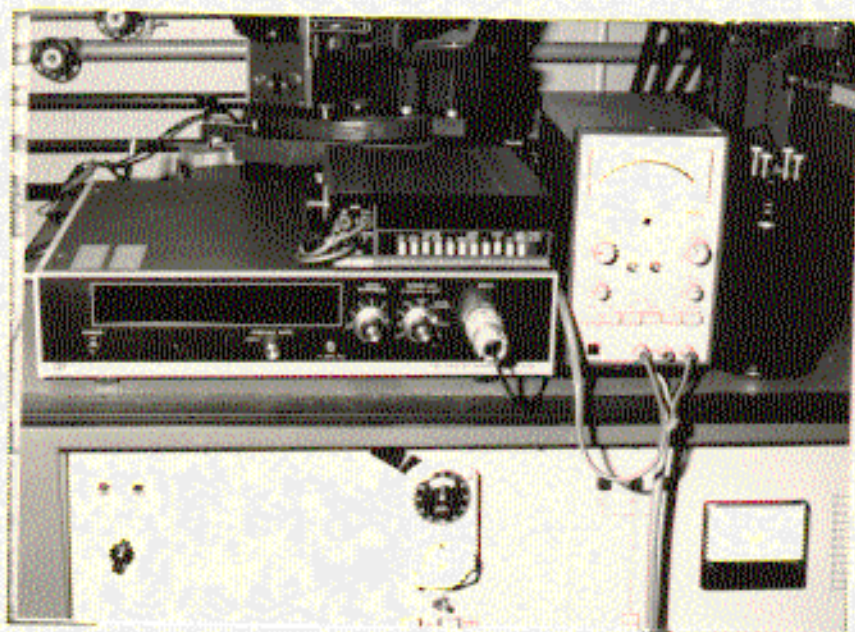


Foto 3 Conjunto de controle de temperatura

do termopar com precisão de microvolts.. Todo este sistema ligado a um regulador de tensão.

A fonte de alimentação permite um ajuste fino muito preciso (centésimos de volts) o que possibilitou - um excelente controle na temperatura, a tensão típica durante a experiência foi de 5,6 volts para uma corrente de cêrca de 2 ampêres. O termopar utilizado foi de Ferro Constantã que apresenta variações adequadas no intervalo de temperatura de interesse (140°C até 200°C) com a tensão do termopar variando desde 7.000mV até 12mV aproximadamente. A leitura feita no nanovoltmetro permite uma precisão de até microvolts sendo que os cabos do termopar em toda sua extensão foram blindados para evitar ruídos elétricos que impediriam uma leitura correta. A junção fria do termopar foi mantida a zero grau dentro de um conjunto térmico de água e gelo fundente. O termopar é colocado na canaleta especial do suporte da amostra conforme mostrado na foto 4 ou na figura 16 Tendo em vista que o suporte é metálico e levando em conta as características técnicas da câmara de alta temperatura pode-se afirmar que a temperatura medida correspondia praticamente a da amostra. Foi examinada a linearidade da resposta do termopar construído para a experiência, e feita a calibração medindo-se a temperatura da água fervente, indicando a correção de 1°C aproximadamente na temperatura indicada no nanovoltímetro, infelizmente esta temperatura está muito longe do intervalo de uso portanto é de se esperar algum erro na medida da temperatura.

A câmara onde está situado o forno está mostrada na foto 5 onde é possível divisar o seu aspecto externo e na 6 o forno em si. Esta câmara é constituída de uma parede exterior hermética mais duas proteções concêntricas para evitar as correntes térmicas de convexão, conforme é apresentado na foto 7. Estas duas proteções tem paredes de níquel (folhas) que servem para filtrar a radiação utilizada (Cukα). Dentro destas duas capas situa-se o forno propriamente dito; este forno possui uma ranhura onde é colocado o suporte da amostra. Uma vez colocada a amostra no suporte adapta-se o termopar na canaleta adequada inserindo-se logo após todo o conjunto na ranhura do forno (figura 18) De imediato o sistema deve ser fechado completamente e ter a temperatura elevada acima de 100°C pelo menos para evitar a umidade na amostra.

Esta câmara permite um perfeito alinhamento do sistema através de dois botões que, quando utilizados, movem todo o conjunto para frente ou para trás e ajustam a superfície da amostra paralelamente ao feixe quando o ângulo de Bragg, θ , é zero.

Todo o conjunto de isolantes e leituras precisas na tensão do termopar permite uma precisão de 0,05°C desde que o operador fique sózinho dentro da sala e não hajam variações muito violentas na temperatura ambiente.

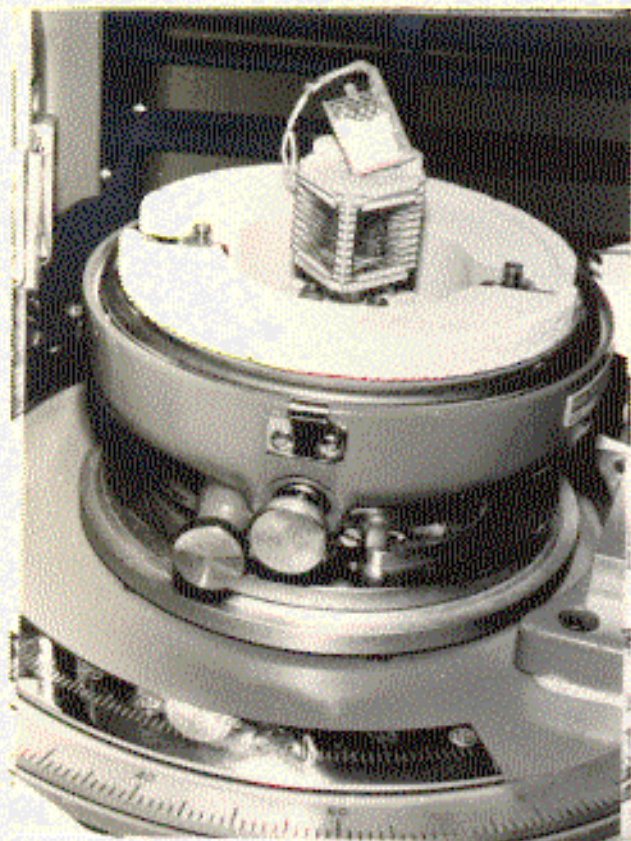


Foto 4 Detalhe do forno com o suporte



Foto 5 Câmara de alta temperatura

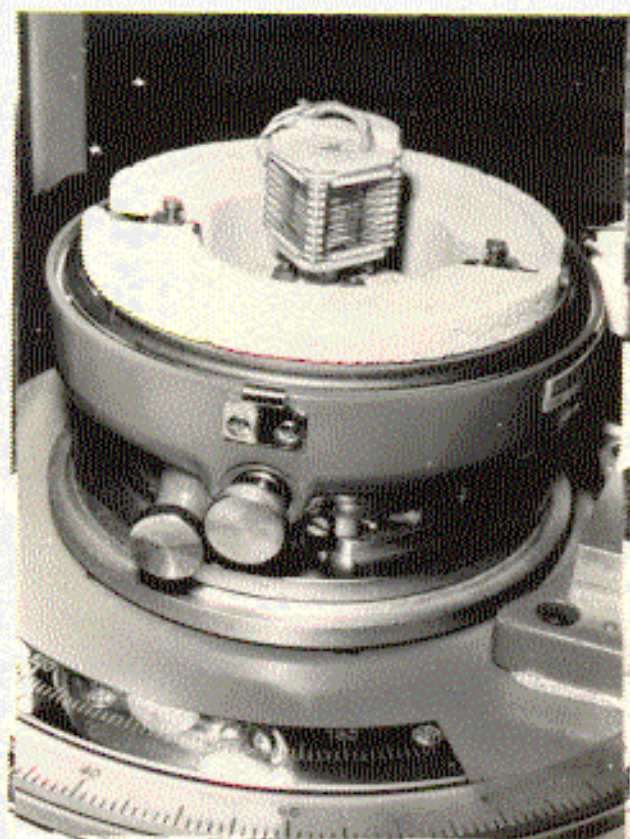


Foto 6 forno

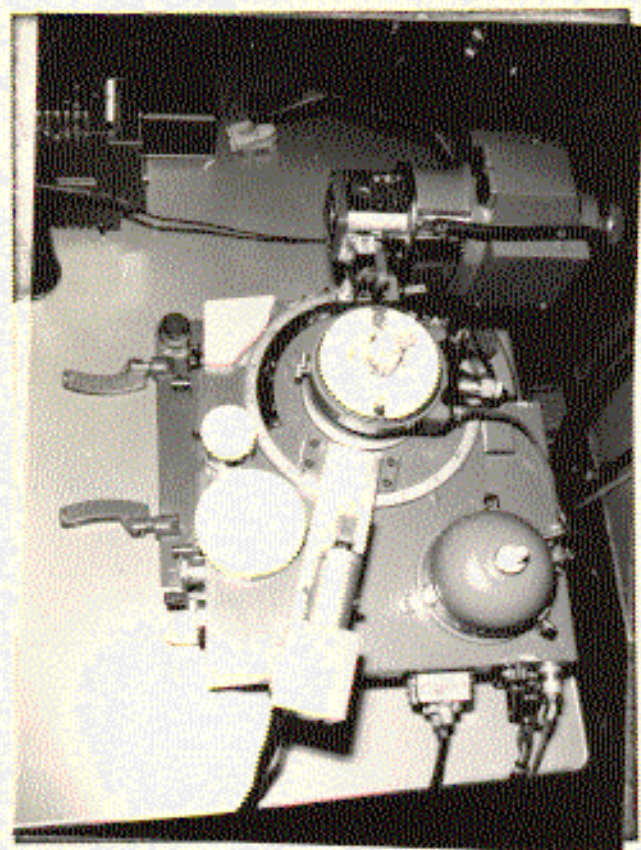


Foto 7 Vista superior dos componentes do forno



Figura 18 Esquema do forno

Difração de Raios-X

a) Arranjo Experimental

Como arranjo experimental foi usado um difratômetro de raios-X Geigerflex da Rigaku montado em condições de fazer análises de amostras na forma de pó.

Básicamente o sistema constitui-se de um gerador de raios-X com tubo de Cobre com 2 KW de potência - com tamanho de alvo 2 mm x 12 mm que trabalhou em 45 KV e 34 mA e ângulo de Take-off 6° , câmara de alta temperatura - já descrita e um contador de cintilação acoplado a um sistema eletrônico de contagem. O esquema do sistema ótico do arranjo experimental está mostrado na figura 19 e é visto na foto 8.

O sistema de fendas utilizado está apresentado na tabela II constituído de um par de fendas Soller, fendas de divergência, recepção e espalhamento. As fendas Soller regulam a divergência vertical do feixe, fundamental na precisão dos ângulos de difração e na resolução dos feixes difratados.

As fendas de divergência determinam a divergência horizontal sendo que no presente caso ela permitia varreduras desde $2\theta = 10^{\circ}$. As fendas de recepção limitam a largura do feixe e situam-se normalmente a 185 mm do centro do goniômetro. As fendas de espalhamento limitam a penetração dos raios-X espalhados que entram no contador. Na foto 9

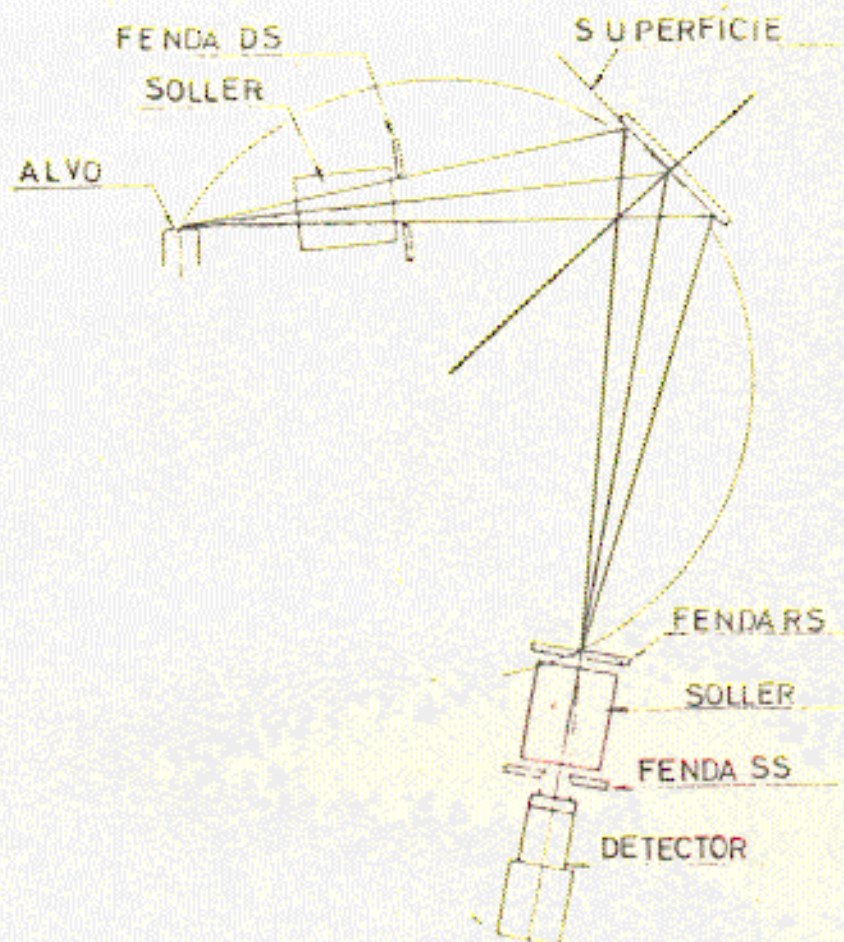


Figura 19 Sistema ótico de difração

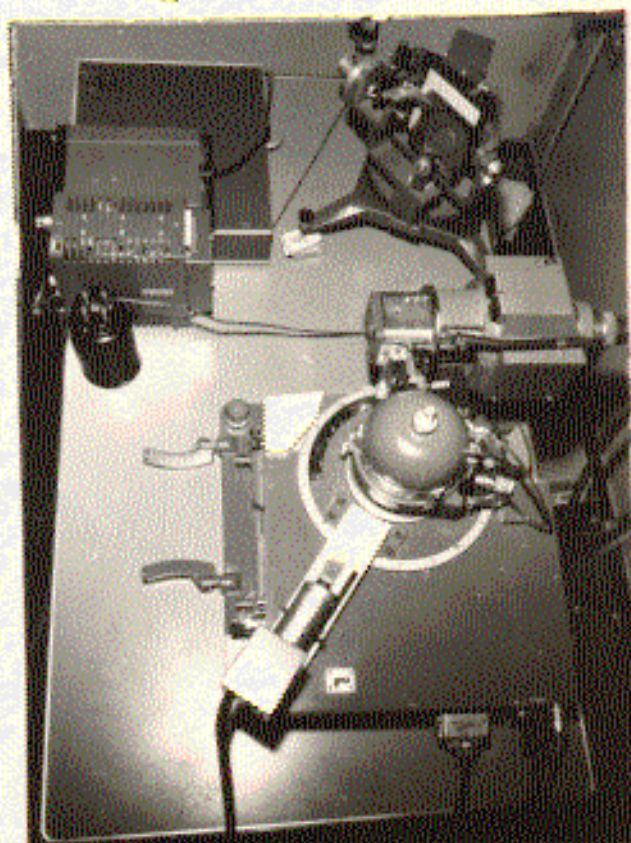


Foto 8 Sistema ótico de difração

TIPO	DIVERGÊNCIA
SOLLER	4.9°
DS	$1/2^{\circ}$
RS	0.6 mm
SS	$1/2^{\circ}$

Tabela 1 Fendas utilizadas

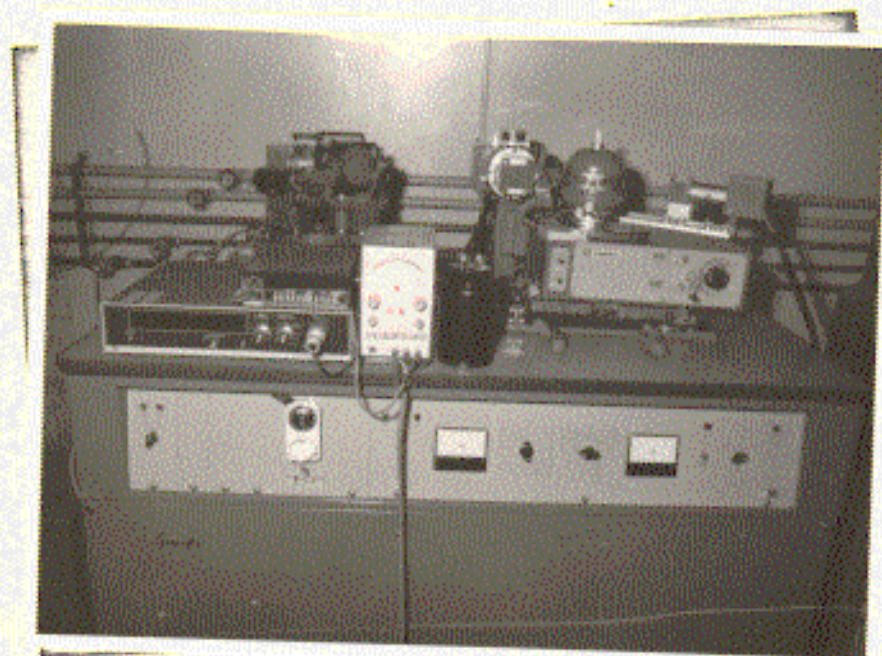


Foto 9 Visão frontal do sistema

temos uma visão frontal do sistema todo.

b) Alinhamento do Sistema

Antes de se proceder o alinhamento da amostra foi verificado o alinhamento do goniômetro, colocando-se o contador em 000° e ajeitando-se o feixe de maneira a ser obtido um perfil simétrico em torno desta posição. Logo após alinhou-se a amostra dentro da câmara de alta temperatura de maneira a sua superfície corresponder ao plano central vertical do feixe direto de raios-X. O procedimento do alinhamento está explicado em detalhe no apêndice a.

V DADOS E ANÁLISE DOS MESMOS

Baseado na teoria descrita anteriormente e com a finalidade de obter dados relevantes ao enfoque adotado foram realizadas medidas em relação a expansão térmica dos parâmetros de rede, parâmetro de ordem e outras quantidades importantes esquematizadas na figura 20.

Para obtenção dos dados foram medidos perfis de vários picos, a diversas temperaturas, medidas intensidades integradas e contagem no máximo do pico, com isto o comportamento do parâmetro S e o valor de Δ_0 puderam ser determinados. Por outro lado foram assinaladas as posições dos ângulos de difração que por sua vez permitiram o cálculo da variação das dimensões da cela e do coeficiente de expansão térmica linear.

Com os resultados dos parâmetros de rede e de Δ_0 calculou-se o comportamento da energia e da constante elástica. Segue algumas considerações sobre as medidas realizadas e possíveis erros.

a) Reflexões e Temperaturas Envolvidas nas Medidas.

Foram escolhidas as reflexões, 110, 101, 020, 002, 022, 200, 112, 121, 013, 130, 220, 132, 123, 004, 222, 033, 141, 042 e 213, outros picos foram examinados mas não se mostraram adequados a análise pois eram muito fracos. As temperaturas em que foram medidas a intensidade do pico, posição

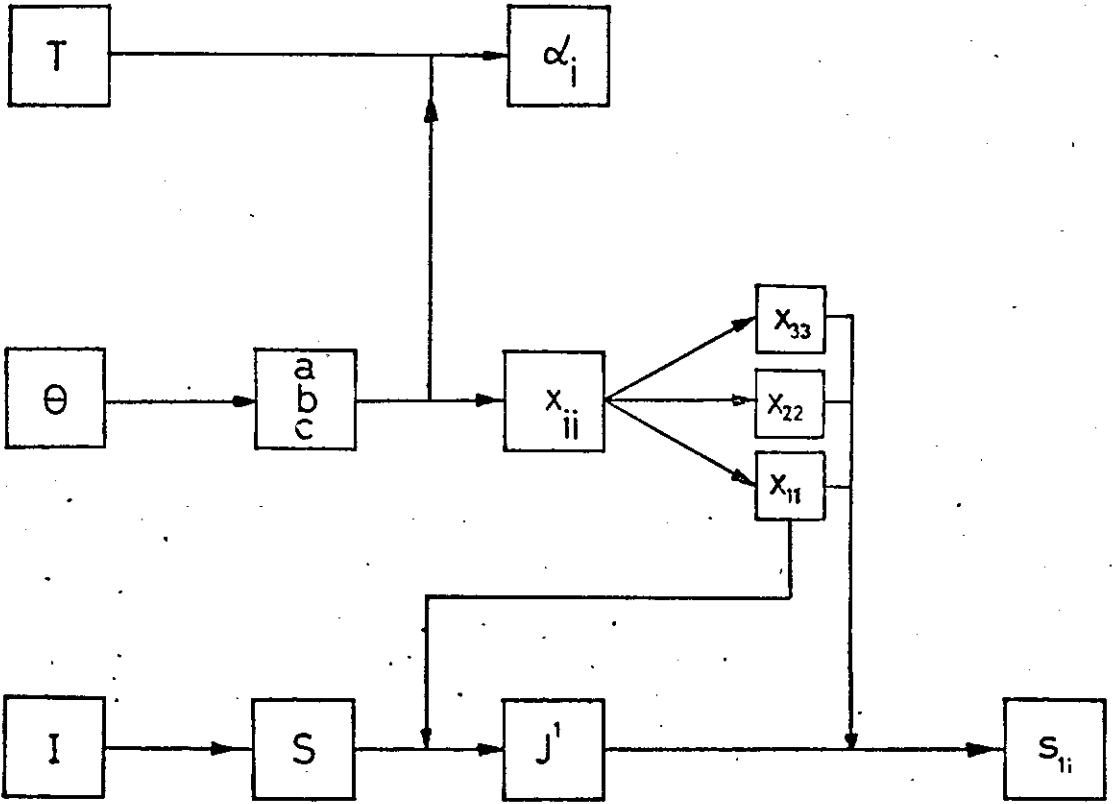


Figura 20 Esquema de análise

e intensidade integrada são: 150°C, 153°C, 156°C, 159°C , 160°C, 160.6°C, 160.8°C, 161°C, 161.25°C, 161.5°C, 161.68°C, 161.86°C, 162°C, 162.2°C, 162.4°C, 162.6°C, 162.8°C, 163°C , 163.2°C, 163.4°C, 163.6°C, 163.8°C, 164°C, 164.2°C. 164.4°C, 165°C, 167°C, 170°C, 178°C, 185°C, 190°C e 200°C.

Com relação ao erro na medida da temperatura, parece ser bem pequeno, afora a calibração, já que o nanovoltímetro fornecia até quatro correções por segundo na leitura e o termopar se situava aproximadamente 6mm do centro da amostra, além disto as características técnicas e alta inércia térmica do conjunto forno-câmara asseguraram um excelente equilíbrio térmico.

b) Posição de Pico e Parâmetro de Rede

Para se obter um valor correto das posições dos picos fez-se uma correção, comparando as suas posições com aquelas fornecidas pela ASTM resultando então na curva de correção apresentada na figura 21 .

Uma vez corrigidos estes valores usou-se o método dos mínimos quadrados para o refinamento dos resultados obtidos no cálculo do parâmetro de rede, estes resultados estão na tabela III onde σ é o desvio padrão no refinamento em cada temperatura, salvo algumas exceções, todos situam-se abaixo de 0.001 Å. O desvio padrão no cálculo de d foi em torno de 0.003 Å.

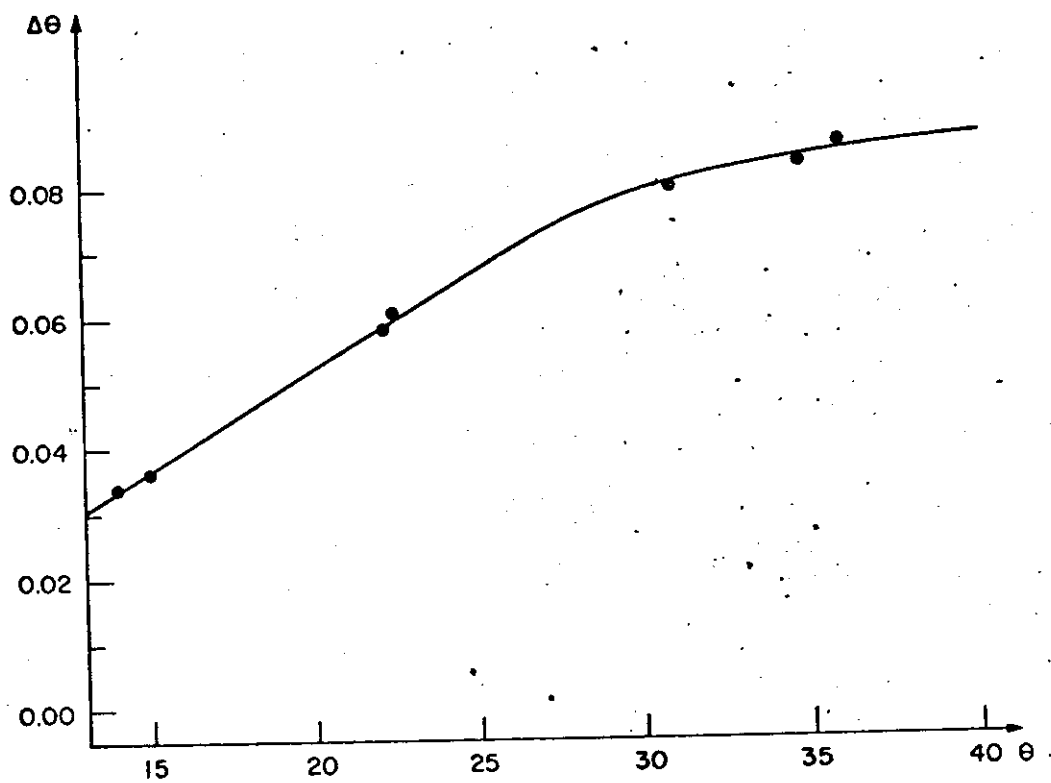


Figura 21 Correção para θ

Tendo em vista que as reflexões com " θ_b " menores produzem erros maiores na medida de "d", haja visto a equação.

$$\frac{\Delta d}{d} = - \cot \theta_b$$

algumas reflexões com esta natureza foram desprezadas em determinadas temperaturas.

c) O Parâmetro de Ordem e a Intensidade Difrataada

Foram medidas as intensidades nos máximos dos picos num intervalo de tempo o suficiente para uma contagem de 100.000 pulsos contador eletrônico de maneira que a percentagem de erro é cerca de

$$\frac{\Delta I}{I} = 0.3\%$$

a intensidade integrada foi obtida medindo a área do pico.

Como não foi possível uma medida nas condições ambientais (o aparelho danificou-se), o cálculo do parâmetro de ordem ficou muito comprometido. A solução mais plauzível e utilizada foi acreditar nos resultados do parâmetro de ordem obtidos por outros pesquisadores^{1,11} e normalizar os resultados obtidos numa determinada temperatura. Com esta finalidade foram escolhidos reflexões que apresentam a parte imaginária do fator de estrutura muito maior do que a parte real e calculou-se o parâmetro de ordem da seguinte maneira:

1º) Admite-se como verdadeiro o valor de 0,7 para o parâmetro de ordem a longa distância a 153°C obtido por Yamada e outros.

2º) Escolhe-se as reflexões adequadas para o cálculo dos outros valores de S^2 , ou seja aqueles que apresentem $B^2 \gg A^2$ onde $I \propto F^2 = CA^2 + S^2 B^2 C$ onde c é uma constante de proporcionalidade.

3º) faz-se $I(153^\circ) = CA^2 + (0,7)^2 CB^2$

$$I(166^\circ) = CA^2$$

com estas duas equações pode-se calcular os valores de CA^2 e CB^2 , como $I(153^\circ)$ e $I(166^\circ)$ utilizou-se o número de contagem no máximo dos picos difratados já que segundo alguns estudos^(1,5,10,11) existem determinados picos satélites que podem afetar a medida da intensidade integrada a partir da área, visto que a largura de meio pico da maioria dos picos difratados era quase igual a largura das fendas utilizadas podendo então o pico principal "mascarar" a presença dos satélites, já que distariam quase $1/2^\circ$ da posição do primeiro.

Com este procedimento calculou-se os valores de S^2 em 150°C 156°C e 159°C que mostraram uma boa concordância com os dados de outros estudos. Uma vez verificada esta consonância foram admitidos como verdadeiros os outros valores obtidos (temperatura + baixa) já que no intervalo aonde era possível examinar não apareceram discrepâncias.

Poderia ser levantada suspeita sobre este método já que não foi levado em conta o fator de Debye. Mas tendo em vista que o intervalo de temperatura é muito pequeno, em princípio não existe muito problema.

Os dados obtidos nas diversas temperaturas estão no apêndice c embora seja apresentado um exemplo na página seguinte.

TEMPERATURA: 150°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.515	3.073	1036.2	300.8
1 0 1	14.732	3.029	3606.0	1241.0
0 2 0	15.42	2.897	1790.5	550.0
0 0 2	16.567	2.701	376.0	19.6
1 2 1	21.8425	2.070	1204.9	429.66
1 1 2	22.3050	2.029	906.9	309.58
0 2 2	23.191	1.926	408.8	86.15
2 0 0	24.918	1.828	726.4	206.64
0 1 3	26.666	1.716	398.8	86.69
1 3 0	27.301	1.679	220.8	31.92
2 2 0	30.099	1.536	375.4	96.0
1 3 2	32.705	1.426	252.2	41.29
1 2 3	33.397	1.399	215.2	35.49
0 0 4	34.798	1.350	175.2	
2 2 2	35.241	1.335	187.5	
0 3 3	36.240	1.303	175.8	
1 4 1	36.896	1.283	172.4	
0 4 2	37.889	1.254	188.5	
2 1 3	38.001	1.251	219.5	

TEMPERATURA: 153°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.501	3.076	1272.8	296.19
1 0 1	14.726	3.030	3536.6	1215.20
0 2 0	15.7685	2.834	1825.0	546.0
0 0 2	16.5738	2.700	362.0	18.3
1 2 1	21.8413	2.070	1241.7	416.8
1 1 2	22.3085	2.029	890.1	299.59
0 2 2	23.193	1.956	376.6	73.44
2 0 0	24.887	1.830	711.0	204.20
0 1 3	26.674	1.716	367.5	80.64
1 3 0	27.294	1.680	215.4	28.42
2 2 0	30.056	1.538	368.0	85.8
1 3 2	32.698	1.426	246.9	40.8
1 2 3	33.377	1.400	212.3	28.8
0 0 4	34.780	1.350	173.3	
2 2 2	35.244	1.335	179.4	
0 3 3	36.246	1.303	173.0	
1 4 1	36.874	1.284	168.2	
0 4 2	37.888	1.254	186.6	
2 1 3	37.995	1.251	218	

VI - RESULTADOS

A seguir são apresentados os resultados obtidos no trabalho e feita uma comparação com os resultados - das referências.

a) Parâmetros de Rede e Coeficiente de Expansão Térmica.

Os parâmetros "a", "b" e "c" apresentaram o comportamento mostrado nas figuras 22, 23 e 24 respectivamente, com os valores numéricos da tabela III estes resultados foram obtidos usando-se os dados de todas as reflexões detectadas seguindo-se um refinamento através do programa apresentado no apêndice b.

O parâmetro "a" aumenta quase linearmente com a temperatura; a partir de 160.6°C a sua taxa de crescimento aumenta decrescendo em 161.25°C e voltando a subir até a temperatura de 162°C onde o parâmetro "a" estabiliza durante 0.8°C com exceção de uma provável anomalia em 162.6°C ; a partir de 163.0°C volta a aumentar diminuindo a taxa de crescimento a pós 163.2°C quando o parâmetro "a" volta a ter um comportamento linear.

O parâmetro "b" cresce linearmente com a temperatura até 160.6°C onde começa a decrescer, voltando a crescer abruptamente a partir de 161.5°C até a temperatura de 162°C onde decresce rapidamente em apenas 0.2°C voltando a crescer mais ou menos linearmente até 164.2°C quando a pendente diminui o valor, mantendo após um comportamento amplamente linear.

Tabela III

T	a	$\sigma(a)$	b	$\sigma(b)$	c	$\sigma(c)$
150	3.657269	0.000106	5.665896	0.000254	5.400333	0.000149
153	3.660744	0.000227	5.668864	0.000347	5.399117	0.000322
156	3.663372	0.000282	5.676306	0.000430	5.398377	0.000400
159	3.665659	0.000511	5.680582	0.000779	5.397796	0.000723
160	3.666925	0.000439	5.683726	0.000670	5.397123	0.000621
160.6	3.667696	0.000301	5.685482	0.000459	5.397211	0.000426
160.8	3.669036	0.000617	5.683742	0.000941	5.397233	0.000873
161.0	3.670543	0.000335	5.684092	0.000443	5.391062	0.000584
161.25	3.670692	0.000592	5.682548	0.000902	5.395559	0.000837
161.5	3.669344	0.000473	5.683932	0.000605	5.392826	0.000562
161.68	3.671517	0.000393	5.687445	0.000599	5.389210	0.000555
161.86	3.672463	0.000555	5.688158	0.000846	5.390380	0.000784
162	3.672921	0.000442	5.690340	0.000577	5.390401	0.000536
162.2	3.672695	0.000518	5.683558	0.000789	5.390684	0.000732
162.4	3.672680	0.000455	5.684435	0.000693	5.389941	0.000643
162.6	3.674047	0.000636	5.686851	0.000128	5.388830	0.000899
162.8	3.672795	0.000312	5.685676	0.000425	5.388590	0.000371
163	3.673389	0.000251	5.687908	0.000342	5.387501	0.000298
163.2	3.674715	0.000246	5.689948	0.000397	5.387217	0.000347
163.4	3.674971	0.000414	5.690686	0.000670	5.387448	0.000585
163.6	3.675163	0.000384	5.693036	0.000622	5.388937	0.000544
163.8	3.675857	0.000360	5.692082	0.000582	5.386781	0.000508
164.0	3.675735	0.000292	5.692993	0.000473	5.386436	0.000413
164.2	3.675919	0.000308	5.692541	0.000499	5.385605	0.000445
164.4	3.675973	0.000252	5.693321	0.000424	5.386073	0.000364
165.0	3.677508	0.000458	5.695470	0.000769	5.386143	0.000662
167	3.678642	0.000446	5.693284	0.000748	5.386889	0.000642
170	3.680101	0.000599	5.713575	0.001075	5.381777	0.000876
178	3.688990	0.000657	5.706036	0.001077	5.377754	0.000932
185	3.695833	0.000582	5.712904	0.001000	5.373600	0.000824
190	3.699115	0.000714	5.713488	0.001169	5.368889	0.001009
200	3.710991	0.000349	5.364708	0.000643	5.364908	0.000555

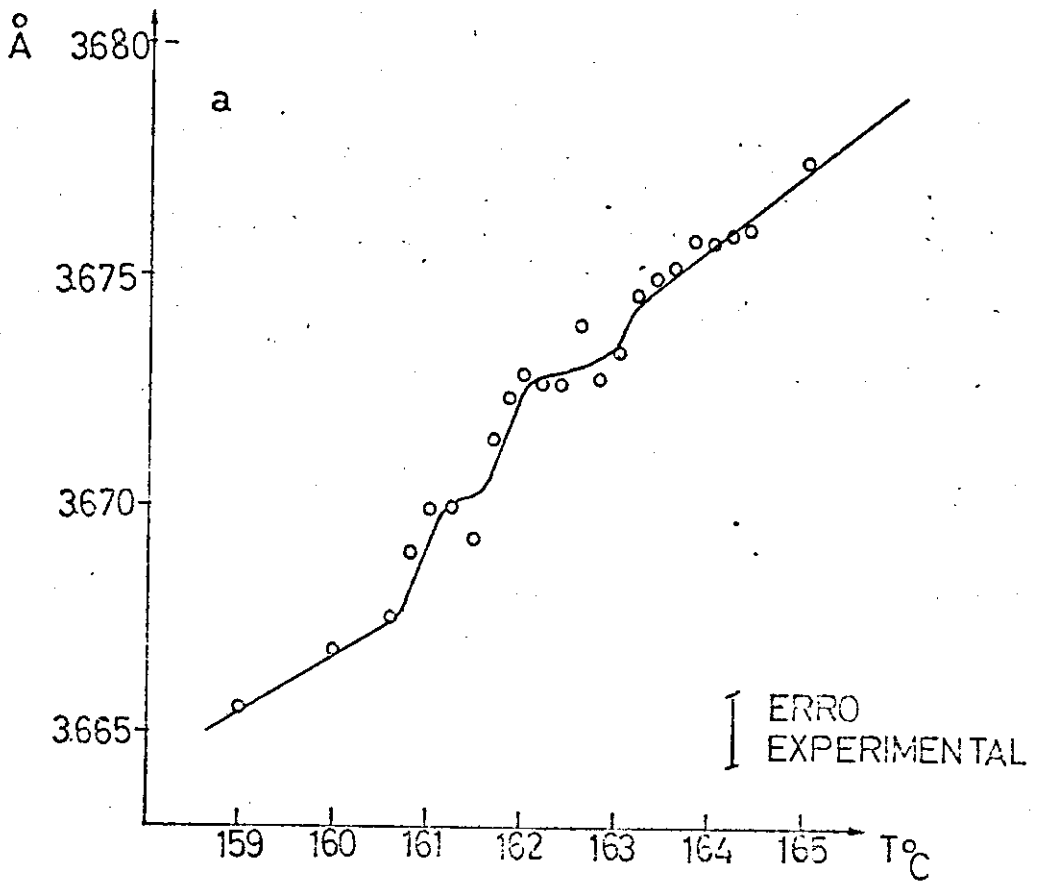


Figura 22 Parâmetro a

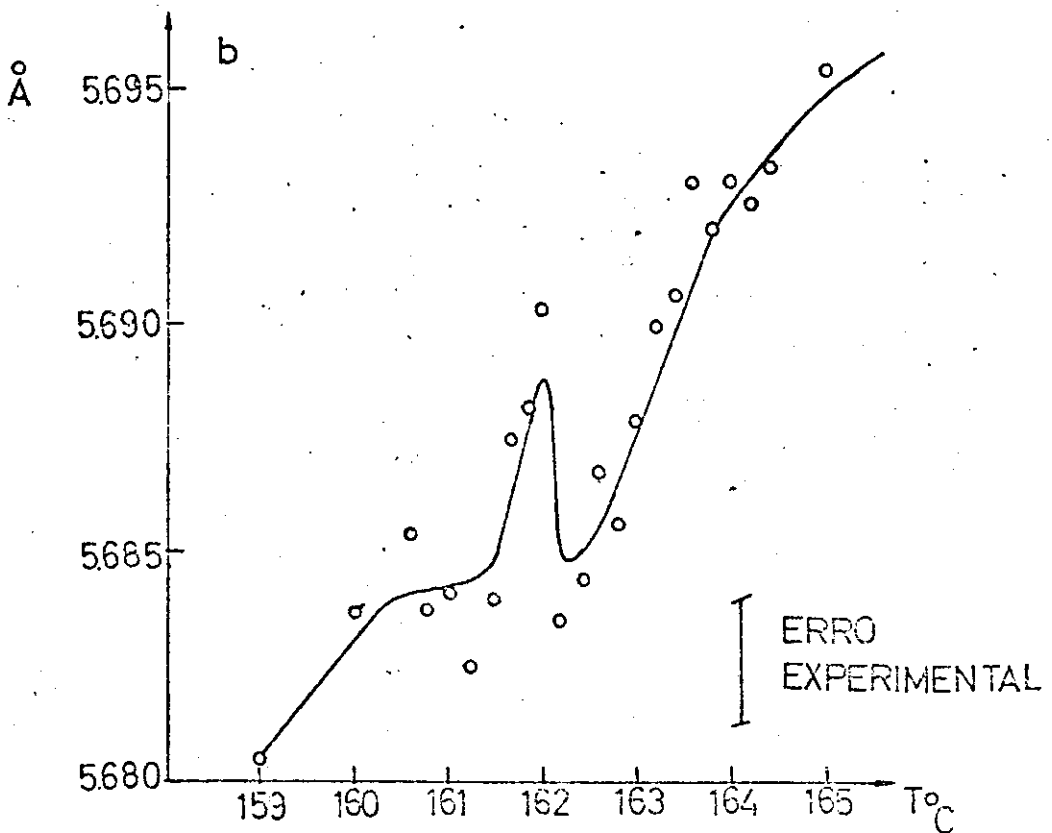


Figura 23 Parâmetro b

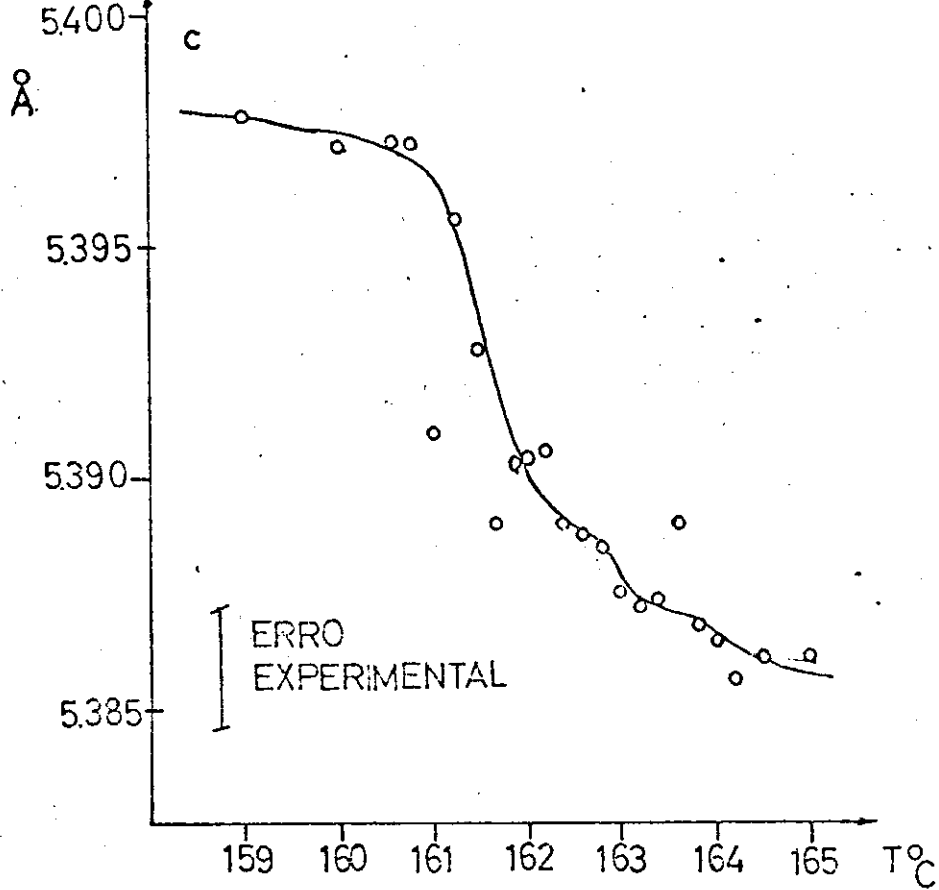


Figura 24 Parâmetro c

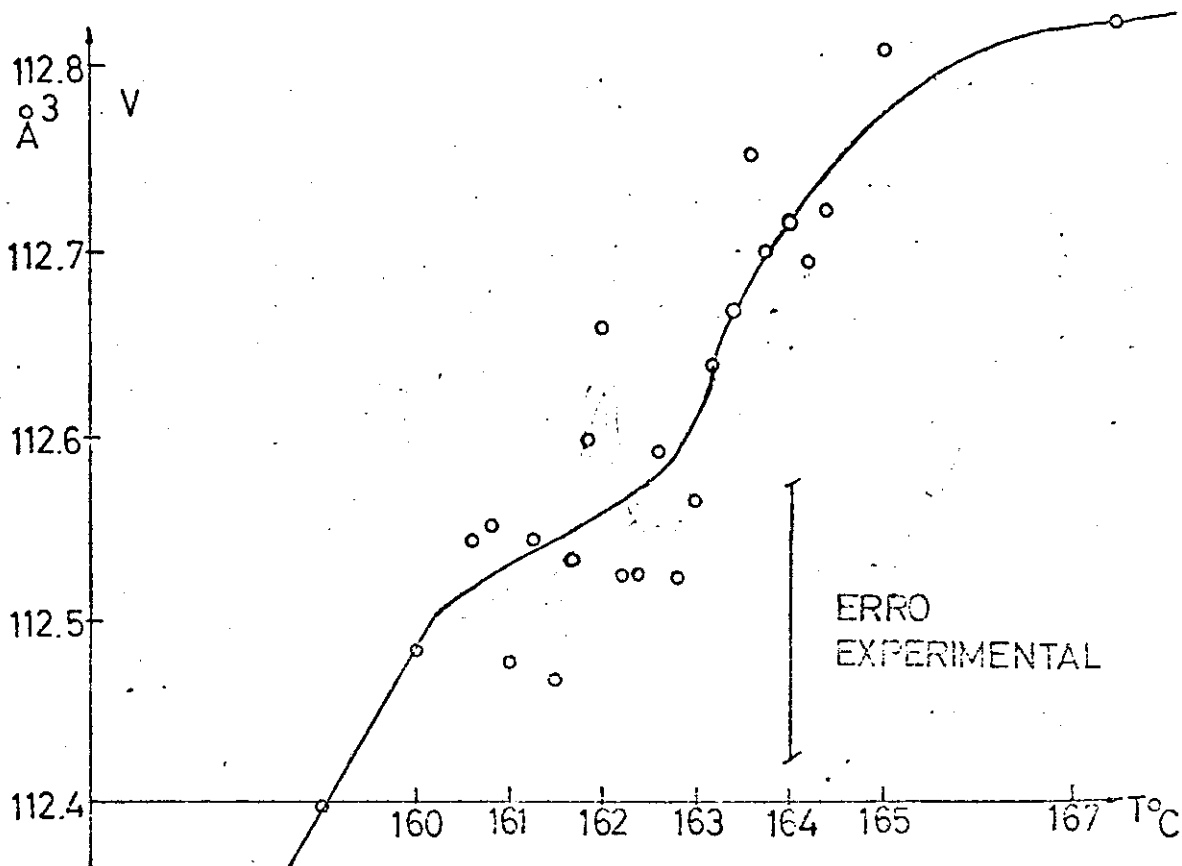


Figura 25 Expansão volumétrica

O erro nesta medida é maior porque os índices das reflexões referentes a este parâmetro (k) são maiores do que aqueles de "a" (h) e o refinamento se faz então melhor para "a" do que para "b".

O parâmetro "c" decresce normalmente com a temperatura até 160.6°C aproximadamente, quando começa a decrescer mais rapidamente, linearizando-se um pouco em 162.6°C sendo que a partir deste ponto volta a decrescer da forma anterior. Com exceção das anomalias ao redor de 163.6°C este parâmetro apresenta então um comportamento quase linear. O erro experimental é grande pelo mesmo motivo anterior.

O volume foi obtido pela maneira usual multiplicando-se os parâmetros de rede entre si, os resultados estão na tabela IV e na figura 25. está a curva característica. Tendo em vista que o erro experimental é muito grande torna-se difícil fazer inferências mais profundas a respeito do seu comportamento junto a transição. Cumpre ressaltar que aparentemente existem anomalias nas temperaturas das possíveis transições. O comportamento é aproximado está representado pela linha cheia.

A comparação com os resultados por métodos dilatométricos pode ser obtida através da figura 12. Os valores $\Delta^{\circ}a/a_0$, $\Delta^{\circ}b/b_0$ e $\Delta^{\circ}c/c_0$ foram utilizados para o cálculo da energia de interação.

O coeficiente de expansão linear segundo os eixos principais, apresentam conforme se pode ver nas figuras 26, 27 e 28 um comportamento detalhado muito complicado:

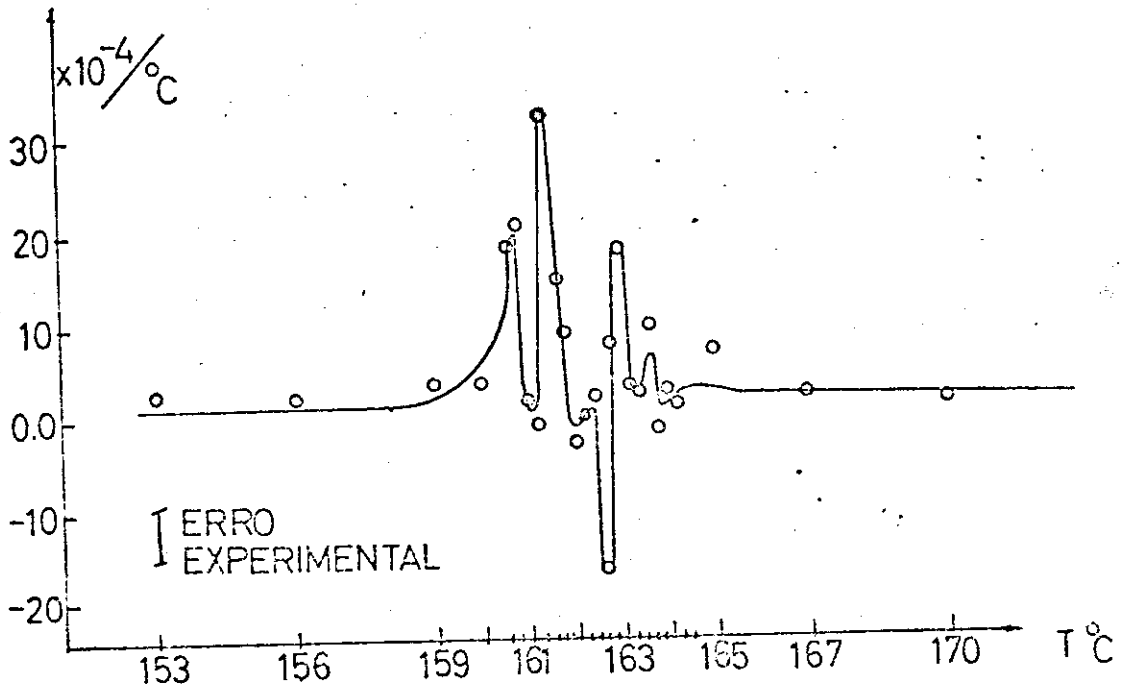


Figura 26 α_1

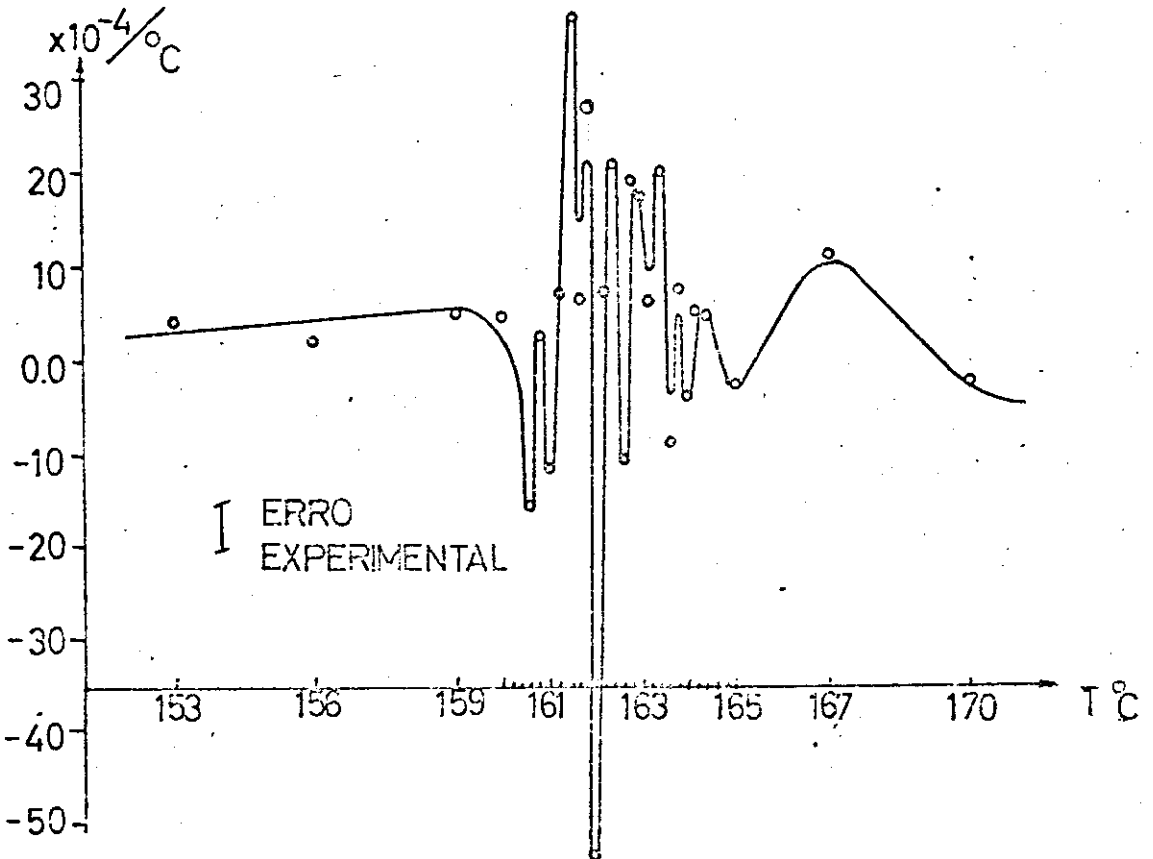


Figura 27 α_2

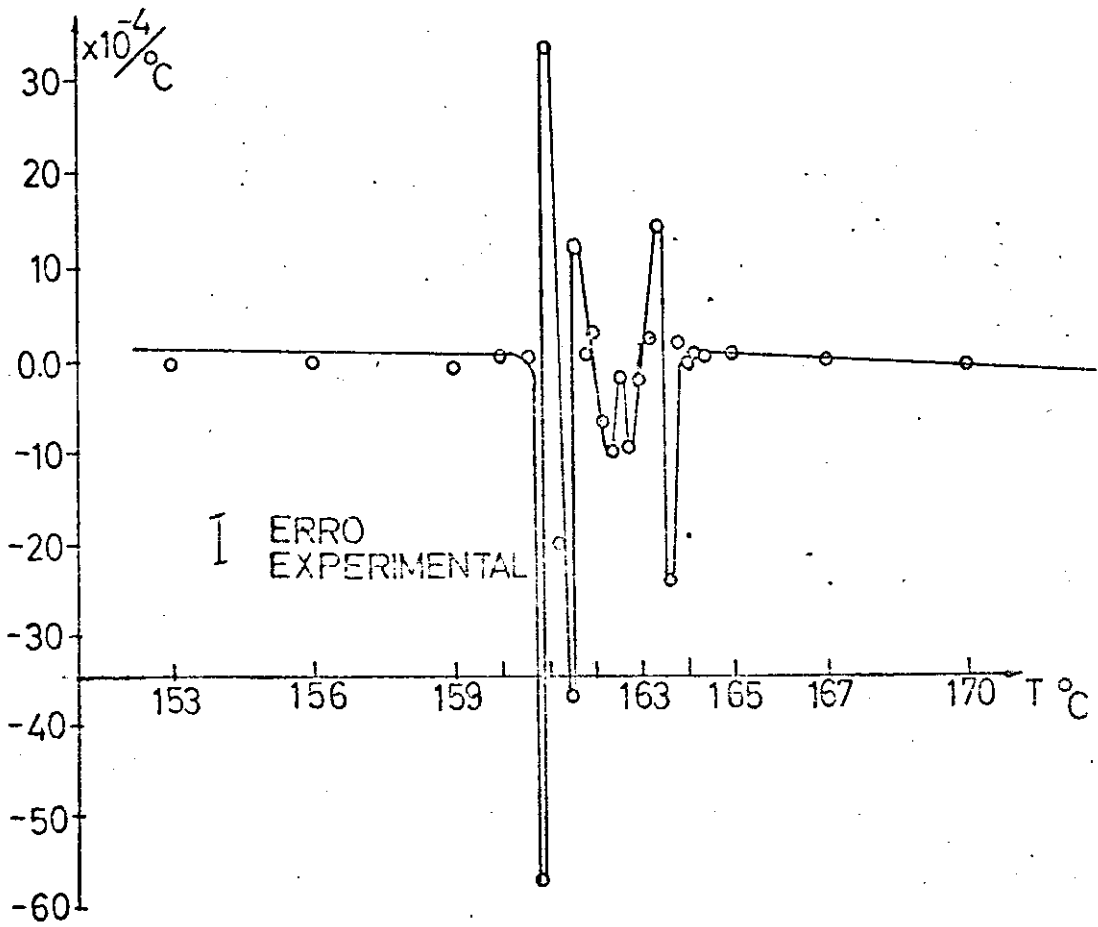


Figura 28

 α_3

enquanto que segundo a direção (100) o coeficiente aumenta na ra então decrescer e em seguida aumentar abruptamente voltando a decrescer mais suavemente a partir de 161.5°C para 162.6°C aumentar novamente voltando a decrescer de uma maneira geral exceto pelas anomalias em 163.2°C e 163.6°C , os coeficientes nas outras direções (010) e (001) primeiro decrescem, embora de maneira distintas, para então subir e voltar a descernovamente, nestas anomalias devem ser salientadas aquelas que ocorrem praticamente nas mesmas temperaturas, 160.6°C , 161°C e 161.25°C . Embora com conotações diferentes existem anomalias em 162.6°C e em 163.2°C e 164.4°C para α_2 pelo menos sendo que α_3 passa a ser bem comportado acima de 164.4°C . Na verdade, considerando-se que estes cálculos são feitos no limite da aparelhagem, que apenas a reflexão 200 é forte que a reflexão 022 é muito fraca e que a 020 sofre a influência dos picos satélites, estes resultados estão muito comprometidos. (Tab. IV)

b) Intensidades Difractadas e Parâmetro de Ordem

Nas fotos 10 a 17 são apresentados alguns perfis típicos observado para reflexões com diferentes valores da parte real e imaginária do fator de estrutura, conforme especificado na legenda das fotos. Nas figuras 29 e 30 são apresentados alguns comportamentos das intensidades e na tabela V as temperaturas em que algumas reflexões desaparecem.

As características gerais da dependência com a temperatura do parâmetro de ordem a longa distância S na fase ferroelétrica pode ser bem interpretado em termos da

	150	153	156	159	160	160.6	160.8	161
$a (A^\circ)$	3.6572	3.6607	3.6633	3.6656	3.6669	3.6676	3.6690	3.6705
$\Delta^0/a_0 (10^{-2})$	2.445	2.541	2.616	2.680	2.715	2.737	2.774	2.812
$\Delta a/a (10^{-4})$	9.490	7.178	6.242	3.453	2.102	3.853	4.107	0.405
$\alpha_1 (10^{-4}/^\circ C)$	3.163	2.393	2.081	3.453	3.504	18.267	20.536	1.623
$s_{11} (\text{dyn}/\text{cm}^2)$	9.043 ($^{-12}$)	1.327 ($^{-11}$)	1.758 ($^{-11}$)	2.604 ($^{-11}$)	3.126 ($^{-11}$)	3.330 ($^{-11}$)	4.529 ($^{-11}$)	5.098 ($^{-11}$)
$b (A^\circ)$	5.6658	5.6688	5.6765	5.6805	5.6837	5.6854	5.6857	5.6840
$\Delta^0 b/b_0 (10^{-4})$	1.576	1.629	1.762	1.839	1.895	1.927	1.896	1.881
$\Delta b/b (10^{-4})$	5.238	13.223	7.533	5.534	3.089	-3.060	6.157	-2.716
$\alpha_2 (10^{-4}/^\circ C)$	1.746	4.407	2.511	5.534	5.149	-15.302	3.079	-10.865
$s_{12} (\text{dyn}/\text{cm}^2)$	5.829 ($^{-12}$)	8.513 ($^{-12}$)	1.407 ($^{-11}$)	1.787 ($^{-11}$)	2.182 ($^{-11}$)	2.344 ($^{-11}$)	3.095 ($^{-11}$)	3.410 ($^{-11}$)
$c (A^\circ)$	5.4003	5.3991	5.3983	5.3977	5.3971	5.3972	5.3972	5.3910
$\Delta^0 c/c_0 (10^{-3})$	1.917	1.691	1.554	1.446	1.321	1.337	1.341	1.347
$\Delta c/c (10^{-5})$	2.251	-1.370	-1.076	-1.246	0.163	0.040	-11.433	8.341
$s_{13} (\text{dyn}/\text{cm}^2)$	7.090 ($^{-13}$)	8.839 ($^{-13}$)	1.241 ($^{-12}$)	1.405 ($^{-12}$)	1.521 ($^{-12}$)	1.627 ($^{-12}$)	2.191 ($^{-12}$)	2.443 ($^{-12}$)
$\alpha_3 (10^{-4}/^\circ C)$	7.505	-4.568	-3.587	-1.246	2.717	2.038	-571.682	333.663
Volume (A^3)	111.904	112.043	112.256	112.398	112.485	112.544	112.553	112.477

	161.25	161.5	161.68	161.86	162	162.2	162.4	162.6
$a (A^\circ)$	3.6706	3.6693	3.6715	3.6724	3.6729	3.6726	3.6726	3.6740
$\Delta^0/a_0 (10^{-2})$	2.821	2.832	2.843	2.871	2.882	2.877	2.877	2.913
$\Delta a/a (10^{-4})$	-3.266	5.922	2.576	1.247	-0.615	-0.408	3.722	-3.407
$\alpha_1 (10^{-4}/^\circ C)$	-1.306	32.900	14.314	8.908	-3.076	-0.204	1.861	-17.038
$s_{J1} (dyn/cm^2)$	7.455 (-11)	7.235 (-11)	8.013 (-11)	9.033 (-11)	1.052 (-10)	1.664 (-10)	3.253 (-10)	9.487 (-10)
$b (A^\circ)$	5.6825	5.6836	5.6874	5.6881	5.6903	5.6835	5.6844	5.6868
$\Delta^0 b/b_0 (10^{-4})$	1.874	1.903	1.962	1.974	2.014	1.892	1.908	1.951
$\Delta b/b (10^{-4})$	1.907	6.708	1.253	3.836	-11.916	1.543	4.250	-2.066
$\alpha_2 (10^{-4}/^\circ C)$	7.630	37.270	6.964	27.400	-53.583	7.715	21.551	-10.330
$s_{12} (dyn/cm^2)$	4.930 (-11)	4.863 (-11)	5.530 (-11)	6.213 (-11)	7.356 (-11)	1.094 (-10)	2.157 (-10)	6.355 (-10)
$c (A^\circ)$	5.3955	5.3928	5.3892	5.3903	5.3904	5.3906	5.3899	5.3888
$\Delta^0 c/c_0 (10^{-3})$	1.031	1.420	-0.146	0.007	0.007	0.012	-0.011	-0.217
$\Delta c/c (10^{-5})$	-5.065	-6.705	2.171	0.038	0.525	-1.378	-2.061	-0.445
$s_{13} (dyn/cm^2)$	-202.611	-372.511	120.611	2.782	26.250	-68.915	-103.062	-22.268
$\alpha_3 (10^{-4}/^\circ C)$	2.713 (-12)	1.073 (-12)	-4.132 (-13)	2.234 (-14)	2.702 (-14)	7.345 (-14)	-1.243 (-13)	-7.070 (-12)
Volume (A^3)	112.545	112.468	112.535	112.602	112.660	112.525	112.526	112.592

	162.8	163	163.2	163.4	163.6	163.8	164	164.2
$a (A^{\circ})$	3.6727	3.6833	3.6747	3.6749	3.6751	3.6798	3.6757	3.6759
$\Delta^{\circ}/a_0 (10^{-2})$	2.880	2.896	2.933	2.941	2.947	2.966	2.961	2.966
$\Delta a/a (10^{-4})$	1.617	3.609	0.696	0.522	1.888	-0.331	0.500	0.146
$\alpha_1 (10^{-4}/^{\circ}C)$	8.086	18.048	3.483	2.612	9.441	-1.659	2.502	0.734
$s_{11} (\text{dyn}/\text{cm}^2)$	9.003 (-10)	2.504 (-09)	9.790 (-9)	5.537 (-09)	9.006 (-09)	8.346 (-09)	2.603 (-08)	4.415 (-06)
$b (A^{\circ})$	5.6856	5.6879	5.6899	5.6906	5.6930	5.6920	5.6929	5.6925
$\Delta^{\circ}b/b_0 (10^{-4})$	1.930	1.970	2.007	2.020	2.062	2.045	2.061	2.053
$\Delta b/b (10^{-4})$	3.925	3.586	1.297	4.129	-1.675	1.600	-0.794	1.370
$\alpha_2 (10^{-4}/^{\circ}C)$	19.628	17.932	6.485	20.648	-8.378	8.002	-3.970	6.851
$s_{12} (\text{dyn}/\text{cm}^2)$	6.034 (-10)	1.704 (-09)	6.699 (-9)	3.803 (-09)	6.302 (-09)	5.755 (-09)	1.812 (-08)	3.057 (-06)
$c (A^{\circ})$	5.3885	5.3875	5.3872	5.3874	5.3889	5.3862	5.3864	5.3856
$\Delta^{\circ}c/c_0 (10^{-3})$	-0.261	-0.463	-0.516	-0.473	-0.197	-0.690	-0.661	-0.815
$\Delta c/c (10^{-5})$	-2.020	-0.527	0.428	2.763	-4.928	0.287	-1.540	0.869
$s_{13} (\text{dyn}/\text{cm}^2)$	101.047	-26.357	21.439	138.192	-246.431	14.388	-7.704	4.344
$\alpha_3 (10^{-4}/^{\circ}C)$	-8.180 (-12)	-4.009 (-11)	-1.723 (-10)	-8.914 (-11)	-6.026 (-11)	-1.941 (-10)	-5.814 (-10)	-1.213 (-07)
Volume ($A^{\circ 3}$)	112.526	112.565	112.640	112.668	112.751	112.698	112.716	112.695

	164.4	165	167	170	178	185	190	200
a(A°)	3.6759	3.6775	3.6786	3.6801	3.6889	3.6958	3.6991	3.7109
$\Delta^0/a_0 (10^{-2})$	2.969	3.011	3.042	3.092	3.333	3.529	3.616	3.950
$\Delta a/a (10^{-4})$	4.175	3.083	3.966	24.154	18.54	8.880	32.105	
$\alpha_1 (10^{-4}/^{\circ}\text{C})$	6.959	1.541	1.322	3.019	2.6500	1.177	3.210	
$s_{11} (\text{dyn}/\text{cm}^2)$								
b(A°)	5.6933	5.6954	5.6932	5.7131	5.7060	5.7129	5.7134	5.7199
$\Delta^0 b/b_0 (10^{-4})$	2.0674	2.1060	2.0668	2.4029	2.2954	2.3567	2.4292	2.5446
$\Delta b/b (10^{-4})$	3.7746	-3.8381	35.6402	-13.1949	12.0364	1.02223	11.2838	
$\alpha_2 (10^{-4}/^{\circ}\text{C})$	6.2910	-1.9191	11.8801	-1.6494	1.7195	0.2045	1.1284	
$s_{12} (\text{dyn}/\text{cm}^2)$								
c(A°)	5.3860	5.3861	5.3868	5.3817	5.3777	5.3736	5.3688	5.3677
$\Delta^0 c/c_0 (10^{-3})$	-0.7286	-0.7156	-0.5772	-1.7519	-2.2720	-2.998	-3.917	-4.6924
$\Delta c/c (10^{-5})$	0.1300	1.38504	-9.4897	-7.4752	-7.7244	-8.7669	-7.7875	
$s_{13} (\text{dyn}/\text{cm}^2)$	2.1661	6.9252	-3.16324	-9.344	-1.1035	-1.7534	-7.7875	
$\alpha_3 (10^{-4}/^{\circ}\text{C})$								
Volume (A° ³)	112.7224	112.8135	112.8206	113.1601	113.1991	113.4579	113.4707	113.8747

Tabela V

h	k	l	T°C
1	3	0	162.6
1	2	3	164.2
2	2	2	170.0

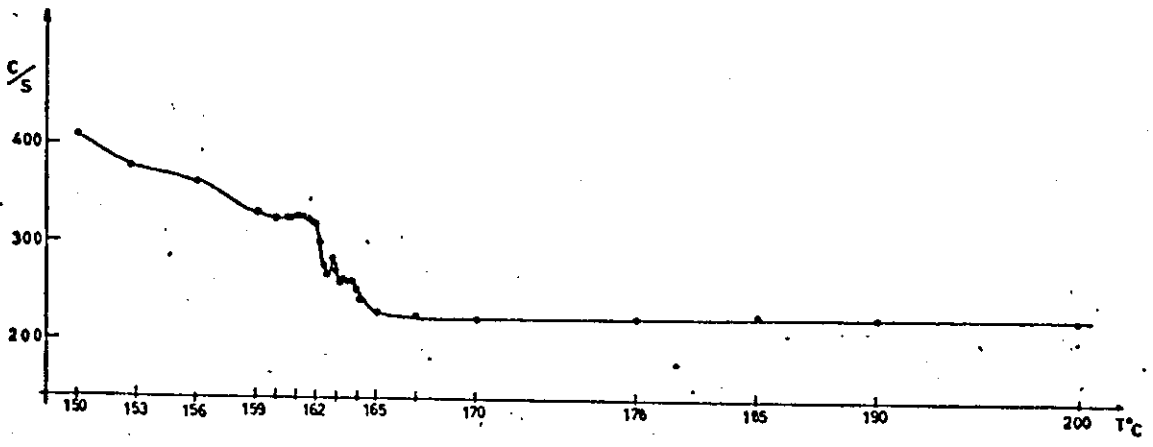


Figura 29 Comportamento do pico 022

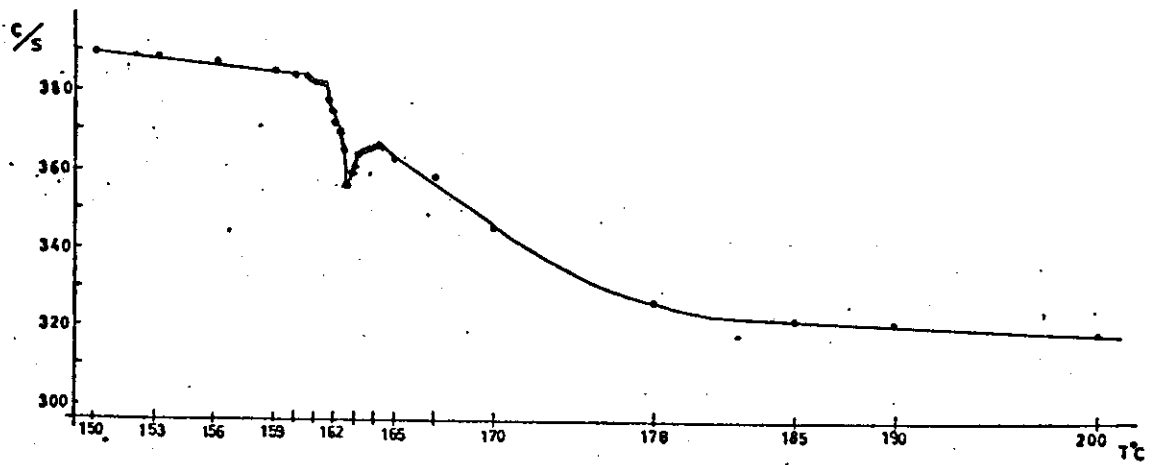


Figura 30 Comportamento do pico 013

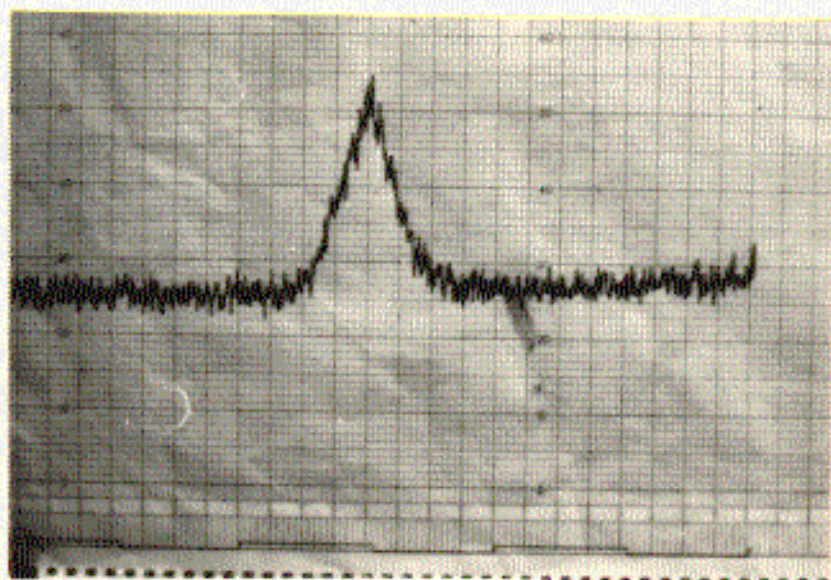


Foto 10 Pico 022 T.150°C

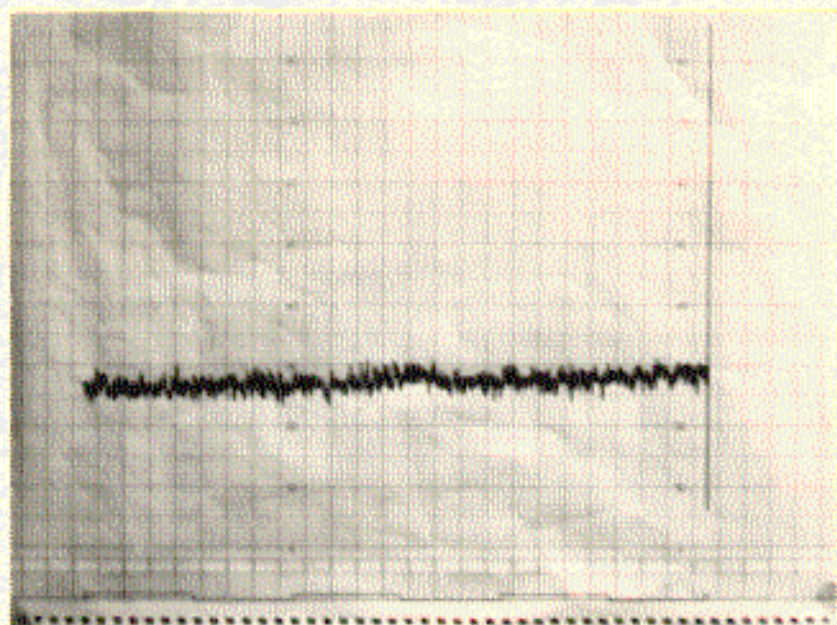


Foto 11 Pico 022 T.170°C

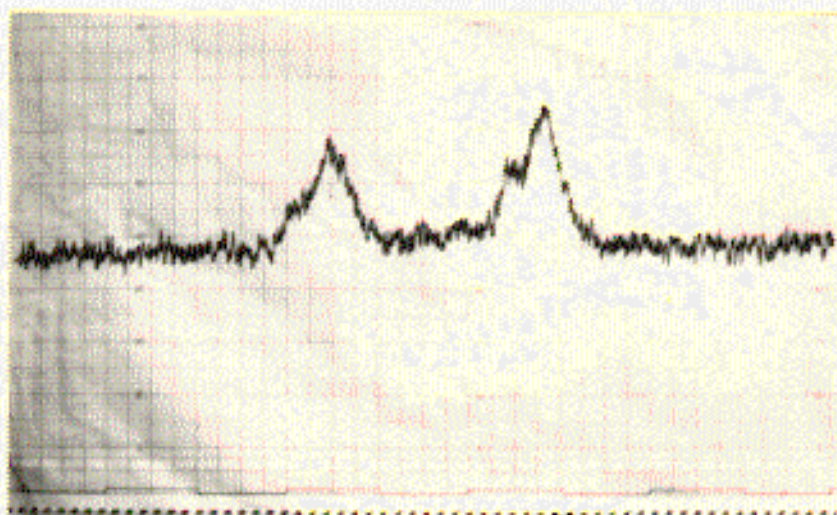


Foto 12 Pico 123 132 T.150°C

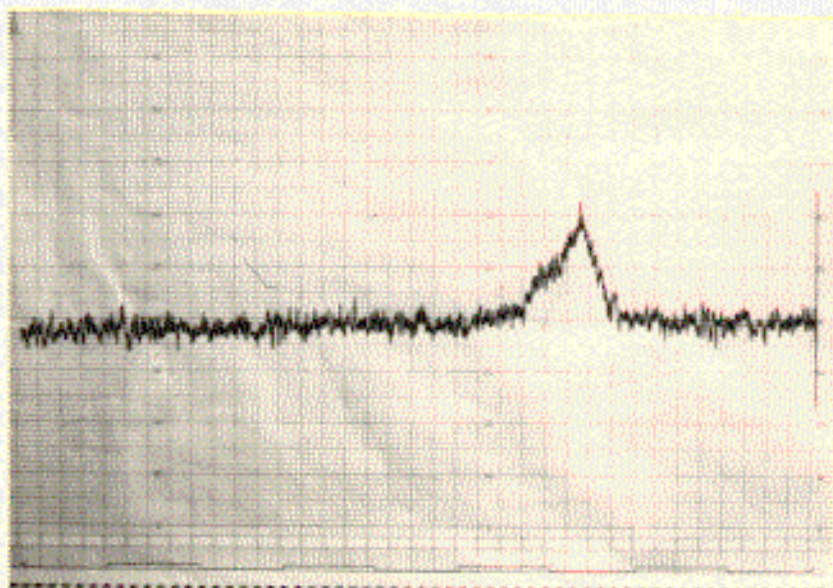


Foto 13 Picos 123 132 T.170°C

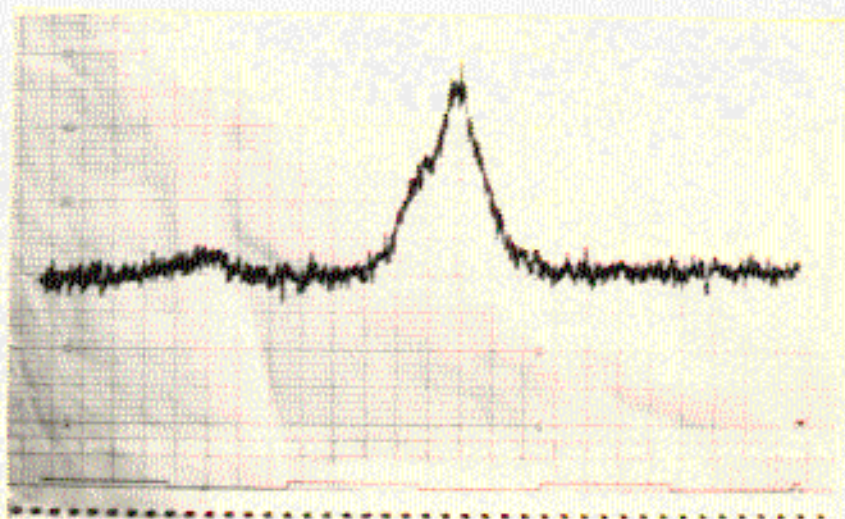


Foto 14 Pico 220 T.150°C

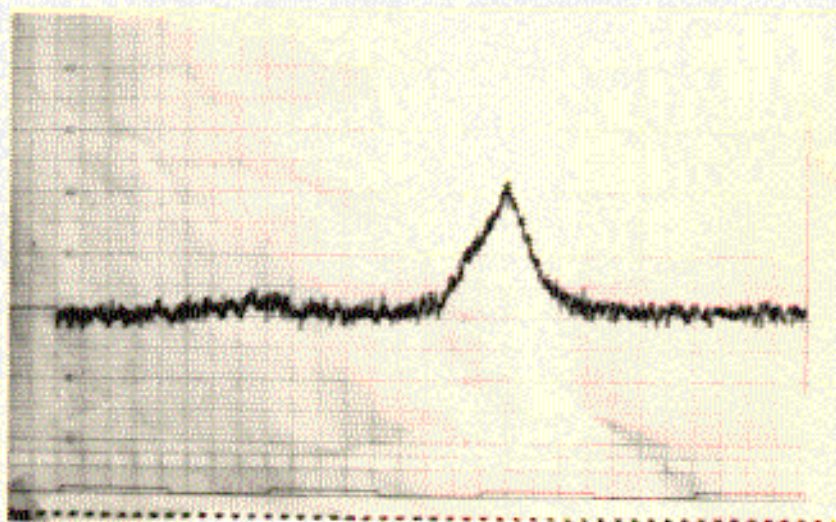


Foto 15 Pico 220 T.170°C

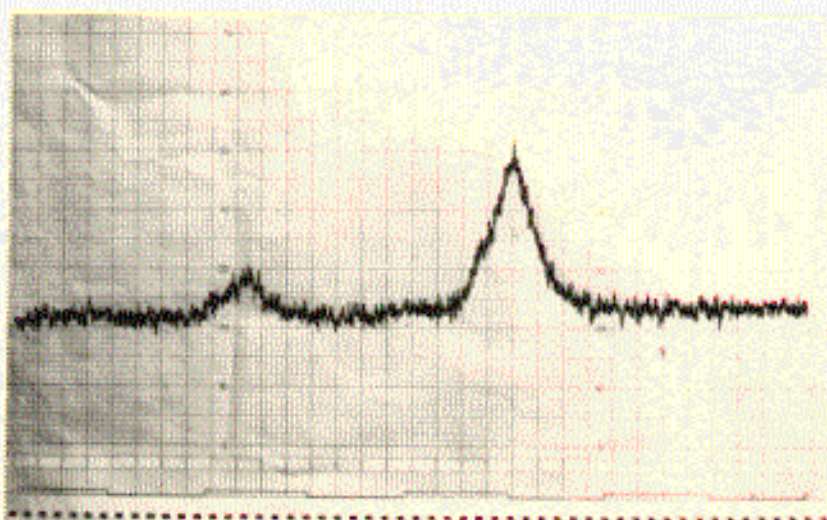


Foto 16 Pico 013 T.150°C

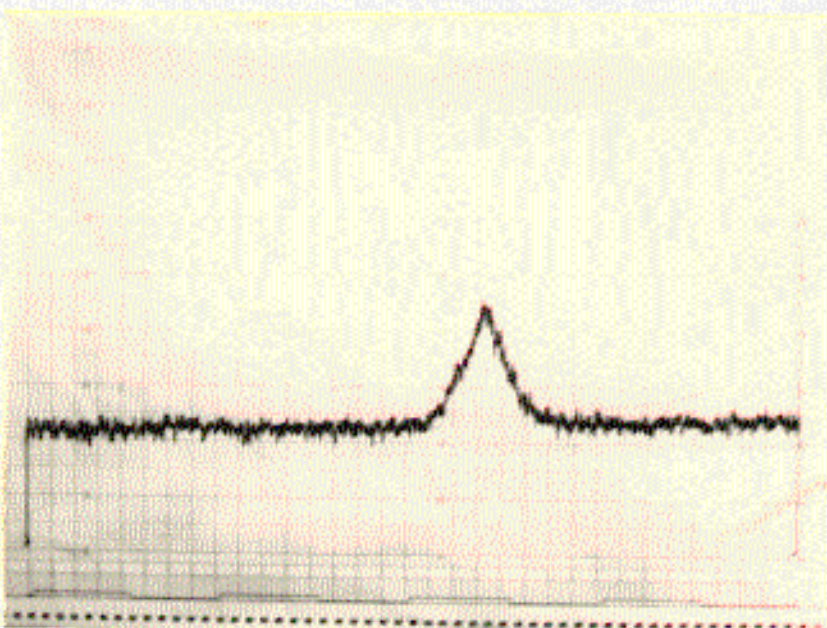


Foto 17 Pico 013 T.170°C

ordenação cooperativa dos ions NO_2^- , conforme a literatura.

O parâmetro de ordem, relacionado com a intensidade através da equação (43), comportou-se conforme a figura 31 e especificamente na região de transição segundo a figura 32.

O comportamento geral concorda com resultados de outras pesquisas^{11,14} mas junto a temperatura de transição foram encontradas algumas modificações conforme a figura 32.

O parâmetro de ordem decresce normalmente até a temperatura de 160.6°C , a partir da qual o parâmetro de ordem cresce mais abruptamente até 161.2°C onde a pente muda de valor e decresce novamente até uma nova anomalia em 161.6°C , um comportamento estranho se manifesta nas temperaturas 163.2°C e 163.4°C , o parâmetro de ordem se anula a partir de 164.4°C . Esta curva leva a pensar que, aparentemente, o alinhamento relativo dos ions Nitrito decresce normalmente até a temperatura de 160.6°C a partir deste ponto a ordenação diminui mais rapidamente até a temperatura de 161.4°C onde a ordem se mantém por um intervalo de 0.4°C , continuando decrescer agora mais rapidamente até 162.6°C , nesta temperatura surge uma nova anomalia onde a ordem é mantida por instantes porém com valor absoluto muito mais baixo do que na anterior. A partir daí a ordem decresce rapidamente estabilizando-se 163.2°C durante 0.8°C voltando a decrescer mais rapidamente ainda até desaparecer completamente.

c) Energia de Interação e Constante Elástica

A energia de interação e a constante elástica s_{1i} ($i = 1, 2, 3$) foram calculadas através das equações (45,46) foram obtidas as curvas das figs. 33, 34, 35 e 36 respectivamente.

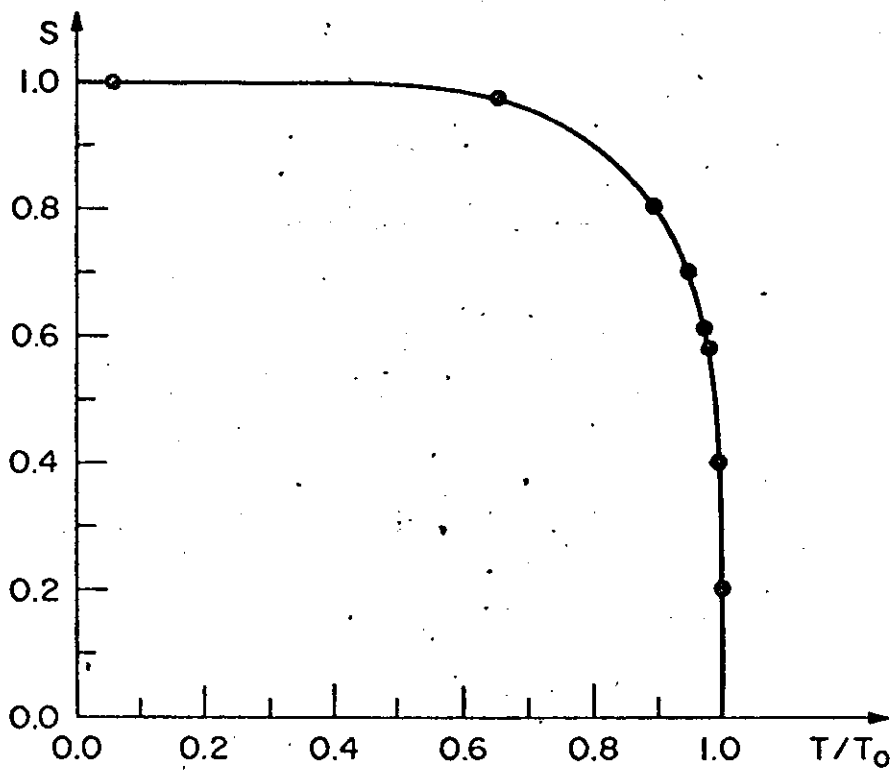


Figura 31 Comportamento de S

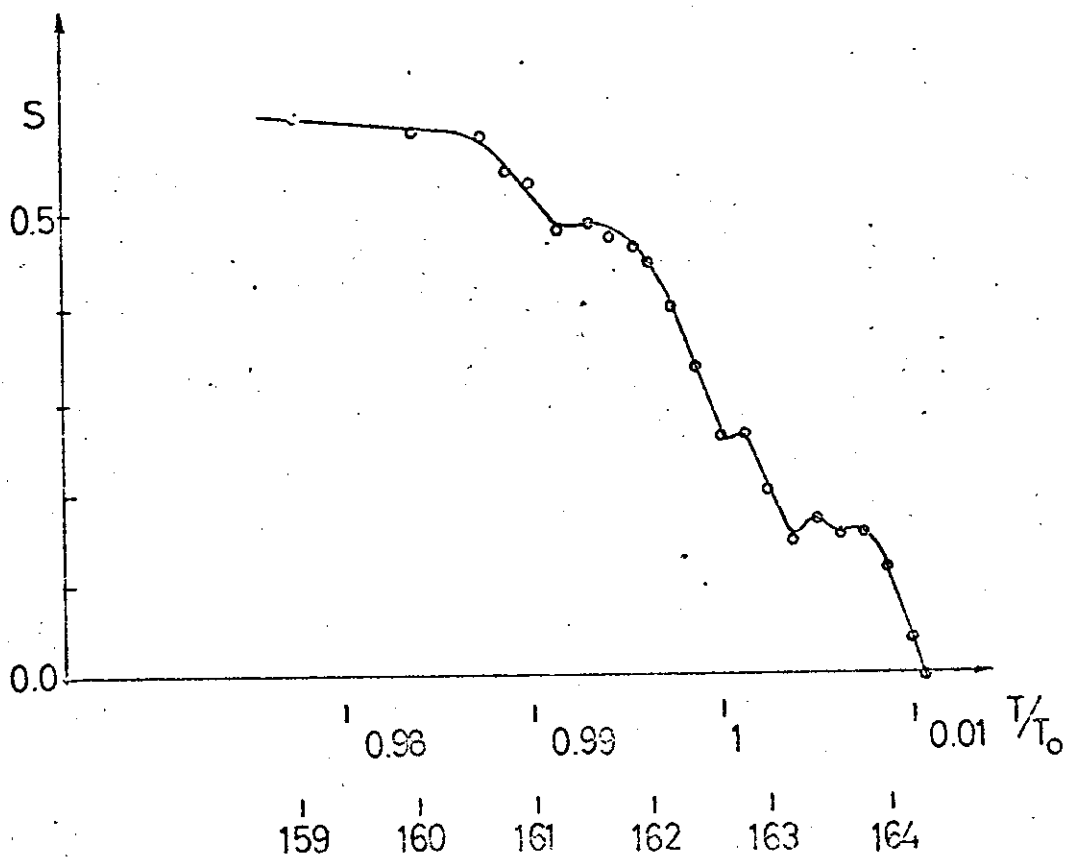


Figura 32 Comportamento de S próximo a temperatura crítica

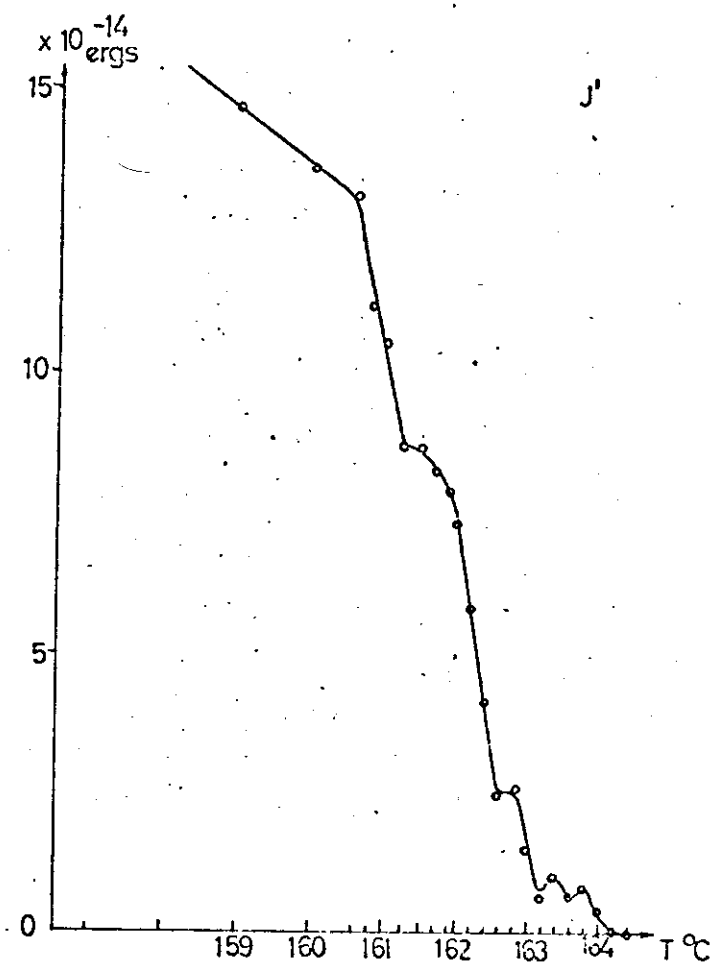


Figura 33 Energia de Interação

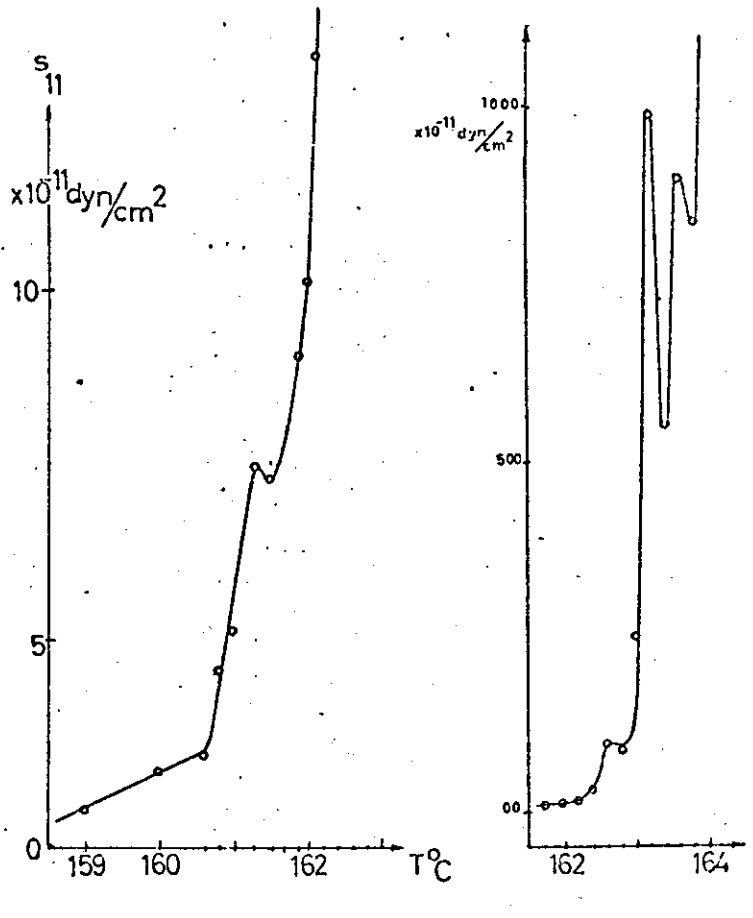


Figura 34

 s_{11}

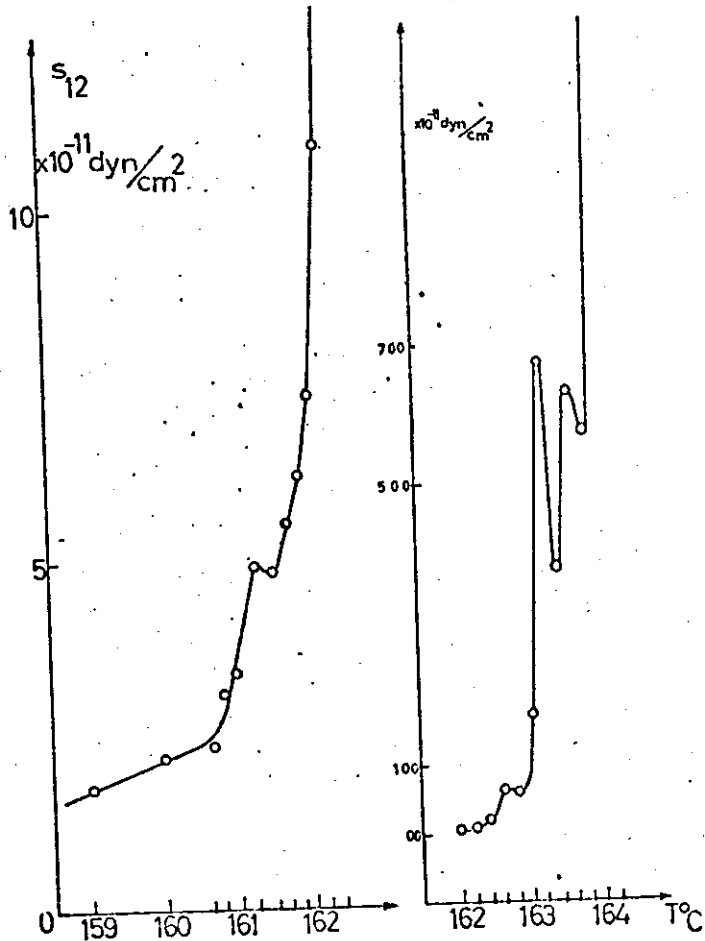


Figura 35

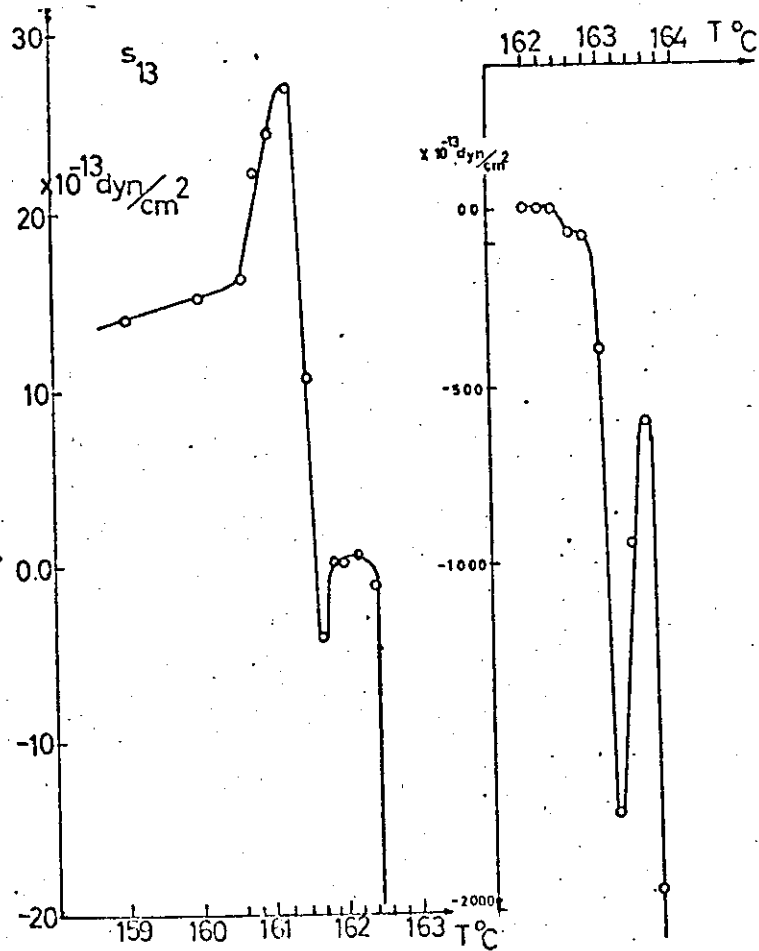
 s_{12} 

Figura 36

 s_{13}

Conforme a teoria prediz a energia de interação entre camadas decresce com o aumento da temperatura; em 160.6°C e aumenta o valor absoluto da pendente da curva diminuindo normalmente até 161.25°C onde a energia tem o seu valor mantido quase constante durante 0.2°C voltando a cair linearmente com uma pendente um pouco maior até 162.6°C onde existe uma anomalia abrupta na energia voltando a decrescer linearmente então. Após 163.2°C existem comportamentos estranhos e finalmente em 164.4°C o valor de J^1 torna-se zero. Os valores numéricos estão na tabela VI. Estes valores foram calculados assumindo a existência de uma transição em 162.6°C com $\Delta_0 = 0.3512$ e uma em 164.4°C com $\Delta_0 = 0.1363$. Os valores de Δ_0 foram calculados através da equação (44) usando os dados experimentais.

As constantes elásticas s_{12} e s_{11} referentes aos eixos "b" e "c" respectivamente possuem mais ou menos o mesmo comportamento, aumentando linearmente com a temperatura até 160.6°C onde a inclinação da curva aumenta significativamente, até que em 161.25°C existe uma anomalia voltando a subir com discrepâncias em 162.6°C e 163.2°C ; logo após se manifesta um comportamento tipo S conforme os gráficos e após 163.8°C a constante elástica aumenta rapidamente.

Já o comportamento da constante s_{13} referente ao eixo "c" é ligeiramente diferente, seu valor é cerca de dez vezes menor do que os das outras, apresenta o mesmo comportamento que estas até 161.25°C onde a curva inverte seu sentido, passando a diminuir, até que na temperatu-

Tabela VI

T	$J^1 (10^{-14})$	S	S^2
150	24.877	0.759	0.576
153	20.530	0.703	0.494
156	17.842	0.665	0.442
159	14.658	0.610	0.372
160	13.380	0.587	0.344
160.6	12.964	0.580	0.336
160.8	11.116	0.540	0.292
161	10.477	0.528	0.279
161.25	8.6845	0.482	0.232
161.5	8.6439	0.490	0.240
161.68	7.3583	0.474	0.225
161.86	7.8712	0.463	0.214
162	7.2916	0.446	0.199
162.2	5.1993	0.397	0.158
162.4	4.1477	0.336	0.113
162.6	2.4288	0.259	0.067
162.8	2.4933	0.261	0.068
163	1.4948	0.202	0.041
163.2	0.7561	0.144	0.021
163.4	1.0054	0.167	0.028
163.6	0.7883	0.149	0.022
163.8	0.8189	0.153	0.023
164	0.4636	0.114	0.013
164.2	0.0356	0.037	0.001
164.4		0.000	0.000

ra de 161.68°C ela volta a subir demonstrando um comportamento curvo de acordo com figura. Uma pequena anomalia se apresenta em 162.6°C quando a pendente da curva aumenta seu valor absoluto, continuando até 163.2°C onde inverte o sentido para em 163.6°C voltar a decrescer indefinidamente.

d) Temperaturas Características

Na tabela VII é possível comparar as temperaturas de transição obtidas neste trabalho com os de outros autores, onde T_s = temperatura de transição entre uma possível fase intermediária, chamada FS^1 , e a antiferroelétrica, T_o = temperatura de transição ferroelétrica - antiferroelétrica e T_n = temperatura de transição antiferroelétrica paraelétrica.

Tabela VII Valores das Temperaturas de Transição

AUTOR	T _s	T _o	T _n
YAMADA E OUTROS		163°C	164°C
K. GESI		164°C	165.1°C
S. HOSHINO		163°C	164°C
MARUYAMA		163.3°C	164.7°C
S. HOSHINO E H. MOTEGI	162.8°C	163°C	164°C
ESTE TRABALHO	161.25°C	162.6°C	164.4°C

VII - DISCUSSÃO, CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Aqui são apresentadas algumas conclusões possíveis frente aos resultados obtidos bem como algumas su gestões para se obter resultados mais contundentes.

Tendo em vista a resolução do sistema - não foi possível a determinação dos picos satélites menciona dos por outros pesquisadores^(1,11,14,) e conseqüentemente foi impossível verificar as sugestões apresentados em outros estudos, e de fazer novas inferências.

1 - Mecanismos de Transição de Fase

a) Características de Expansão Térmica

O comportamento do Nitrito de Sódio é altamente complexo na vizinhança da transição de fase. De a cordo com a figura 37⁽¹³⁾ e as figuras 38,39 e 40⁽¹³⁾ onde são vistas as curvas referentes as dos coeficientes de expan são linear segundo os eixos principais de uma maneira geral e ampliadamente na região de transição. Os resultados deste trabalho são difíceis de comparar com os da literatura, da do que são obtidos no limite da aparelhagem, conforme figu - ras 26,27 e 28.

Para entender qualitativamente a grande anisotropia da expansão térmica é conveniente o exame dos ar ranjos lineares ao longo dos eixos "a", "b" e "c" (Fig 41) A rotação térmica dos radicais NO_2^- é composta de três pro

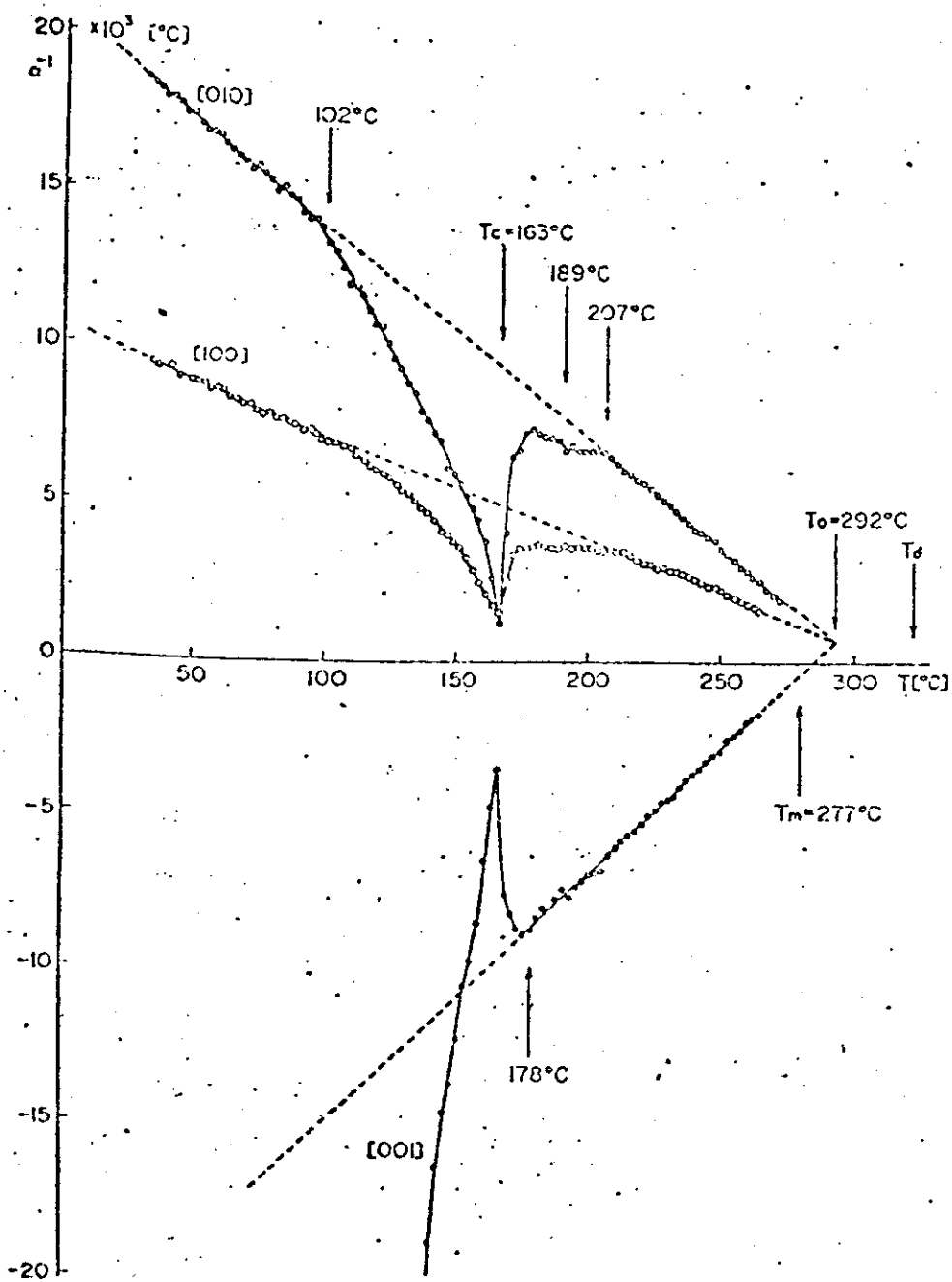


Figura 37 Inverso do coeficiente de expansão linear

Figura 38

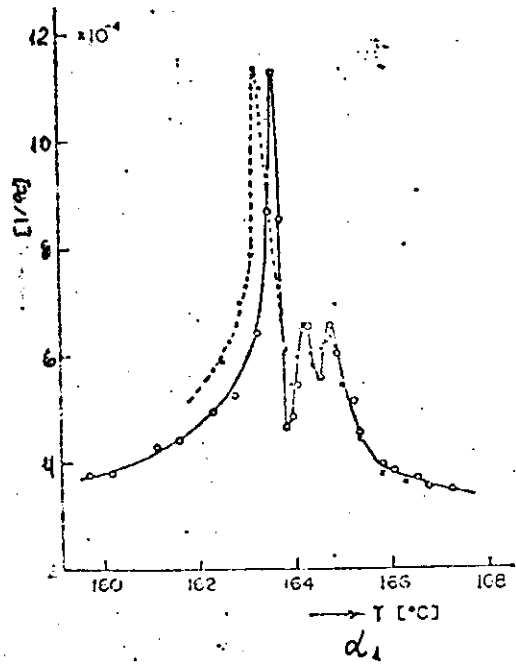


Figura 39

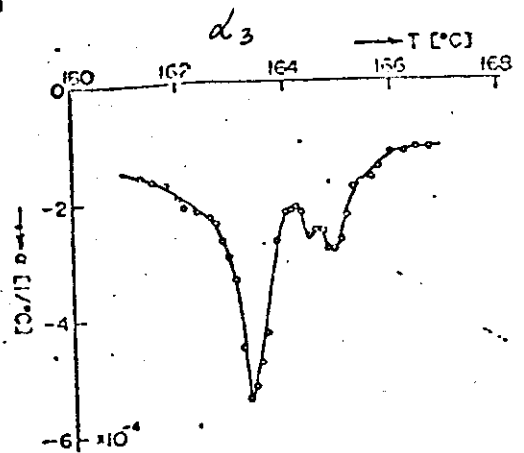
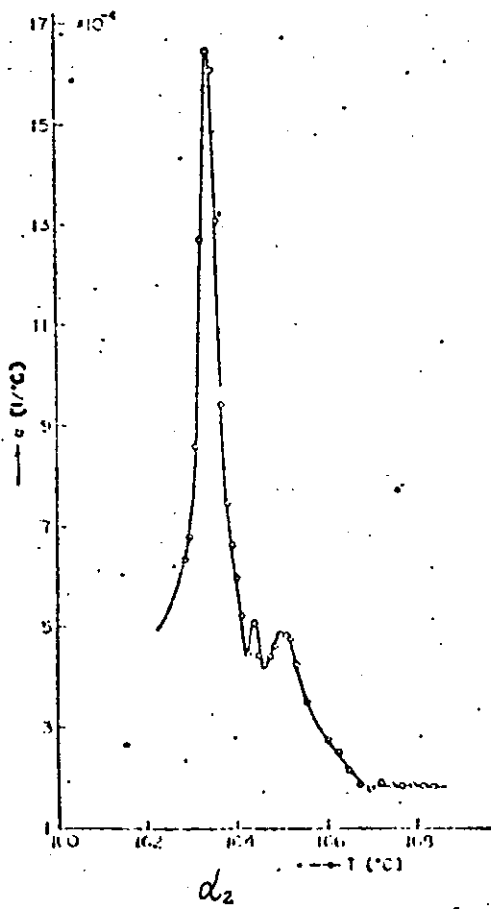


Figura 49

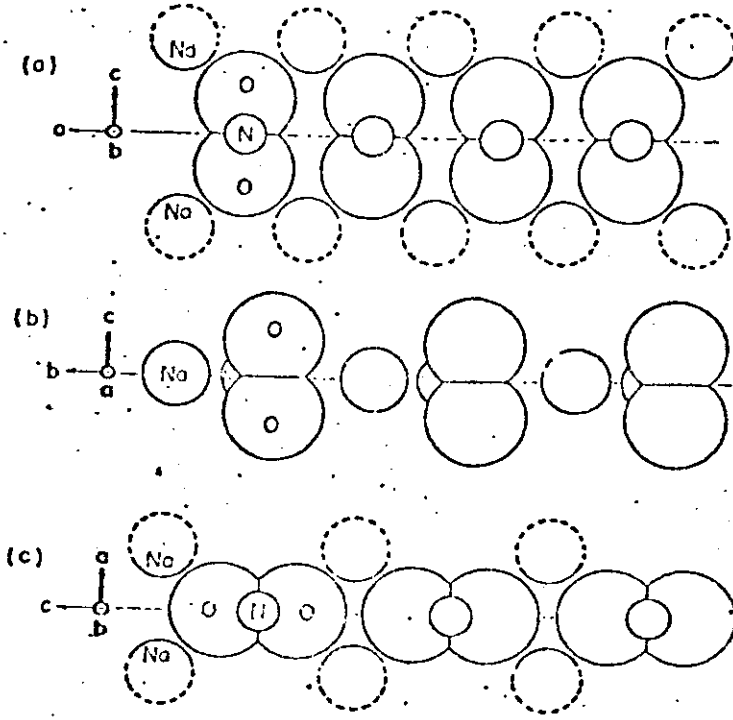


Figura 41 Arranjos unidimensionais segundo eixos principais

cessos: (1) rotação do ion NO_2^- em torno do eixo "a", (2) em torno do eixo "b" e (3) em torno do eixo "c"; a razão dos momentos de inércia nas rotações (1), (2) e (3) através da centróide do ion NO_2^- é de 4:3,5:1, então a rotação dos radicais NO_2^- serão mais facilmente excitáveis termicamente na ordem (1), (2) e (3). A rotação do eixo "c" com o aumento da temperatura pode ser explicada levando-se em consideração os processos (1) e/ou (2). A grande magnitude de expansão ao longo do eixo "a" deve ser devido principalmente a excitação vibracional dos ions Na^+ principalmente na direção "a" e mais o processo (2) com o aumento de temperatura.

Segundo a literatura ⁽¹³⁾ é possível supor que durante o aquecimento, acima de 102°C , o processo (2) começa a contribuir efetivamente somando-se então ao processo (1) na rotação térmica dos radicais.

b) Aspectos de Energia de Interação Dipolar

Analisando-se o comportamento do parâmetro de ordem, da constante de rede "a" e da energia de interação em paralelo com os dados da literatura ¹³ devem ser ressaltados os seguintes pontos:

i) uma possível transição em 161.25°C dando origem a fase tentativa de Motegi com um intervalo de temperatura de 1.35°C aproximadamente.

ii) uma outra transição em 162.6°C que corresponderia à transição para a fase antiferroelétrica proposta na literatura provavelmente de 1ª ordem uma vez que $\Delta_0 = 0.3512$ neste caso.

iii) a última transição em 164.4°C com $\Delta_0 = 0.1363$ correspondente a transição antiferroelétrica paraelétrica também observada na literatura.

c) Observação da Nova Fase Provável

Além destes pontos os resultados parecem indicar que pouco antes da primeira transição, especificamente à 160.6°C já há uma certa modificação na ordem do sistema, uma espécie de preparação à primeira transição, este fato não foi apresentado nas referências, ainda mais, no intervalo de temperatura 163.2°C a 164°C , ou seja durante a fase antiferroelétrica proposta, a ordem dentro do cristal é altamente anisotrópica bem como a energia de interação e as constantes elásticas. Tendo em vista anteriormente observado os resultados de outros estudos talvez se possa afirmar que nesta região existam modificações tipicamente estruturais em vez de caráter dipolar como parece ser o caso das modificações anteriores.

Definindo-se s_{1i} como $1/\text{compliance}$, pode-se afirmar que a medida que s aumenta fica mais fácil de ocorrer expansões.

Analisando-se o comportamento das constantes s_{11} , s_{12} , \bar{s}_{13} e os parâmetros "a", "b" e "c", na temperatura de 160.6°C nota-se que s_{11} é da mesma ordem que s_{12} mas muito maior do que s_{13} permitindo-se concluir que os processos (1) e (2) de rotação devem fornecer as contribuições predominantes; já em 163.2°C ou 163.3°C temos que

Δa e Δb são muito grandes e s_{11} e s_{12} da ordem de 10×10^{-12} dyn/cm² com $s_{13} = -13 \times 10^{-13}$ dyn/cm² podemos então concluir que nesta temperatura os processos (1) e (2) fornecem uma contribuição maior, já em 163.4°C ou 163.5°C Δa é pequeno e Δb e Δc grandes então é possível afirmar que os processos (2) e (3) nesta temperatura são os mais significativos. Com o mesmo tipo de suposição pode-se dizer que após estes comportamentos as contribuições expressivas voltam a ser dos processo (1) e (2), caracterizando-se a estrutura fina da fase antiferroelétrica. Todas considerações a respeito da estrutura fina são feitas com pouca certeza haja visto o erro experimental das medidas, que o comportamento é muito complicado e que há falta de informação suplementar.

d) Sugestões para Melhoria da Experiência

Para uma melhor resolução na posição dos picos, e na medidas das intensidades é aconselhável o uso de um Rotaflex com o qual se pode trabalhar em foco fino e com uma potência maior do que a utilizada.

Para a resolução dos picos satélites sugere-se o método descrito por T.C. Huang e Willian Parrish que consiste em desmembrar o pico numa série de Lorenzianas de maneira a poder reproduzi-la; quando então na temperatura em que provavelmente deva aparecer os picos satélites monta-se o pico com as Lorenzianas e as partes que não puderem ser "recuperadas" pertencem os picos satélites.

No presente estudo foi impossível o uso desta técnica tendo em vista a necessidade de um computador acoplado ao sistema.

APÊNDICE a

O procedimento para alinhar o goniometro é o usual foram feitas modificações apenas no alinhamento dentro da câmara de alta temperatura porque o sugerido pelo manual se mostrou muito trabalhoso e, dependendo das situações, até impossível de ser feito.

Alinhamento da Amostra

a) Alinhamento do Goniômetro

Coloca-se o contador em 0.00° manualmente.

Coloca-se a fenda com divergência 0,05 mm de largura no segundo receptáculo de fenda, uma fenda receptora de 0.15 mm de largura no terceiro receptáculo e um absorvedor de alumínio na quarta posição de fenda.

Ajusta-se tensão, voltagem, constante de tempo e escala, apropriadamente de maneira a atingir a escala de -100% no marcador de intensidade com feixe direto.

A seguir solta-se o parafuso que permite o giro do goniômetro em torno de um eixo, ajustando a posição relativa entre o sistema de fendas e o foco de raios-X, quando a contagem atingir o máximo fixa-se o parafuso fortemente.

A seguir coloca-se o contador em $+ 6/100^{\circ}$ e $-6/100^{\circ}$ que existem em torno de 0.00° e faz-se a regulagem da altura do goniômetro, de maneira que as contagens nas respectivas posições sejam iguais. A diferença de contagem entre as duas posições não deve exceder 5 graduações no registrador. A seguir aperta-se novamente os parafusos.

com o goniômetro na velocidade de $1/4^{\circ}/\text{min}$ em 2θ e velocidade de papel em $2 \text{ cm}/\text{min}$ grava-se a distribuição do feixe direto entre -0.5° e $+0.5^{\circ}$ toma-se o ponto médio da distribuição de intensidade de raios-X e mede-se a diferença entre este ponto e o 0.00° . Quando a diferença for de $0,01^{\circ}$ o alinhamento está pronto, se não deve-se repetir todo procedimento.

Uma vez alinhado o goniômetro procede-se o alinhamento da amostra da seguinte forma:

1) Coloca-se o goniômetro em 0° , girando-se o botão inferior da câmara foto ajusta-se a amostra na posição mais posterior do sistema permitindo-se a entrada do feixe direto, ajusta-se as condições de trabalho para que se tenha 100 % no marcador de escala.

b) Ajustagem da Direção Horizontal

(Este ajuste faz com que a superfície da amostra fique paralela ao feixe de raios-X)

Coloca-se a fenda de $1/6^{\circ}$ de divergência no segundo receptáculo e a fenda de $0,05 \text{ mm}$ no terceiro suporte.

Gentilmente gira-se o botão do ajuste fino da translação (inferior) até que a intensidade de raios-X indicado pela pena do registrador fique reduzida a metade aproximadamente.

A seguir, enquanto observa-se a indicação do ponteiro do marcador gira-se a amostra mantendo-se fixo o contador até que se obtenha o máximo de intensidade.

No caso do valor máximo indicado exceder a metade gira-se novamente o botão de ajuste fino da translação longitudinal até que o apontador do registrador volte a marcar a metade do valor máximo com feixe direto.

Quando o valor de otimização é obtido fixa-se a câmara de alta temperatura no goniômetro.

c) Ajuste da Inclinação:

Este ajuste é feito para manter a superfície da amostra paralela ao plano central, vertical do feixe direto de raios-X.

Substitui-se a fenda de 0,05 mm por uma fenda especial mostrada na figura . Esta fenda é dividida em duas partes iguais verticalmente, assim, quando colocada, ela permite que apenas uma das metades do feixe de raios-X incida no contador.

Nestas condições emite-se raios-X e verifica-se a indicação do apontador no registrador.

A seguir inverte-se a posição da fenda no mesmo lugar e examina-se a indicação do apontador.

Se a superfície do cristal está inclinada em relação ao plano central vertical do feixe direto de raios-X

deve resultar numa diferença entre os valores de contagem. No caso em que a contagem quando a fenda está para cima for maior gira-se o botão do ajuste fino da inclinação (superior) no sentido dos ponteiros do relógio até que as contagens coincidam. Logo após inverte-se novamente a fenda e corrige-se a contagem para o valor inicial girando o botão do ajuste longitudinal adequadamente. Uma vez obtido o mesmo valor anterior para contagem inverte-se a fenda e repete-se o procedimento. Quando as contagens coincidirem esta terminada o ajuste da inclinação.

d) Ajuste da Posição Longitudinal

Este ajuste faz com que a superfície da amostra corresponda ao plano central vertical do feixe direto de raios-X.

Insere-se a fenda especial mostrada na figura 18 . No caso da superfície da amostra estar situada a frente do plano central vertical do feixe de raios-X a pena do registrador não acusará contagens.

No caso contrário, em que a superfície da amostra está atrás do plano tem-se a leitura do feixe direto.

Gira-se o botão do ajuste fino da translação longitudinal no sentido do ponteiro dos relógios até que o fôrno se situe na parte mais posterior ao feixe direto permitido que este penetre completamente no contador.

A seguir gira-se o mesmo botão no sentido contrário até que o valor da contagem caia quase ao mímo . Quando esta posição é obtida, a superfície da amostra corresponde ao plano central vertical do feixe direto de - raios-X e o alinhamento do sistema está pronto, caso contrário deve-se repetir o procedimento passo a passo.

```

THIS PROGRAM IS DESIGNED FOR LEAST SQUARE REFINEMENT OF D-
SPACING FROM POWDER PATTERNS
JULY 26, 1979
REAL H(30),K(30),L(30)
DIMENSION DO(30),DC(30),W(30),DFA(30),DFB(30),DFC(30)
DIMENSION R(3),R2(3,3),SDP(3),CPFA(3,3),EJ(3,3),FJ(3)
INTEGER IT(5),MT(3)
READ (5,100) A,B,C,HL,HT,J,ICY,TEMP
WRITE (5,200) A,B,C,HL,TEMP
WRITE (5,201)
DO 1 I=1,NT
READ (5,100) H(I),K(I),L(I),DO(I),W(I)
WRITE (5,202) H(I),K(I),L(I),DO(I),W(I)
CONTINUE
DO 20 I=1,ICY
WRITE (5,203) I,IC
WRITE (5,211) A,B,C
SDP=0.
DO 2 I=1,NT
Da=30; T(R(I)*B(I)/A/A+K(I)*K(I)/B/B+L(I)*L(I)/C/C)
DC(I)=1./T
DO(1)=DO(I)*DC(I)
DFA(I)=H(I)*R(I)*(DC(I)/A)**3.
DFB(I)=K(I)*R(I)*(DC(I)/B)**3.
DFC(I)=L(I)*R(I)*(DC(I)/C)**3.
SDP=SDP+DO(I)*DO(I)
CONTINUE
SDP=8*RT(SD-DO/PIANT(NT-1))
WRITE (5,204) SDP
WRITE (5,213)
DO 70 I=1,NT
WRITE (5,212) H(I),K(I),L(I),DO(I),DC(I),DO(I)
CONTINUE
DO 3 I=1,NT
FJ(I)=0.
DO 3 J=1,3
FJ(I,J)=0.
CONTINUE
DO 4 I=1,NT
FJ(1)=FJ(1)+W(I)*DO(I)*DFA(I)
FJ(2)=FJ(2)+W(I)*DO(I)*DFB(I)
FJ(3)=FJ(3)+W(I)*DO(I)*DFC(I)
CONTINUE
DO 5 I=1,NT
EJ(1,1)=EJ(1,1)+W(I)*DFB(I)*DFA(I)
EJ(1,2)=EJ(1,2)+W(I)*DFA(I)*DFB(I)
EJ(1,3)=EJ(1,3)+W(I)*DFA(I)*DFC(I)
EJ(2,2)=EJ(2,2)+W(I)*DFB(I)*DFB(I)
EJ(2,3)=EJ(2,3)+W(I)*DFB(I)*DFC(I)
EJ(3,3)=EJ(3,3)+W(I)*DFC(I)*DFC(I)
CONTINUE
EJ(2,1)=EJ(1,2)
EJ(3,1)=EJ(1,3)
EJ(3,2)=EJ(2,3)
CALL MT(V(A,B,C,HT,LT,IT))
WRITE (5,205) IT
IF (IT(30,1.) GE 10.5)
DO 6 I=1,NT
DO 5 J=1,3
CR(I,J)=EJ(I,J)

```

```

CONTINUE
CALL GMPRO (M,FN,R,N,N,1)
WRITE (6,206)
WRITE (6,207) (R(I),I=1,N)
DO 7 I=1,N
  CBLA(I,1)=1.
DO 7 J=1,N
  IF (J.EQ.I) GO TO 7
  CBLA(I,J)=C2(I,J)/SQRT(CABS(CR(I,I)*CR(J,J)))
CONTINUE
DO 8 I=1,N
  SUMP=0.
DO 9 J=1,N
  SUMP=SUMP+W(J)*DD(J)+DD(J)
CONTINUE
SDP(I)=SQRT(CABS(SUMP*CR(I,I)/FLOAT(IT-N)))
CONTINUE
WRITE (6,208)
WRITE (6,207) (SDP(I),I=1,N)
WRITE (6,209)
DO 11 I=1,N
  WRITE (6,210) I,(CBLA(I,J),J=1,N)
CONTINUE
A=A+R(1)
B=B+R(2)
C=C+R(3)
CONTINUE
STOP
FORMAT (99)
FORMAT (4X,'A  B  C =',3(F10.5,2X),'WD =',F10.5,2X,'TEMP =',F
10.0,2X,'C',/)
FORMAT (4X,'H      K      L      ',3X,'D-OBS',5X,'*SIGHT',/)
FORMAT (3X,3(F5.0,2X),2(F10.0,3X))
FORMAT (//,3X,'CYCLE',I3,/)
FORMAT (3X,'STANDARD DEVIATION IN P :',F10.5,/)
FORMAT (4X,'DEFERENTIAL OF EP :',F10.5,/)
FORMAT (3X,'INCREMENTS IN A,B,C',/)
FORMAT (3X,3(F10.5,3X),/)
FORMAT (3X,'STANDARD DEVIATION IN A,B,C',/)
FORMAT (3X,'CORRELATION COEFFICIENTS :',/)
FORMAT (3X,I4,2X,5(F10.0,3X),/)
FORMAT (3X,'A      B      C      ',3(F10.6,3X),/)
FORMAT (3X,3(F5.0,2X),3(F10.0,3X))
FORMAT (5X,'H      K      L      ',3X,'D-OBS',5X,'D-CAL',5X,
1'D-DIFF',/)
END

```

H C = 3.57000 5.57300 5.39000 WL = 1.54050 TEMP = 161.20

K L D=035 WEIGHT

1.	1.	0.	3.085900	1.000000
1.	0.	1.	3.034300	1.000000
0.	2.	0.	2.943000	1.000000
0.	0.	2.	2.694400	1.000000
0.	2.	2.	1.956300	1.000000
2.	0.	0.	1.330300	1.000000
0.	1.	3.	1.713800	1.000000
1.	3.	0.	1.673200	1.000000
2.	2.	0.	1.542800	1.000000
1.	3.	2.	1.428400	1.000000
1.	2.	3.	1.404900	1.000000
0.	0.	4.	1.347800	1.000000
2.	2.	2.	1.338500	1.000000
0.	3.	3.	1.303700	1.000000
1.	4.	1.	1.287900	1.000000
0.	4.	2.	1.256900	1.000000
2.	1.	3.	1.253400	1.000000

FILE 1

B C 3.570000 5.573000 5.390000

STANDARD DEVIATION IN D : 0.03812

H K L D=035 D-CAL D-DIFF

1.	1.	0.	3.085900	3.006089	0.079811
1.	0.	1.	3.034300	2.976353	0.057947
0.	2.	0.	2.943000	2.789000	0.054000
0.	0.	2.	2.694400	2.695000	-0.000600
0.	2.	2.	1.956300	1.938032	0.018268
2.	0.	0.	1.935300	1.785000	0.051300
0.	1.	3.	1.713800	1.710114	0.003686
1.	3.	0.	1.673200	1.649077	0.024123
2.	2.	0.	1.542800	1.503145	0.039655
1.	3.	2.	1.428400	1.406532	0.021868
1.	2.	3.	1.404900	1.321024	0.083876
0.	0.	4.	1.347800	1.347500	0.000300
2.	2.	2.	1.338500	1.312058	0.026442
0.	3.	3.	1.303700	1.222022	0.081678
1.	4.	1.	1.287900	1.262771	0.025129
0.	4.	2.	1.256900	1.238519	0.018381
2.	1.	3.	1.253400	1.234370	0.019030

DETERMINANT OF EN : 0.24312

ELEMENTS IN A,B,C

0.102173 0.105471 0.000183

STANDARD DEVIATION IN A,B,C

0.029449 0.045419 0.012620

RELATION COEFFICIENTS :

1	1.000000	-0.212635	-0.148973
2	-0.212635	1.000000	-0.141053
3	-0.148973	-0.141053	1.000000

CYCLE 2

B	C	3.672173	5.683473	5.390183
---	---	----------	----------	----------

STANDARD DEVIATION IN D : 0.00169

H	K	L	D-OBS	D-CAL	D-DIFF
1.	1.	0.	3.035910	3.034375	0.001525
1.	0.	1.	3.034300	3.034023	-0.000523
0.	2.	0.	2.843000	2.841737	0.001263
0.	0.	2.	2.594400	2.595091	-0.000691
0.	2.	2.	1.955300	1.955505	-0.000795
2.	0.	0.	1.935300	1.936087	-0.000713
0.	1.	3.	1.713800	1.713160	0.000640
1.	3.	0.	1.673200	1.683638	-0.005438
2.	2.	0.	1.542800	1.542188	0.000612
1.	3.	2.	1.428400	1.427311	0.000489
1.	2.	3.	1.404900	1.403370	0.001530
0.	0.	4.	1.347800	1.347546	0.000254
2.	2.	2.	1.338500	1.338337	-0.000037
0.	3.	3.	1.303700	1.303370	0.000030
1.	4.	1.	1.237900	1.236316	0.001034
0.	4.	2.	1.256900	1.256391	0.000009
2.	1.	3.	1.253400	1.252332	0.000898

DETERMINANT OF E : 0.23992

CORRELATIONS IN A,B,C

0.000521	0.000035	0.000501
----------	----------	----------

STANDARD DEVIATION IN A,B,C

0.000547	0.000434	0.000773
----------	----------	----------

CORRELATION COEFFICIENTS :

1	1.000000	-0.215431	-0.153320
2	-0.215431	1.000000	-0.138893
3	-0.153320	-0.138893	1.000000

CYCLE 3

B	C	3.672625	5.683559	5.390684
---	---	----------	----------	----------

STANDARD DEVIATION IN D : 0.00168

H	K	L	D-OBS	D-CAL	D-DIFF
1.	1.	0.	3.035900	3.034098	0.001202
1.	0.	1.	3.034300	3.035307	-0.000907
0.	2.	0.	2.843000	2.841779	0.001221
0.	0.	2.	2.594400	2.595342	-0.000442

0.	2.	2.	1.956300	1.955515	0.000685
2.	0.	0.	1.836300	1.836347	-0.000047
0.	1.	3.	1.713800	1.713307	0.000493
1.	3.	0.	1.678200	1.683708	-0.005508
2.	2.	0.	1.542800	1.542349	0.000451
1.	3.	2.	1.428400	1.427391	0.001009
1.	2.	3.	1.404900	1.403484	0.001416
0.	0.	4.	1.347800	1.347671	0.000129
2.	2.	2.	1.338500	1.338573	-0.000073
0.	3.	3.	1.303700	1.303743	-0.000043
1.	4.	1.	1.287900	1.286461	0.001039
0.	4.	2.	1.256900	1.256231	-0.000668
2.	1.	3.	1.253400	1.252732	0.000668

DETERMINANT OF $\hat{\beta}$: 0.23991

INCREMENTS IN A, B, C

0.000000 0.000000 -0.000000

STANDARD DEVIATION IN A, B, C

0.000513 0.000739 0.000732

CORRELATION COEFFICIENTS :

1	1.000000	-0.215450	-0.153842
2	-0.215450	1.000000	-0.138891
3	-0.153842	-0.138891	1.000000

CYCLE 4

A B C 3.672605 5.683558 5.390684

STANDARD DEVIATION IN D : 0.00168

H	K	L	D-OBS	D-CAL	D-DIFF
1.	1.	0.	3.095300	3.094598	0.000702
1.	0.	1.	3.034300	3.035207	-0.000907
0.	2.	0.	2.843000	2.841779	0.001221
0.	0.	2.	2.694400	2.695342	-0.000942
0.	2.	2.	1.956300	1.955515	0.000685
2.	0.	0.	1.836300	1.836347	-0.000047
0.	1.	3.	1.713800	1.713307	0.000493
1.	3.	0.	1.678200	1.683708	-0.005508
2.	2.	0.	1.542800	1.542349	0.000451
1.	3.	2.	1.428400	1.427391	0.001009
1.	2.	3.	1.404900	1.403484	0.001416
0.	0.	4.	1.347800	1.347671	0.000129
2.	2.	2.	1.338500	1.338573	-0.000073
0.	3.	3.	1.303700	1.303743	-0.000043
1.	4.	1.	1.287900	1.286461	0.001039
0.	4.	2.	1.256900	1.256231	-0.000668
2.	1.	3.	1.253400	1.252732	0.000668

DETERMINANT OF $\hat{\beta}$: 0.23991

INCREMENTS IN A, B, C

-0.000000 0.000000 0.000000

TEMPERATURA: 150°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.515	3.073	1036.2	300.8
1 0 1	14.732	3.029	3606.0	1241.0
0 2 0	15.42	2.897	1790.5	550.0
0 0 2	16.567	2.701	376.0	19.6
1 2 1	21.8425	2.070	1204.9	429.66
1 1 2	22.3050	2.029	906.9	309.58
0 2 2	23.191	1.926	408.8	86.15
2 0 0	24.918	1.828	726.4	206.64
0 1 3	26.666	1.716	398.8	86.69
1 3 0	27.301	1.679	220.8	31.92
2 2 0	30.099	1.536	375.4	96.0
1 3 2	32.705	1.426	252.2	41.29
1 2 3	33.397	1.399	215.2	35.49
0 0 4	34.798	1.350	175.2	
2 2 2	35.241	1.335	187.5	
0 3 3	36.240	1.303	175.8	
1 4 1	36.896	1.283	172.4	
0 4 2	37.889	1.254	188.5	
2 1 3	38.001	1.251	219.5	

TEMPERATURA: 153°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.501	3.076	1272.8	296.19
1 0 1	14.726	3.030	3536.6	1215.20
0 2 0	15.7685	2.834	1825.0	546.0
0 0 2	16.5738	2.700	362.0	18.3
1 2 1	21.8413	2.070	1241.7	416.8
1 1 2	22.3085	2.029	890.1	299.59
0 2 2	23.193	1.956	376.6	73.44
2 0 0	24.887	1.830	711.0	204.20
0 1 3	26.674	1.716	367.5	80.64
1 3 0	27.294	1.680	215.4	28.42
2 2 0	30.056	1.538	368.0	85.8
1 3 2	32.698	1.426	246.9	40.8
1 2 3	33.377	1.400	212.3	28.8
0 0 4	34.780	1.350	173.3	
2 2 2	35.244	1.335	179.4	
0 3 3	36.246	1.303	173.0	
1 4 1	36.874	1.284	168.2	
0 4 2	37.888	1.254	186.6	
2 1 3	37.995	1.251	218	

TEMPERATURA: 156°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4901	3.0784	1015.9	294.80
1 0 1	14.7227	3.0308	3580	1190.0
0 2 0	15.7445	2.839	1762.9	522.88
0 0 2	16.5688	2.701	352	18.24
1 2 1	21.8369	2.0708	1268.3	399.17
1 1 2	22.3157	2.0285	912.2	303.75
0 2 2	23.1925	1.9558	366	70.72
2 0 0	24.8680	1.832	699.2	202.65
0 1 3	26.6862	1.7151	387	78.62
1 3 0	27.2788	1.6806	212.7	26.26
2 2 0	30.0208	1.5395	367.1	85.84
1 3 2	32.6933	1.4260	247.0	37.8
1 2 3	33.3268	1.4019	205.9	25.54
0 0 4	34.8220	1.3489	172.82	
2 2 2	35.1874	1.3367	185.06	
0 3 3	36.2400	1.3029	174.63	
1 4 1	36.7939	1.2860	149.96	
0 4 2	37.8553	1.2552	180.01	
2 1 3	37.9713	1.2519	216.25	

TEMPERATURA: 159°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4758	3.0814	996.8	293.04
1 0 1	14.7205	3.0312	3555.4	1184.0
0 2 0	15.7325	2.8407	1750.0	510.0
0 0 2	16.5678	2.7012	337	17.82
1 2 1	21.8207	2.0722	1136.3	360.0
1 1 2	22.3088	2.0291	835.5	294.30
0 2 2	23.1920	1.9559	336.5	59.20
2 0 0	24.8500	1.8329	684.9	196.20
0 1 3	26.6882	1.7150	385.5	77.76
1 3 0	27.2320	1.6833	208.9	24.96
2 2 0	30.0007	1.5405	362.5	86.16
1 3 2	32.6772	1.4266	248.3	35.60
1 2 3	33.3022	1.4029	198.4	21.12
0 0 4	34.8227	1.3489	186.64	
2 2 2	35.1812	1.3369	183.79	
0 3 3	36.2350	1.3031	176.62	
1 4 1	36.7788	1.2865	153.86	
0 4 2	37.8484	1.2553	176.99	
2 1 3	37.9748	1.2518	211.48	

TEMPERATURA: 160°C

h k $\bar{\lambda}$	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4710	3.0824	992.2	290.16
1 0 1	14.7153	3.0323	3539.7	1187.0
0 2 0	15.7205	2.8428	1751	509.5
0 0 2	16.5668	2.7014	338	18.72
1 2 1	21.8100	2.0732	1221.6	397.95
1 1 2	22.2925	2.0305	906.1	291.87
0 2 2	23.1912	1.9559	321.0	57.15
2 0 0	24.8320	1.8341	680.9	194.4
0 1 3	26.7030	1.7141	384.5	77.38
1 3 0	27.2225	1.6838	208.8	24.72
2 2 0	29.9930	1.5408	360.6	93.5
1 3 2	32.6660	1.4271	249.7	35.36
1 2 3	33.2863	1.4035	193.9	20
0 0 4	34.8414	1.3482	184.47	
2 2 2	35.2338	1.3351	162.05	
0 3 3	36.2136	1.3037	179.78	
1 4 1	36.7645	1.2869	159.41	
0 4 2	37.8209	1.2561	166.24	
2 1 3	37.9422	1.2527	207.97	

TEMPERATURA: 160.6°C

h k $\bar{\lambda}$	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4700	3.0826	984.72	273.36
1 0 1	14.7139	3.0326	3537.6	1180.24
0 2 0	15.7195	2.8430	1750.0	504.5
0 0 2	16.5668	2.7014	336.0	19
1 2 1	22.7963	2.0744	1226.70	407.55
1 1 2	22.2937	2.0305	974.70	315.90
0 2 2	23.1915	1.9559	326.0	51.68
2 0 0	24.8230	1.8348	678.0	186.0
0 1 3	26.7075	1.7138	384.3	77.48
1 3 0	27.2326	1.6832	208.0	27.0
2 2 0	29.9820	1.5413	359.5	94.0
1 3 2	32.6582	1.4274	249.5	35.0
1 2 3	33.2916	1.4033	194.3	18.14
0 0 4	34.8438	1.3481	161.16	
2 2 2	35.1593	1.3376	168.93	
0 3 3	36.2088	1.3039	167.42	
1 4 1	36.7771	1.2865	152.62	
0 4 2	37.6528	1.2609	136.56	
2 1 3	37.9547	1.2524	199.36	

TEMPERATURA: 160.8°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4635	3.0839	982.0	274.50
1 0 1	14.7129	3.0328	3528.0	1177.60
0 2 0	15.7195	2.8430	1750.0	502.0
0 0 2	16.5658	2.7015	335.0	21.0
1 2 1	21.7832	2.0756	1122.80	395.20
1 1 2	22.2957	2.0303	954.20	315.0
0 2 2	23.1904	1.9560	25.0	48.96
2 0 0	24.8200	1.8350	676.0	189.0
0 1 3	26.7078	1.7138	383.7	76.88
1 3 0	27.2354	1.6831	208.0	19.04
2 2 0	29.9810	1.5414	352.0	92.50
1 3 2	32.6568	1.4274	248.1	34.54
1 2 3	33.2842	1.4035	193.60	17.14
0 0 4	34.8355	1.3484	159.75	
2 2 2	35.1478	1.3380	165.88	
0 3 3	36.2017	1.3041	164.18	
1 4 1	36.7727	1.2867	153.46	
0 4 2	37.8309	1.2558	160.76	
2 1 3	37.9401	1.2528	196.77	

TEMPERATURA: 161°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4649	3.0836	975	272.50
1 0 1	14.7629	3.0227	1525.0	1176.12
0 2 0	15.7195	2.8430	1760.0	500.0
0 0 2	16.5658	2.7015	334.0	21.82
1 2 1	21.7975	2.0743	1203.90	394.77
1 1 2	22.2982	2.0300	914.90	294.98
0 2 2	23.1928	1.9556	329.9	47.12
2 0 0	24.8180	1.8351	672.0	187.20
0 1 3	26.7080	1.7138	383.0	76.60
1 3 0	27.2365	1.6830	208.0	16.96
2 2 0	29.9708	1.5419	356.0	92.0
1 3 2	32.6548	1.4275	248.0	34.48
1 2 3	33.2849	1.4035	193.10	16.72
0 0 4	34.8412	1.3482	181.50	
2 2 2	35.1515	1.3378	170.77	
0 3 3	36.2557	1.3024	168.25	
1 4 1	36.9511	1.2873	162.66	
0 4 2	37.8253	1.2560	166.75	
2 1 3	37.9183	1.2534	196.70	

TEMPERATURA: 161.5°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4539	3.0859	956.24	270.00
1 0 1	14.7128	3.0328	3513.0	1146.38
0 2 0	15.7205	2.8428	1760.0	528.00
0 0 2	16.5948	2.6969	332.00	20.0
1 2 1	21.7925	2.0748	1176.6	379.42
1 1 2	22.3000	2.0299	901.7	297.55
0 2 2	23.1928	1.9556	321.00	42.16
2 0 0	24.8100	1.8356	670.00	181.30
0 1 3	26.7060	1.7139	382.20	75.98
1 3 0	27.2484	1.6823	207.60	12.20
2 2 0	29.9662	1.5421	353.40	90.0
1 3 2	32.6544	1.4275	243.40	34.38
1 2 3	33.2432	1.4051	193.00	16.61
0 0 4	34.8430	1.3482	181.95	
2 2 2	35.1568	1.3377	171.77	
0 3 3	36.2182	1.3036	181.48	
1 4 1	36.7558	1.2872	162.81	
0 4 2	37.8289	1.2556	168.61	
2 1 3	37.9634	1.2521	205.93	

TEMPERATURA: 161.25°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4582	3.0850	962.57	272.20
1 0 1	14.7094	3.0335	3520.0	1162.88
0 2 0	15.7275	2.8416	1760.0	496.0
0 0 2	16.5748	2.7001	333.0	22.0
1 2 1	21.7975	2.0743	801.0	311.85
1 1 2	22.3013	2.0298	102.10	394.76
0 2 2	23.1918	1.9557	327.0	43.68
2 0 0	24.8120	1.8355	670.0	182.0
0 1 3	26.7092	1.7137	382.0	76.38
1 3 0	27.2433	1.6826	207.90	11.20
2 2 0	29.9710	1.5419	354.60	91.0
1 3 2	32.6557	1.4275	237.70	34.40
1 2 3	33.2793	1.4037	193.0	16.64
0 0 4	34.8585	1.3476	159.78	
2 2 2	35.1449	1.3381	162.94	
0 3 3	36.1744	1.3050	169.34	
1 4 1	36.7590	1.2871	149.95	
0 4 2	37.8265	1.2560	171.27	
2 1 3	37.9613	1.2522	196.28	

TEMPERATURA: 161:68°C

h k &	θ	d	Ip:	Ii:
1 1 0	14.4550	3.0857	941.00	266.40
1 0 1	14.7079	3.0338	3516.00	1140.80
0 2 0	15.7105	2.8446	1770.00	538.00
0 0 2	16.6048	2.6954	330.00	20.00
1 2 1	21.7875	2.0752	1171.10	391.23
1 1 2	22.2894	2.0308	942.40	313.47
0 2 2	23.1959	1.9556	323.60	39.36
2 0 0	24.8070	1.8358	640.00	180.00
0 1 3	26.7260	1.7127	378.30	76.10
1 3 0	27.2463	1.6824	205.00	10.00
2 2 0	29.9598	1.5424	352.30	81.00
1 3 2	32.6378	1.4282	246.00	35.28
1 2 3	33.2662	1.4042	193.00	12.24
0 0 4	34.8962	1.3464	159.29	
2 2 2	35.1629	1.3375	152.04	
0 3 3	36.2094	1.3039	174.79	
1 4 1	36.7733	1.2866	144.28	
0 4 2	37.7409	1.2584	144.49	
2 1 3	37.9545	1.2524	195.88	

TEMPERATURA: 161.86°C

h k &	θ	d	Ip:	Ii:
1 1 0	14.4512	3.0865	944.65	266.00
1 0 1	14.7064	3.0341	3508.20	1140.50
0 2 0	15.7055	2.8455	2402.90	544.50
0 0 2	16.6068	2.6950	331.0	21.0
1 2 1	21.7863	2.0753	1171.1	391.23
1 1 2	21.9970	2.0564	954.40	308.55
0 2 2	23.1935	1.9558	321.50	38.40
2 0 0	24.8040	1.8360	661.00	179.00
0 1 3	26.7068	1.7139	375.00	76.10
1 3 0	27.2365	1.6830	203.00	10.00
2 2 0	29.9552	1.5426	349.30	76.00
1 3 2	32.6346	1.4283	247.00	32.80
1 2 3	33.2570	1.4046	191.20	11.52
0 0 4	34.8406	1.3483	159.14	
2 2 2	35.0887	1.3399	153.49	
0 3 3	36.2119	1.3038	170.85	
1 4 1	36.7895	1.2862	146.46	
0 4 2	37.7984	1.2568	153.29	
2 1 3	37.9576	1.2523	196.83	

TEMPERATURA: 162°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4530	3.0861	939.00	268.00
1 0 1	14.7556	3.0242	3508.20	1136.00
0 2 0	15.7005	2.8464	1822.50	551.80
0 0 2	16.6088	2.6947	333.0	21.38
1 2 1	21.7738	2.0765	1050.90	326.50
1 1 2	22.2625	2.0331	940.80	285.23
0 2 2	23.1906	1.9560	330.0	38.40
2 0 0	24.8020	1.8362	667.00	176.00
0 1 3	26.7068	1.7139	372.40	75.60
1 3 0	27.2251	1.6837	200.90	10.04
2 2 0	29.9528	1.5427	349.90	74.74
1 3 2	32.6342	1.4283	248.50	33.00
1 2 3	33.2470	1.4049	188.30	09.12
0 0 4	34.8345	1.3485	177.86	
2 2 2	35.0993	1.3396	171.19	
0 3 3	36.2332	1.3031	180.12	
1 4 1	36.6984	1.2889	152.20	
0 4 2	37.7840	1.2572	169.13	
2 1 3	37.9163	1.2534	196.47	

TEMPERATURA: 162.2°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4540	3.0859	942.09	266.00
1 0 1	14.7054	3.0343	3497.00	1120.00
0 2 0	15.7195	2.8430	1780.00	548.24
0 0 2	16.6108	2.6944	331.50	21.32
1 2 1	21.8039	2.0737	1083.3	353.83
1 1 2	22.2880	2.0309	850.0	248.72
0 2 2	23.1868	1.9563	298.00	35.0
2 0 0	24.8010	1.8363	663.0	169.0
0 1 3	26.7078	1.7138	370.00	75.47
1 3 0	27.3203	1.6782	197.00	10.80
2 2 0	29.9511	1.5428	347.10	73.60
1 3 2	32.6325	1.4284	248.0	31.80
1 2 3	33.2468	1.4049	183.70	8.97
0 0 4	34.8531	1.3478	176.65	
2 2 2	35.1318	1.3385	172.89	
0 3 3	36.2150	1.3037	181.15	
1 4 1	36.7320	1.2879	158.735	
0 4 2	37.7937	1.2569	164.43	
2 1 3	37.9171	1.2534	194.82	

TEMPERATURA: 162.6°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.4438	3.0880	940.84	246.00
1 0 1	14.7044	3.0345	3500.00	1129.00
0 2 0	15.7185	2.8432	1770.00	514.18
0 0 2	16.6158	2.6936	323.00	17.68
1 2 1	21.7959	2.0746	1012.20	341.95
1 1 2	23.3094	2.0291	873.40	276.90
0 2 2	23.2037	1.9549	268.20	27.60
2 0 0	24.8000	1.8363	652.20	166.60
0 1 3	26.7082	1.7138	355.00	75.00
1 3 0			191.90	09.60
2 2 0	29.9490	1.5429	344.20	75.48
1 3 2	32.6266	1.4286	249.00	32.30
1 2 3	33.2472	1.4049	172.30	05.36
0 0 4	34.8285	1.3487	167.76	
2 2 2	35.1655	1.3374	164.47	
0 3 3	36.2225	1.3035	179.72	
1 4 1	36.7458	1.2875	158.58	
0 4 2	37.7902	1.2570	162.81	
2 1 3	37.9195	1.2533	193.00	

TEMPERATURA: 162.4°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.4530	3.0861	946.54	258.90
1 0 1	14.7044	3.0345	3505.00	1130.00
0 2 0	15.7185	2.8432	1757.00	527.00
0 0 2	16.6138	2.6939	329.00	17.92
1 2 1	21.7830	2.0756	1094.30	327.01
1 1 2	22.2913	2.0306	889.60	276.90
0 2 2	23.1935	1.9558	277.30	28.08
2 0 0	24.8000	1.8363	654.70	171.00
0 1 3	26.7090	1.7137	365.50	75.13
1 3 0	27.3065	1.6790	194.00	9.80
2 2 0	29.9496	1.5429	345.20	74.48
1 3 2	32.6276	1.4286	248.00	32.10
1 2 3	33.2448	1.4050	180.30	7.20
0 0 4	34.8471	1.3480	169.85	
2 2 2	35.1518	1.3378	164.73	
0 3 3	36.1963	1.3043	177.15	
1 4 1	36.7458	1.2875	159.91	
0 4 2	37.7703	1.2576	159.87	
2 1 3	37.9157	1.2523	189.08	

TEMPERATURA: 162.8°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.4232	3.0924	937.60	257.00
1 0 1	14.7033	3.0347	3498.00	1120.00
0 2 0	15.7185	2.8432	1780.00	505.57
0 0 2	16.6168	2.6935	330.00	19.24
1 2 1	21.7850	2.0754	1050.40	328.76
1 1 2	22.3000	2.0296	863.17	273.94
0 2 2	23.2044	1.9549	285.90	27.00
2 0 0	24.8400	1.8363	659.00	168.00
0 1 3	26.7166	1.7133	359.00	68.15
1 3 0				
2 2 0	29.9478	1.5429	343.00	75.46
1 3 2	32.6260	1.4286	250.80	32.70
1 2 3	33.2470	1.4049	169.40	04.49
0 0 4	34.8765	1.3470	174.29	
2 2 2	35.1187	1.3389	163.01	
0 3 3	36.1650	1.3053	182.37	
1 4 1	36.8220	1.2852	157.40	
0 4 2	37.8009	1.2567	159.13	
2 1 3	37.9520	1.2524	204.04	

TEMPERATURA 163°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.3950	3.0983	936.70	254.81
1 0 1	14.7033	3.0347	3494.00	1126.00
0 2 0	15.7165	2.8435	1660.00	485.10
0 0 2	16.6178	2.6933	329.00	19.02
1 2 1	21.7838	2.0756	1051.50	315.55
1 1 2	22.3038	2.0296	842.80	261.45
0 2 2	23.1989	1.9553	259.00	25.92
2 0 0	24.799	1.8364	658.00	161.50
0 1 3	26.7264	1.7127	361.50	63.60
1 3 0				
2 2 0	29.9494	1.5429	343.00	74.48
1 3 2	32.6240	1.4287	251.50	32.50
1 2 3	33.2474	1.4049	166.00	03.40
0 0 4	34.8968	1.3464	181.03	
2 2 2	35.1118	1.3392	160.14	
0 3 3	36.2045	1.3039	180.96	
1 4 1	36.7263	1.2881	157.80	
0 4 2	37.7665	1.2577	158.88	
2 1 3	37.9170	1.2534	189.82	

TEMPERATURA: 163.2°C

h k l	Θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4500	3.0867		
1 0 1	14.6944	3.0365		
0 2 0	15.7105	2.8446	1.619.6	478.60
0 0 2	16.6178	2.6933	328.0	20.16
1 2 1	21.7800	2.0759	1.010.60	310.09
1 1 2	22.3007	2.0298	891.50	276.35
0 2 2	23.1960	1.9556	259.0	17.60
2 0 0	24.796	1.8366	663.0	155.0
0 1 3	26.7268	1.7127	364.70	64.0
1 3 0				
2 2 0	29.9378	1.5434	338.80	76.0
1 3 2	32.6180	1.4289	252.20	32.20
1 2 3	33.2852	1.4035	166.20	2.08
0 0 4	34.8987	1.3463	183.44	
2 2 2	35.1030	1.3395	162.55	
0 3 3	36.2013	1.3041	179.56	
1 4 1	36.7364	1.2878	156.99	
0 4 2	37.7015	1.2595	153.48	
2 1 3	37.9338	1.2529	196.63	

TEMPERATURA: 163.4°C

h k l	Θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4450	3.0878		
1 0 1	14.6969	3.0360		
0 2 0	15.6985	2.8467	1588.90	474.24
0 0 2	16.6178	2.6933	322.00	19.20
1 2 1	21.7788	2.0760	1978.70	315.79
1 1 2	22.2738	2.0321	765.1	274.42
0 2 2	23.1955	1.9556	262.10	17.28
2 0 0	24.794	1.8367	641.30	160.0
0 1 3	26.7260	1.7127	364.0	65.0
2 2 0	29.9376	1.5434	338.20	75.8
1 3 2	32.6180	1.4289	250.5	32.20
1 2 3	33.2810	1.4037	177.0	3.52
0 0 4	34.8687	1.3473	174.08	
2 2 2	35.0905	1.3399	159.97	
0 3 3	36.1825	1.3047	173.68	
1 4 1	36.8645	1.2839	154.97	
0 4 2	37.7503	1.2581	157.69	
2 1 3	37.9162	1.2534	192.24	

TEMPERATURA: 163.6°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4400	3.0888		
1 0 1	14.6994	3.0355		
0 2 0	15.6985	2.8467	1569.90	470.0
0 0 2	16.6188	2.6932	328.0	19.04
1 2 1	21.7753	2.0763	975.0	313.32
1 1 2	22.2950	2.0303	860.70	273.94
0 2 2	23.1941	1.9557	260.0	16.54
2 0 0	24.7840	1.8374	626.70	157.00
0 1 3	26.7262	1.7127		
1 3 0				
2 2 0	29.9374	1.5434	337.10	76.44
1 3 2	32.6180	1.4289	250.80	32.20
1 2 3	33.2730	1.4040	172.0	3.49
0 0 4	34.7374	1.3518	176.99	
2 2 2	35.0932	1.3398	158.06	
0 3 3	36.1913	1.3044	175.85	
1 4 1	36.7020	1.2888	152.67	
0 4 2	37.7365	1.2585	154.25	
2 1 3	37.9388	1.2528	196.5	

TEMPERATURA: 163.8°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4400	3.0888		
1 0 1	14.6994	3.0355		
0 2 0	15.6985	2.8467	1668.50	480.00
0 0 2	16.6188	2.6932	327.00	17.80
1 2 1	21.7763	2.0762	990.40	313.27
1 1 2	21.3032	2.0296	863.17	273.94
0 2 2	23.1927	1.9558	250.00	16.53
2 0 0	24.7820	1.8376	620.80	160.00
0 1 3	26.7246	1.7128	365.40	64.00
1 3 0				
2 2 0	29.9304	1.5437	336.90	74.50
1 3 2	32.6164	1.4290	244.00	31.90
1 2 3	33.2542	1.4047	166.20	1.92
0 0 4	34.9062	1.3460	193.24	
2 2 2	35.0937	1.3398	162.75	
0 3 3	36.1982	1.3042	177.68	
1 4 1	36.7483	1.2874	156.39	
0 4 2	37.8072	1.2565	160.39	
2 1 3	37.9286	1.2531	197.76	

TEMPERATURA: 164.0°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4400	3.0888		
1 0 1	14.6994	3.0355		
0 2 0	15.6985	2.8467	1699.80	480.00
0 0 2	16.6188	2.6932	326.00	17.68
1 2 1	21.7800	2.0759	989.40	314.80
1 1 2	22.2965	2.0302	847.40	274.10
0 2 2	23.1925	1.9558	235.00	15.36
2 0 0	24.780	1.8377	626.00	150.00
0 1 3	26.7240	1.7128	366.00	63.71
1 3 0				
2 2 0	29.9210	1.5442	333.90	71.44
1 3 2	32.6150	1.4291	244.10	32.00
1 2 3	33.2295	1.4056	161.20	1.80
0 0 4	34.9093	1.3459	189.63	
2 2 2	35.1243	1.3387	161.61	
0 3 3	36.2069	1.3040	178.54	
1 4 1	36.7583	1.2871	155.30	
0 4 2	37.7250	1.2588	153.86	
2 1 3	37.9295	1.2531	197.50	

TEMPERATURA: 164.2°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4450	3.0878		
1 0 1	14.6994	3.0355		
0 2 0	15.6985	2.8467	1765.60	479.80
0 0 2	16.6188	2.6932	325.40	17.60
1 2 1	21.7675	2.0770	951.10	315.00
1 1 2	22.2832	2.0313	799.60	268.52
0 2 2	23.1883	1.9562	240.30	10.64
2 0 0	24.7780	1.8379	620.00	154.00
0 1 3	26.7280	1.7126	367.00	62.90
1 3 0				
2 2 0	29.9210	1.5442	332.80	71.00
1 3 2	32.6085	1.4293	238.30	31.10
1 2 3				
0 0 4	34.9062	1.3460	180.57	
2 2 2	35.1275	1.3386	155.34	
0 3 3	36.2173	1.3036	176.04	
1 4 1	36.7158	1.2884	154.13	
0 4 2	37.8034	1.2566	156.00	
2 1 3	37.9313	1.2530	195.97	

TEMPERATURA: 165.0°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4400	3.0888		
1 0 1	14.6969	3.0360		
0 2 0	15.6965	2.8471	1672.10	484.00
0 0 2	16.6188	2.6932	322.00	15.68
1 2 1	21.7663	2.0771	965.50	321.30
1 1 2	22.2950	2.0303	848.50	272.68
0 2 2	23.1785	1.9570	230.00	8.70
2 0 0	24.766	1.8387	526.60	143.80
0 1 3	26.7280	1.7126	364.30	62.40
1 3 0				
2 2 0	29.8210	1.5489	331.40	71.44
1 3 2	32.5980	1.4297	236.60	29.40
1 2 3				
0 0 4	34.8905	1.3466	168.08	
2 2 2	35.1187	1.3389	154.35	
0 3 3	36.1857	1.3046	169.30	
1 4 1				
0 4 2	37.7172	1.2591	152.34	
2 1 3	37.1599	1.2752	194.33	

TEMPERATURA: 164.4°C

h k l	θ	d	Ip	Ii
1 1 0	14.4410	3.0886		
1 0 1	14.6994	3.0355		
0 2 0	15.6985	2.8467	1680.50	480.20
0 0 2	16.6188	2.6932	324.00	16.80
1 2 1	21.7769	2.0762	988.50	322.00
1 1 2	22.2038	2.0196	845.10	270.86
0 2 2	23.1831	1.9566	239.40	8.96
2 0 0	24.7750	1.8381	610.70	151.90
0 1 3	26.7280	1.7126	366.00	62.50
1 3 0				
2 2 0	29.9130	1.5446	333.00	71.00
1 3 2	32.6066	1.4294	237.30	30.72
1 2 3				
0 0 4	34.9108	1.3459	171.54	
2 2 2	35.1149	1.3391	158.30	
0 3 3	36.7377	1.2879		
1 4 1	36.7377	1.2877		
0 4 2				
2 1 3	37.9161	1.2534	188.10	

TEMPERATURA: 170°C

h k l	θ	d	I_n	I_i
1 1 0	14.4200	3.0930		
1 0 1	14.6844	3.0385		
0 2 0	15.6350	2.8580	1673.40	480.00
0 0 2	16.6268	2.6919	314.00	16.40
1 2 1	28.7425	2.0793	924.30	300.18
1 1 2	22.2963	2.0302	812.00	251.37
0 2 2	23.1989	1.9553	220.00	6.40
2 0 0	24.736	1.8408	534.10	128.00
0 1 3	26.7470	1.7115	345.80	61.00
1 3 0				
2 2 0	29.86.98	1.5466	324.40	66.90
1 3 2	32.5864	1.4302	229.30	28.50
1 2 3				
0 0 4	34.9515	1.3445	167.59	
2 2 2				
0 3 3	36.1994	1.3042	170.16	
1 4 1				
0 4 2				
2 1 3	37.9357	1.2529	187.27	

TEMPERATURA: 167°C

h k l	θ	d	I_n	I_i
1 1 0	14.4350	3.0899		
1 0 1	14.6884	3.0377		
0 2 0	15.6905	2.8481	1657.00	478.00
0 0 2	16.6178	2.6933	317.00	16.20
1 2 1	21.7707	2.0767	928.40	318.17
1 1 2	22.2985	2.0300	821.90	262.24
0 2 2	23.1725	1.9574	228.00	7.00
2 0 0	24.7610	1.8390	553.40	136.12
0 1 3	26.7192	1.7131	359.00	61.68
1 3 0				
2 2 0	29.8908	1.5456	328.60	70.00
1 3 2	32.5974	1.4297	233.50	28.50
1 2 3				
0 0 4	34.9062	1.3460	169.05	
2 2 2	35.0355	1.3417		
0 3 3	36.2044	1.3040	172.20	
1 4 1	36.8895	1.2832	152.24	
0 4 2				
2 1 3	37.9420	1.2527	192.20	

TEMPERATURA: 178°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.3950	3.0983	-	-
1 0 1	14.6669	3.0421	-	-
0 2 0	15.6525	2.8549	1660.00	477.00
0 0 2	16.6468	2.6888	310.40	15.80
1 2 1	21.7353	2.0800	997.60	302.94
1 1 2	22.2919	2.0306	795.70	250.91
0 2 2	23.1687	1.9577	225.30	6.70
2 0 0	24.6830	1.8445	524.30	128.10
0 1 3	26.7466	1.7104	327.30	57.12
1 3 0	-	-	-	-
2 2 0	29.8194	1.5490	319.50	64.00
1 3 2	32.5578	1.4313	228.40	28.50
1 2 3	-	-	-	-
0 0 4	34.9603	1.3442	168.84	-
2 2 2	-	-	-	-
0 3 3	36.2100	1.3039	170.25	-
1 4 1	36.8083	1.2856	152.17	-
0 4 2	-	-	-	-
2 1 3	37.8895	1.2542	187.61	-

TEMPERATURA: 185°C

h k l	θ	d	I_p	I_i
1 1 0	14.3650	3.1045	-	-
1 0 1	14.6544	3.0446	-	-
0 2 0	15.6465	2.8559	1630.00	465.00
0 0 2	16.6588	2.6869	308.80	15.00
1 2 1	21.6925	2.0839	972.30	309.80
1 1 2	22.2810	2.0315	757.80	237.52
0 2 2	23.1685	1.9577	228.60	7.80
2 0 0	24.6470	1.8470	517.70	128.18
0 1 3	26.7922	1.7088	323.60	59.00
1 3 0	-	-	-	-
2 2 0	29.7710	1.5513	310.80	61.92
1 3 2	32.5354	1.4322	225.30	28.16
1 2 3	-	-	-	-
0 0 4	34.9780	1.3436	171.61	-
2 2 2	-	-	-	-
0 3 3	36.1875	1.3046	162.80	-
1 4 1	36.7852	1.2863	150.2	-
0 4 2	-	-	-	-
2 1 3	37.9106	1.2536	178.10	-

TEMPERATURA 190°C

h k l	θ	d	I_p	I_n
1 1 0	14.3575	3.1062		
1 0 1	14.6444	3.0466		
0 2 0	15.6365	2.8577	1600.00	461.00
0 0 2	16.6768	2.6841	304.20	15.00
1 2 1	21.6788	2.0851	939.10	307.90
1 1 2	22.2788	2.0317	739.20	230.45
0 2 2	23.1685	1.9577	226.40	6.00
2 0 0	24.6010	1.8502	509.00	124.00
0 1 3	26.7962	1.7086	321.90	59.00
1 3 0				
2 2 0	29.9388	1.5528	305.40	60.68
1 3 2	32.5180	1.4329	223.60	28.00
1 2 3				
0 0 4	35.0168	1.3423	172.62	
2 2 2				
0 3 3	36.2150	1.3037	165.42	
1 4 1	36.7295	1.2880	155.18	
0 4 2				
2 1 3	37.8670	1.2548	189.44	

Temperatura . 200

hkø	θ	d	I (nico)	I Int.
110	14.3200	3.1142		
101	14.6194	3.0517		
020	15.6265	2.8595	1598.00	457.00
002	16.6888	2.6822	302.80	14.56
022	23.1685	1.9577	228.90	3.00
200	24.5380	1.8547	498.40	119.00
013	26.8275	1.7067	391.60	52,68
130				
220	29.6598	1.5565	295.90	59.20
132	32.5078	1.4333	221.60	28.00
123				
004	35.0593	1.3409	162.61	
222				
033	36.1963	1.3043	164.52	
141	36.5177	1.2944	152.70	
042				
213	37.8438	1.2555	180.43	
112	22.2688	2.0326	586.70	229.34
121	21.6550	2.0873	905.10	302.02

REFERÊNCIAS:

- (01) S. Hoshino e H. Motegi: Jap. J. Appl. Phys. 6
(1967) 708.
- (02) J.F. Nye: "Physical Prop. of Crystal", University Press
Oxford (1972).
- (03) S. Sawada e outros: Phys. Rev. Letters 1 (1958) 320
- (04) I. Shibuya: J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 490
- (05) S. Tanisaki: J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 579
- (06) S. Nomura e outros: J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 917.
- (07) S. Nomura: J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 1352.
- (08) S. Nomura: J. Phys. Soc. Japan 16 (1961) 2440.
- (09) S. Tanisaki: J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 1181
- (10) M. Canut e R. Hosemann: Acta Cryst. 17 (1964) 973.
- (11) Y. Yamada e outros: J. Phys. Soc. Japan 18 (1963) 1954.
- (12) S. Hoshino: J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 140.
- (13) S. Maruyama e S. Sawada: J. Phys. Soc. Japan 20
(1965) 811.
- (14) K. Gesi: J. Phys. Soc. Japan 20 (1965) 1974
- (15) N. Sakiyama e outros: J. Phys. Soc. Japan 20
(1965) 2180.
- (16) Y. Yamada e T Yamada: J. Phys. Soc. Japan 21 (1966)
2167.

- (17) B. Strijk e C.H. MacGillavry: Rec. Trav. Chim. 65
(1946) 127.
- (18) G.E. Ziegler: Phys. Rev. 38 (1931) 1040.
- (19) G.B. Carpenter: Acta Cryst 5 (1952) 132.
- (20) R.J. Elliott: Phys. Rev. 124 (1961) 346.
- (21) J.R. Caumo e outros: J. Cryst. Growth, 33
(1976) 8.
- (22) T.C. Huang e W. Parrish Appl. Phys. Letters 27
(1975) 123.