



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

FRANCISCO WENDEL CIPRIANO DE OLIVEIRA

**ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DEPENDENTE DE TEMPERATURA E
PRESSÃO DE NANOFIOS AgVO_3 E Nb_2O_5**

**FORTALEZA
2024**

FRANCISCO WENDEL CIPRIANO DE OLIVEIRA

ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DEPENDENTE DE TEMPERATURA E
PRESSÃO DE NANOFIOS AgVO_3 E Nb_2O_5

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gomes Souza Filho.

FORTALEZA
2024

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

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

O47e Oliveira, Francisco Wendel Cipriano de.

Estudo de espectroscopia Raman dependente de temperatura e pressão de nanofios AgVO₃ e Nb₂O₅ / Francisco Wendel Cipriano de Oliveira. – 2024.
74 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Antonio Gomes de Sousa Filho.

1. espectroscopia Raman. 2. altas pressões. 3. AgVO₃. 4. Nb₂O₅. 5. dinâmica de fônons.
I. Título.

CDD 530

FRANCISCO WENDEL CIPRIANO DE OLIVEIRA

ESTUDO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN DEPENDENTE DE TEMPERATURA E
PRESSÃO DE NANOFIOS AgVO_3 E Nb_2O_5

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 29/08/2024.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Rafael Silva Alencar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva
Universidade Estadual do Ceará (UECE)

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Prof. Dr. José Alves Lima Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico esta tese aos meus pais, Claudia e Andrade, que sempre me ensinaram o valor do conhecimento e do esforço, à minha filha, Maria Alice, cujo sorriso me inspira todos os dias a ser melhor, e à minha esposa, Jessica, por acreditar em mim em cada passo desta jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pela força interior para superar as dificuldades, pela orientação nas horas incertas e pelo suprimento de todas as minhas necessidades. Meu eterno agradecimento.

Ao meu pai, Francisco Andrade de Oliveira, e à minha mãe, Antônia Claudia Cipriano de Oliveira, sou imensamente grato pelos exemplos de vida e pelos esforços incansáveis em manter nossa família unida e forte. À minha filha, Maria Alice, cujo sorriso me inspira a ser uma pessoa melhor a cada dia, e à minha esposa, Jessica Braga Ferreira de Oliveira, pela felicidade que construímos juntos, pelo carinho e pelo apoio nos momentos mais desafiadores. Agradeço também às minhas irmãs, Larissa Oliveira e Letícia Oliveira, que sempre torceram pela realização deste sonho. Amo todos vocês!

Sou profundamente grato ao meu orientador, professor Dr. Antonio Gomes Souza Filho, cujo direcionamento, paciência e ensinamentos foram essenciais para a criação deste trabalho. Sua dedicação e profissionalismo são exemplos que levo para a vida. Ao professor Dr. Rafael Silva Alencar, expresse minha gratidão pelos conselhos indispensáveis e, acima de tudo, pela amizade e apoio ao longo desta jornada.

Aos professores Dr. Francisco Wellery e Dr. Waldeci Paraguassu, expresse minha gratidão pela colaboração em parte desta tese. Agradeço ao professor Dr. Carlos William de Araujo Paschoal pelos valiosos conselhos ao longo desta jornada. Ao amigo Hugo Aguiar, sou grato pelo companheirismo e suporte inestimável durante todo o trabalho. Aos amigos do doutorado, Thiago, Daniel Rios, Cleiton e Ramon, minha sincera apreciação pela amizade e pelos momentos agradáveis que compartilharam ao longo do percurso acadêmico.

Aos funcionários da oficina mecânica da UFC, pelo apoio na manutenção e desenvolvimento de equipamentos.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e FUNCAP pelo apoio financeiro, fornecido a mim e a todos os estudantes e professores do departamento.

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Física da UFCE e aos professores que compartilharam generosamente seus conhecimentos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Entre os materiais nanoestruturados, os nanofios têm despertado significativo interesse da comunidade científica devido às suas propriedades funcionais versáteis, com potencial para diversas aplicações tecnológicas. Nesta Tese, realizamos uma investigação detalhada de espectroscopia Raman dependente de temperatura e pressão em nanofios de AgVO_3 e Nb_2O_5 . Para os nanofios de $\beta\text{-AgVO}_3$, combinamos cálculos clássicos de dinâmica de rede com espectroscopia Raman para identificar os modos vibracionais e seus respectivos autovetores. Observou-se que esses modos exibem um deslocamento para o azul com o aumento da pressão (0 a 29,4 GPa), refletindo os efeitos da compressão da rede cristalina. Além disso, as medições Raman em função da temperatura, realizadas no intervalo de 10 K a 363 K, revelaram um comportamento linear na maioria dos modos vibracionais, com alguns apresentando um deslocamento anômalo para o azul, atribuído a um leve reordenamento atômico. A integração dos dados experimentais com cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) permitiu estimar o coeficiente de expansão térmica, o módulo volumétrico e os parâmetros de Grüneisen para os nanofios. Os resultados destacam a estabilidade estrutural e a dinâmica vibracional da fase $\beta\text{-AgVO}_3$ sob condições extremas, fornecendo subsídios para a compreensão desse material e para a estimativa de parâmetros físicos relevantes em aplicações que exigem controle sobre as propriedades mecânicas. Para os nanofios de Nb_2O_5 , a investigação foi conduzida por meio de uma abordagem experimental baseada na análise sistemática dos espectros Raman sob diferentes condições de temperatura e pressão. A baixa quantidade de modos observados, em comparação com a literatura, sugere efeitos de confinamento de fônons ou desordem estrutural induzida pela morfologia unidimensional. Com o aumento da pressão, foi observado um alargamento significativo das bandas Raman e uma redução progressiva de suas intensidades, além de inversões nas intensidades relativas de modos associados a unidades NbO_6 , o que pode indicar mudanças sutis na simetria local. Por outro lado, nas variações de temperatura, os espectros revelaram estabilidade estrutural na faixa de 93 K a 300 K, enquanto alterações observadas entre 300 K e 773 K podem ser atribuídas a rearranjos locais ou a uma possível transição de fase. As descobertas apresentadas nesta Tese não apenas ampliam a compreensão sobre a estabilidade estrutural e a dinâmica vibracional de nanofios de AgVO_3 e Nb_2O_5 sob condições extremas, como também fornecem parâmetros físicos fundamentais para aplicações tecnológicas em dispositivos optoeletrônicos e sensores, nos quais o conhecimento da resposta do material a diferentes condições operacionais é crucial para garantir desempenho e confiabilidade.

Palavras-chave: espectroscopia Raman; altas pressões; AgVO_3 ; Nb_2O_5 ; dinâmica de fônons.

ABSTRACT

Among nanostructured materials, nanowires have attracted significant interest from the scientific community due to their versatile functional properties and potential for various technological applications. In this thesis, we conducted a detailed investigation of temperature- and pressure-dependent Raman spectroscopy in AgVO_3 and Nb_2O_5 nanowires. For β - AgVO_3 nanowires, we combined classical lattice dynamics calculations with Raman spectroscopy to identify the vibrational modes and their corresponding eigenvectors. These modes exhibited a blue shift as pressure increased (from 0 to 29.4 GPa), reflecting the effects of crystal lattice compression. Additionally, temperature-dependent Raman measurements, performed in the range of 10 K to 363 K, revealed a linear behavior in most vibrational modes, with some showing an anomalous blue shift, attributed to slight atomic rearrangements. The integration of experimental data with calculations based on Density Functional Theory (DFT) allowed the estimation of the thermal expansion coefficient, bulk modulus, and Grüneisen parameters for the nanowires. The results highlight the structural stability and vibrational dynamics of the β - AgVO_3 phase under extreme conditions, providing insight into this material and enabling the estimation of key physical parameters for applications requiring mechanical property control. For Nb_2O_5 nanowires, the investigation was conducted through an experimental approach based on a systematic analysis of Raman spectra under varying temperature and pressure conditions. The low number of observed modes, compared to the literature, suggests phonon confinement effects or structural disorder induced by the one-dimensional morphology. With increasing pressure, a significant broadening of the Raman bands and a progressive decrease in their intensities were observed, along with inversions in the relative intensities of modes associated with NbO_6 units, possibly indicating subtle changes in local symmetry. In contrast, temperature variations revealed structural stability between 93 K and 300 K, while changes observed from 300 K to 773 K may be attributed to local rearrangements or a possible phase transition. The findings presented in this thesis not only expand the understanding of the structural stability and vibrational dynamics of AgVO_3 and Nb_2O_5 nanowires under extreme conditions but also provide fundamental physical parameters for technological applications in optoelectronic devices and sensors, where knowledge of the material's response to different operating conditions is crucial to ensure performance and reliability.

Keywords: Raman spectroscopy; high pressure; AgVO_3 ; Nb_2O_5 ; phonon dynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da célula unitária da fase β -AgVO ₃	19
Figura 2 – Estruturas cristalinas de Nb ₂ O ₅ . Bolas vermelhas representam átomos de O. (a) Célula unitária da fase T; (b) Célula unitária da fase M; (c) Célula unitária da fase H e (b) Supercélula do modelo TT.	21
Figura 3 – Ilustração esquemática da síntese de nanofios de β -AgVO ₃	23
Figura 4 – Ilustração esquemática do espectrômetro Alpha300 Witec.	25
Figura 5 – Espectrômetro Jobin Yvon T64000.	26
Figura 6 – (a) Diagrama transversal do célula de bigorna de diamante (DAC). (b) DAC usada no Witec.	27
Figura 7 – (a) Fotografia do compartimento da amostra. (b) Deslocamento Raman das linhas R do rubi sob diferentes pressões (0 GPa e 9,1 GPa) com excitação no comprimento de onda de 532 nm.	28
Figura 8 – Difratorômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panaly- tical.	29
Figura 9 – Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 450 FEG-FEI.	30
Figura 10 – (a) Imagem SEM mostrando a morfologia dos nanofios β -AgVO ₃ . (b) Difra- tograma de XRD obtido em temperatura ambiente e pressão ambiente junto com o padrão ICSD nº 82079 para comparação.	32
Figura 11 – Espectro Raman registrado com energia de excitação de 2,33 eV. As linhas coloridas representam os modos vibracionais identificados e discutidos neste estudo.	33
Figura 12 – Autovetores e frequências representativos das vibrações calculadas para os modos A' para β -AgVO ₃	34
Figura 13 – Autovetores e frequências representativos das vibrações calculadas para os modos A'' para β -AgVO ₃	35
Figura 14 – Espectros Raman de nanofios β -AgVO ₃ medidos em diferentes condições de pressão.	36
Figura 15 – Dependência da pressão dos modos de vibração da Fig. 11.	37

Figura 16 –Dependência com a variação de pressão de (a) a diferença de frequência $\omega_{R1}-\omega_{R2}$ e (b) a largura de banda à meia altura (FWHM) da linha R_1 do fragmento de rubi usada no experimento como um medidor de pressão.	38
Figura 17 –Espectros Raman de nanofios de β -AgVO ₃ medidos em diferentes temperaturas.	40
Figura 18 –Dependência dos modos Raman em função da variação de temperatura para nanofios de β -AgVO ₃	41
Figura 19 –(a) Vários espectros Raman registrados para nanofios de Nb ₂ O ₅ em condições ambientais. (b) Desconvolução do espectro Raman de nanofios de Nb ₂ O ₅ . . .	44
Figura 20 –Comparação entre o Nb ₂ O ₅ <i>bulk</i> relatado pela referência [1] e o espectro Raman dos nanofios obtido aqui.	45
Figura 21 –Espectros Raman do Nb ₂ O ₅ medidos em diferentes condições de pressão. (a) Primeiro experimento; (b) Segundo experimento.	46
Figura 22 –Frequências dos modos Raman do Nb ₂ O ₅ em função da pressão.	46
Figura 23 –Espectros Raman do Nb ₂ O ₅ medidos em diferentes temperaturas na faixa de 300 K a 773 K.	48
Figura 24 –Evolução das frequências dos modos Raman do Nb ₂ O ₅ com a temperatura na faixa de 300 K a 773 K.	49
Figura 25 –Espectros Raman do Nb ₂ O ₅ medidos em diferentes temperaturas na faixa de 300 K a 93 K.	50
Figura 26 –Evolução das frequências dos modos Raman do Nb ₂ O ₅ com a temperatura na faixa de 300 K a 93 K.	51
Figura 27 –Representação Gráfica dos Espectros Rayleigh e Raman.	66
Figura 28 –Diagramas de Feynman ilustrando o espalhamento Raman de um fóton para os processos de criação (Stokes) e aniquilação de fônons (anti-Stokes). . . .	67
Figura 29 –Esquema dos espalhamentos Raman (a) não ressonante e (b) ressonante usando diagrama de níveis eletrônicos. As linhas sólidas são estados eletrônicos reais e as linhas tracejadas estados virtuais.	69
Figura 30 –Espectros Raman de nanofios β -AgVO ₃ medidos ao longo do ciclo de pressão completo	71
Figura 31 –Espectros Raman de nanofios β -AgVO ₃ medidos ao longo do ciclo de temperatura completo	72
Figura 32 –Evolução da banda de emissão do rubi em função do aumento da pressão . . .	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Forças interatômicas para diferentes ligações.	31
Tabela 2 – Frequências Raman, coeficientes de pressão e temperatura e parâmetros de Grüneisen de nanofios β -AgVO ₃	39
Tabela 3 – Correlação dos modos Raman observados com os calculados. Os modos vibracionais são listados de acordo com suas respectivas representações irreduzíveis e frequências.	62

LISTA DE SIGLAS

STM	Microscopia de Varredura por Tunelamento
AFM	Microscopia de Força Atômica
CVD	Deposição Química em Fase Vapor
FET	Transistores de Efeito de Campo

LISTA DE SÍMBOLOS

Ni	Níquel
Pt	Platina
Au	Ouro
Si	Silício
InP	Fosforeto de Índio
GaN	Nitreto de Gálio
SiO ₂	Dióxido de Silício
TiO ₂	Dióxido de Titânio
V ₂ O ₅	Pentóxido de Vanádio
Mn	Manganês
Co	Cobalto
Ni	Níquel
Zn	Zinco
TbVO ₄	Metavanadato de Terbio
NdVO ₄	Ortoavanadato de neodímio
Nb ₂ O ₅	Pentóxido de Nióbio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Nanofios de AgVO_3	17
1.2	Nanofios de Nb_2O_5	19
2	METODOLOGIA	23
2.1	Descrição das amostras	23
2.2	Experimentos de espectroscopia Raman	24
2.3	Célula de Pressão	25
2.4	Difração de raios-X	28
2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	29
2.6	Métodos Computacionais	30
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
3.1	Nanofios de AgVO_3	32
3.1.1	<i>Caracterização da amostra</i>	<i>32</i>
3.1.2	<i>Efeito Pressão e Temperatura</i>	<i>35</i>
3.2	Nanofios de Nb_2O_5	43
3.2.1	<i>Caracterização da amostra</i>	<i>43</i>
3.2.2	<i>Efeito Pressão e Temperatura</i>	<i>44</i>
4	CONCLUSÕES	52
	REFERÊNCIAS	54
	APÊNDICE A – CORRELAÇÃO DOS MODOS RAMAN DOS NANO- FIOS DE AgVO_3 OBSERVADOS COM OS CALCULADOS	62
	APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA RAMAN	65
	APÊNDICE C – EXPERIMENTO DE PRESSÃO	71
	APÊNDICE D – EXPERIMENTO DE TEMPERATURA	72
	APÊNDICE E – EVOLUÇÃO DA BANDA DE EMISSÃO DO RUBI	73
	APÊNDICE F – PUBLICAÇÕES	74

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia representa um exemplo notável de tecnologia emergente, se destacando pela síntese e engenharia de nanomateriais com potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias aplicadas a produtos e processos cujos desempenhos podem ser substancialmente aprimorados em relação as tecnologias correntes. Esta área de conhecimento envolve, principalmente, o processamento, separação, síntese e consolidação de materiais em nível atômico ou molecular. Antes da década de 1980, a nanotecnologia era predominantemente um campo teórico, restrito a discussões acadêmicas e especulações sobre suas possíveis aplicações futuras. No entanto, nas últimas quatro décadas, avanços nas técnicas científicas, como a microscopia de varredura por tunelamento (STM), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica, transformaram essas teorias em realidade prática, impulsionando a nanotecnologia para o centro das inovações científicas e industriais.

Nos últimos anos, a comunidade científica tem dedicado grande atenção à síntese e aplicação de materiais nanoestruturados unidimensionais, como nanofios e nanotubos. Os avanços nesta área específica mostraram que as limitações dos materiais na forma *bulk* podem ser superadas pela redução do tamanho, uma vez que os nanomateriais apresentam propriedades únicas, como alta razão superfície-volume, maior resistência mecânica, condutividade elétrica aprimorada, propriedades ópticas singulares e maior reatividade química. Estas características tornam os nanomateriais extremamente úteis em uma ampla gama de aplicações, no campo de eletrônica, odontologia, energia e meio ambiente. Por exemplo, na odontologia, os nanomateriais são utilizados para monitorar e prevenir doenças bucais [2]. Na área de energia, eles são essenciais no desenvolvimento de baterias de alta eficiência [3] e em células solares [4]. No meio ambiente, eles desempenham um papel importante, ajudando a degradar poluentes e melhorar a qualidade da água e do ar [5]. Apesar dos avanços já realizados, ainda há um grande espaço para o desenvolvimento contínuo da nanotecnologia.

As excepcionais propriedades dos nanomateriais podem ser atribuídas às alterações na densidade de estados eletrônicos do sistema devido ao confinamento quântico. No modelo de elétron livre, as energias dos estados eletrônicos e o espaçamento entre os níveis de energia variam em função de $1/L^2$, sendo L a dimensão característica em determinada direção. No entanto, nas dimensões em nanoescala, as propriedades eletrônicas são afetadas drasticamente e os elétrons confinados nessa escala de comprimento tendem a seguir o modelo da "partícula em uma caixa" (poço potencial infinito). No caso dos materiais unidimensionais a densidade de estados eletrônicos têm propriedades moleculares (singularidades) ao longo do diâmetro e de sólido ao longo do comprimento.

Entre os nanomateriais unidimensionais, os nanofios têm se destacado devido às suas propriedades que possibilitam uma gama de aplicações. Os nanofios são estruturas que se estendem predominantemente em uma direção (direção longitudinal), enquanto são extrema-

mente limitadas nas outras duas direções, apresentando diâmetros na escala nanométrica e comprimentos que podem atingir vários micrômetros. Isso resulta em uma relação comprimento-diâmetro bem alta. A estrutura de energia dos estados eletrônicos dos nanofios é contínua ao longo do eixo longitudinal e discreta ao longo da seção transversal. Assim, conforme o diâmetro varia, o espaçamento entre os níveis de energia também varia. Portanto, tanto o material quanto a relação comprimento-diâmetro dos nanofios são fatores críticos que influenciam suas propriedades físicas.

A síntese de nanofios pode ser realizada por várias técnicas, incluindo deposição química em fase vapor (CVD) [6], processo hidrotérmico [7] e métodos sol-gel [8]. Cada uma dessas técnicas permite o controle sobre as dimensões e propriedades dos nanofios, o que é crucial para otimizar seu desempenho em aplicações específicas. No entanto, a síntese reprodutível de nanofios continua sendo um grande desafio. As variáveis envolvidas no processo de síntese, como temperatura, pressão e concentração de reagentes, podem influenciar fortemente as propriedades finais dos nanofios. Consequentemente, um controle rigoroso e um entendimento profundo dos mecanismos de crescimento são fundamentais para obtenção em larga escala de nanofios que possam ser utilizados em aplicações comerciais, onde é essencial desenvolver métodos de síntese simples, rápidos e de baixo custo.

Até o momento, uma variedade de diferentes tipos de nanofios foram desenvolvidos, incluindo tipos metálicos (como, Ni, Pt, Au ou várias ligas de base metálica), semicondutores (como, Si, InP e GaN) e isolantes (como, SiO₂ e TiO₂). Muitos nanofios semicondutores foram sintetizados com propriedades eletrônicas excepcionais, que em vários casos superam aquelas dos materiais *bulk* monocristalinos. Além disso, nanofios semicondutores e de super-rede podem ser utilizados para fabricar dispositivos eletrônicos básicos, como diodos de junção, transistores, transistores de efeito de campo (FET) e portas lógicas. Nanofios metálicos podem ser empregados em sistemas de resfriamento termoelétrico [9].

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e uma ferramenta poderosa amplamente utilizada para estudar nanofios em vários contextos. Esta técnica fornece informações químicas detalhadas ao medir os modos vibracionais das moléculas do material, que estão relacionados à conformação molecular, estrutura, interação intermolecular e ligação química. A eficácia da espectroscopia Raman depende da alteração na polarizabilidade da molécula durante um modo de vibração específico, um princípio que se aplica igualmente a sólidos. Essa capacidade de detectar mudanças vibracionais faz da espectroscopia Raman uma técnica valiosa para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanofios.

Souza Filho *et al.* [10] relataram os espectros Raman dos nanotubos de vanadato (VONTs) e mostraram que baixas densidades de potência do LASER promovem a decomposição dos VONTs. Isso leva ao colapso da estrutura tubular e à conversão do óxido V₂O₅. Portanto, experimentos Raman em sistemas baseados em VONTs devem ser realizados com densidades de potência de LASER extremamente baixas. Recentemente, Penã *et al.* [11] relataram os primeiros espectros Raman para vanadatos com fórmula química MV₂O₆ (M = Mn, Co, Ni, Zn),

que cristalizam em uma estrutura do tipo columbita (grupo espacial $Pbcn$). A estrutura do tipo columbita, bastante incomum para os compostos MV_2O_6 , foi obtida como uma única fase estrutural para todos esses compostos por meio de síntese em condições extremas de alta pressão e temperatura.

Estudos recentes têm explorado o comportamento dos vanadatos em condições extremas de pressão e temperatura. Errandonea *et al.* [12] utilizaram espectroscopia Raman e cálculos *ab initio* para investigar o comportamento em altas pressões do $TbVO_4$ até 36,6 GPa. A primeira transição, irreversível, da estrutura de zircão para a scheelita, ocorre além de 6,7 GPa. Além disso, duas transformações reversíveis ocorrem em 26,7 e 34,4 GPa, com a última podendo ter uma estrutura ortorrômbica. Panchal *et al.* [13] investigaram a dinâmica da rede e as transições de fase do $NdVO_4$ sob condições de alta pressão utilizando uma combinação de espectroscopia Raman e cálculos *ab initio*. O estudo destaca as características estruturais do $NdVO_4$, que cristaliza em uma estrutura tetragonal de zircão, e explora suas transições de fase sob alta pressão, particularmente a transição de zircão para monazita observada em torno de 6,5 GPa, seguida por uma potencial transição de fase pós-monazita acima de 12,4 GPa. Os resultados experimentais revelam mudanças significativas nas propriedades vibracionais, com 11 modos Raman-ativos identificados em condições ambientes e o surgimento de novos modos durante a transição para a fase monazítica. Eles também discutem os modos vibracionais calculados e seus coeficientes de pressão, fornecendo informações sobre a compressibilidade e estabilidade das diferentes fases.

Seguindo essa linha de investigação, estudos sobre o Nb_2O_5 também exploraram as transformações estruturais sob alta pressão, devido ao seu polimorfismo complexo e suas aplicações tecnológicas. Esse composto exibe um polimorfismo rico, com várias formas metaestáveis que se transformam sob condições específicas de temperatura e pressão. Essas transformações estruturais afetam diretamente as propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas do material, sendo fundamentais para diversas aplicações tecnológicas. Assim, compreender os mecanismos dessas transições estruturais é essencial para otimizar suas aplicações em dispositivos avançados. Guan *et al.* [1] realizaram um estudo detalhado sobre as transições de fase induzidas por pressão. Eles observaram que a fase monoclinica inicial se transforma em uma fase ortorrômbica a aproximadamente 9 GPa, seguida por amorfização acima de 21,4 GPa. Essa amorfização está ligada a interrupções na ordem de longo alcance dos octaedros de NbO_6 e das bipirâmides de NbO_7 , enquanto as estruturas locais permanecem intactas. Além disso, a transmitância óptica do Nb_2O_5 aumenta significativamente acima de 22,2 GPa, sugerindo que a forma amorfa retém alta clareza óptica, que é recuperável após a liberação de pressão.

Essas descobertas ressaltam a importância dos polimorfos metaestáveis, destacando como as transformações induzidas por temperatura e pressão podem conferir características estruturais e eletrônicas únicas. Neste contexto, este trabalho de Tese investiga as propriedades vibracionais dos nanofios de β - $AgVO_3$ e Nb_2O_5 em função de variações de pressão e temperatura. Para o β - $AgVO_3$, a combinação de medições Raman e cálculos DFT permitiu determinar

o coeficiente de expansão térmica, o módulo de volume e os parâmetros de modo Grüneisen, que estão diretamente relacionados às propriedades termodinâmicas, como o calor específico e a expansão térmica do material. Nosso estudo revelou que a fase β -AgVO₃ é estável (ausência de transição de fase) em todas as condições de pressão e temperatura exploradas, evidenciando seu potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e sensores.

1.1 Nanofios de AgVO₃

Em particular, vanadatos de prata nanoestruturados, como AgVO₃, têm atraído o interesse da comunidade científica devido às suas versáteis propriedades funcionais, que são úteis em diversas aplicações tecnológicas [14][15]. A hibridização das bandas de valência dos orbitais vanádio (3d), oxigênio (2p) e prata (4d) resulta em um band gap de 2,3 eV, tornando esses materiais adequados para aplicações fotocatalíticas [27]. Além disso, os vanadatos de prata têm potencial como agentes antibacterianos [17], sensores de gás e componentes em dispositivos nanoeletrônicos [18]. Da mesma forma, as propriedades iônicas dos vanadatos, especialmente quando cristalizam em estruturas em camadas, os tornam ideais para uso como eletrodos catódicos em baterias de lítio [19].

Entre os materiais à base de óxido de prata-vanádio, AgVO₃ é o composto mais comum no estado sólido. Suas propriedades são altamente dependentes da morfologia, tamanho, estrutura cristalina e características da superfície do material, que podem variar com diferentes métodos de síntese [20–22]. Este composto pode cristalizar em quatro estruturas distintas (α , β , δ e γ), sendo α -AgVO₃ e β -AgVO₃ as fases mais estáveis. Essas fases geralmente exibem morfologias unidimensionais, como nanofios, nanobastões ou nanotubos [23].

Xu *et al.* [15] relataram uma nova estratégia para preparar de nanofios de β -AgVO₃ pelo método hidrotérmico. A síntese produz nanofios com diâmetro de cerca de 200–700 nm e comprimento de até 300 μ m e estrutura na fase monoclínica. Verifica-se que os nanofios β -AgVO₃ possuem excelente atividade de degradação catalítica devido à sua efetiva absorção de luz visível e boa cristalização. Chen *et al.* [24] apresentam uma rota fácil para a preparação de nanoestruturas α -AgVO₃ metaestável puro e altamente cristalino através da utilização de três tipos de proteínas como intudoras, que tiveram efeitos substanciais na nucleação e no crescimento de α -AgVO₃. Recentemente, a influência das condições de síntese na formação dos polimorfos α e β do AgVO₃ foi relatada por Pudukudy e colaboradores. [25]. O AgVO₃ na fase α metaestável foi preparado pelo método de precipitação e foi irreversivelmente convertido em β -AgVO₃ termodinamicamente estável com alta cristalinidade e pureza de fase por um método hidrotérmico a 120 °C.

Além dos polimorfos α , β , δ e γ , várias nanoestruturas de AgVO₃ decorados com nanopartículas de metais nobres, como Au e Ag, têm sido relatadas pela sua eficácia na degradação fotocatalítica de poluentes aquáticos. Estas nanopartículas de metais nobres possuem um alto coeficiente de absorção em uma ampla faixa do espectro visível, devido à sua forte ressonância plasmônica de superfície (SPR) [26]. Yi *et al.* [27] sintetizaram nanobastões

de Ag/AgVO₃ pelo método hidrotérmico de uma etapa com piridina. Comparados com o AgVO₃ puro, os nanobastões Ag/AgVO₃ apresentaram atividade fotocatalítica e estabilidade muito maiores. As nanoestruturas de AgVO₃ sintetizadas por método hidrotérmico e decoradas com nanopartículas de Ag (com tamanho entre 5 e 10 nm) uniformemente distribuídas na superfície também foram utilizadas como substratos para aplicações no espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) [28][14].

Fleury e Kohlmuller relataram resultados de difração de raios-X (DRX) para o AgVO₃, demonstrando que este composto pode existir em três fases cristalinas distintas, dependendo da temperatura de síntese. A fase β se transforma na fase γ a 420°C, mas pode persistir como uma fase metaestável até atingir 480°C, sua temperatura de fusão. No entanto, não foram realizadas análises estruturais detalhadas para caracterizar completamente essas fases [29]. Por outro lado, a fase δ foi sintetizada por Kittaka *et al.* [30] mediante a reação entre pentóxido de vanádio hidratado (V₂O₅ · *n*H₂O) e nitrato de prata (AgNO₃), empregando elevadas temperaturas ao longo do processo de síntese.

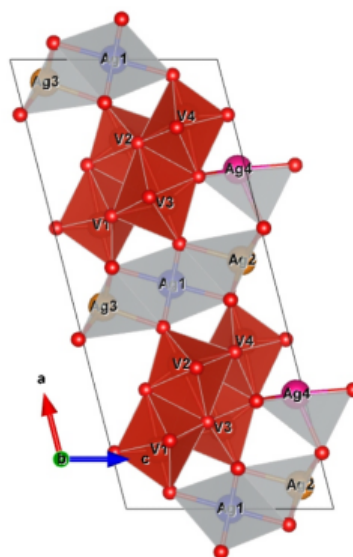
Oliveira *et al.* [31] discutiram a síntese bem-sucedida do α -AgVO₃ e sua transformação em β -AgVO₃ por meio da variação da temperatura, que afeta significativamente suas propriedades estruturais e eletrônicas, conforme evidenciado por medidas de fotoluminescência (PL). Os resultados indicaram que a temperatura de síntese influencia a fase obtida, sendo a fase α predominante em temperaturas mais baixas e a fase β formando-se em temperaturas mais altas, conforme confirmado por análise de DRX. O estudo também discutiu os mecanismos por trás da transformação de fase, destacando o papel crucial da desordem estrutural, especialmente dos clusters [VO₄] e [AgO_{*x*}] (onde *x* = 5, 6 e 7), que determinam as características estruturais de ambos os polimorfos e cujas disposições são sensíveis às mudanças de temperatura. Além disso, foi relatado como a temperatura afeta os ambientes de coordenação dos cátions Ag e V.

Apesar das inúmeras investigações sobre a síntese e aplicações de AgVO₃, estudos que exploram a dependência de pressão e temperatura dos modos de fônons ativos em Raman deste composto são limitados, especialmente para β -AgVO₃, e presentes apenas para outros tipos de vanadatos. Recentemente, o comportamento das fases cristalinas do AgVO₃ sob altas pressões foi investigado usando cálculos DFT [32]. Segundo os autores, são esperadas transições de fase estrutural induzidas por pressão entre estruturas monoclinicas (β , Cc, α), ortorrômbricas (Amm2) e cúbicas. A sequência e a pressão na qual essas transições ocorrem dependem do funcional utilizado nos cálculos de primeiros princípios, destacando assim os desafios computacionais na descrição deste material e enfatizando a necessidade de futuras investigações experimentais e teóricas.

A fase β -AgVO₃ que é a mais estável, possui uma estrutura monoclinica pertencente ao grupo espacial Cm, com 57 modos Raman-ativos distribuídos nas representações irredutíveis como 38A' + 19A". A estrutura Cm-AgVO₃ tem quatro tipos distintos de octaédros [VO₆] distorcidos que compartilham arestas ao longo do eixo *b*. Além disso, octaédros [Ag₁O₆] e tetraédros [Ag₄O₄] compartilham faces ou vértices com pirâmides quadradas [Ag₂O₅] e

[Ag₃O₅], formando assim cadeias paralelas ao eixo *b*. Todos os poliedros mencionados acima compartilham vértices ou arestas com seus poliedros vizinhos (veja Figura 1). Já o α -AgVO₃ transforma-se irreversivelmente em β -AgVO₃ a 200 °C e pertence a uma estrutura monoclinica C2/c com 30 modos Raman-ativos esperados assim distribuídos (14A_g + 16B_g) [17]. A fase β exibe uma estrutura cristalina mais compacta, resultando em maior densidade em comparação com a fase α . O AgVO₃ também pode cristalizar em fases metaestáveis como δ -AgVO₃ e γ -AgVO₃, sintetizados sob condições de alta pressão e alta temperatura, tipicamente passando por transições de fase parciais após descompressão [29, 30]. Observa-se que a maioria dos estudos sobre AgVO₃ concentra-se nas fases α e β , deixando as fases δ e γ relativamente inexploradas. A falta de caracterização precisa dessas fases, aliada aos desafios relacionados à síntese, pode explicar essa escassez desses estudos nas fases metaestáveis. A exploração de materiais polimórficos AgVO₃ é particularmente intrigante devido às suas propriedades versáteis decorrentes de várias transições de fase.

Figura 1: Ilustração da célula unitária da fase β -AgVO₃.



Fonte: Elaborado pelo autor

1.2 Nanofios de Nb₂O₅

O pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) é um semicondutor de óxido de metal de transição do tipo n, com uma band-gap de 3,4 eV, relativamente baixa em comparação com outros óxidos [33]. Este material tem sido amplamente investigado para aplicações em processos fotodependentes, onde demonstra um bom desempenho. Essas aplicações incluem células solares sensibilizadas por corante [34], produção fotocatalítica de hidrogênio [35], remoção de antibióticos [36], inibição de bactérias [37] e degradação de corantes [38]. Além disso, estudos apontam que o Nb₂O₅ possui potencial como material alternativo para ânodo de baterias de lítio [39]. O interesse crescente no estudo do Nb₂O₅ se deve à sua excelente estabilidade térmica, não

toxicidade, estabilidade em meio aquoso, acidez superficial e propriedades redox. Essas características, que estão intrinsecamente relacionadas à sua estrutura cristalina, reforçam o Nb₂O₅ como um material promissor para diversas aplicações tecnológicas e ambientais [40].

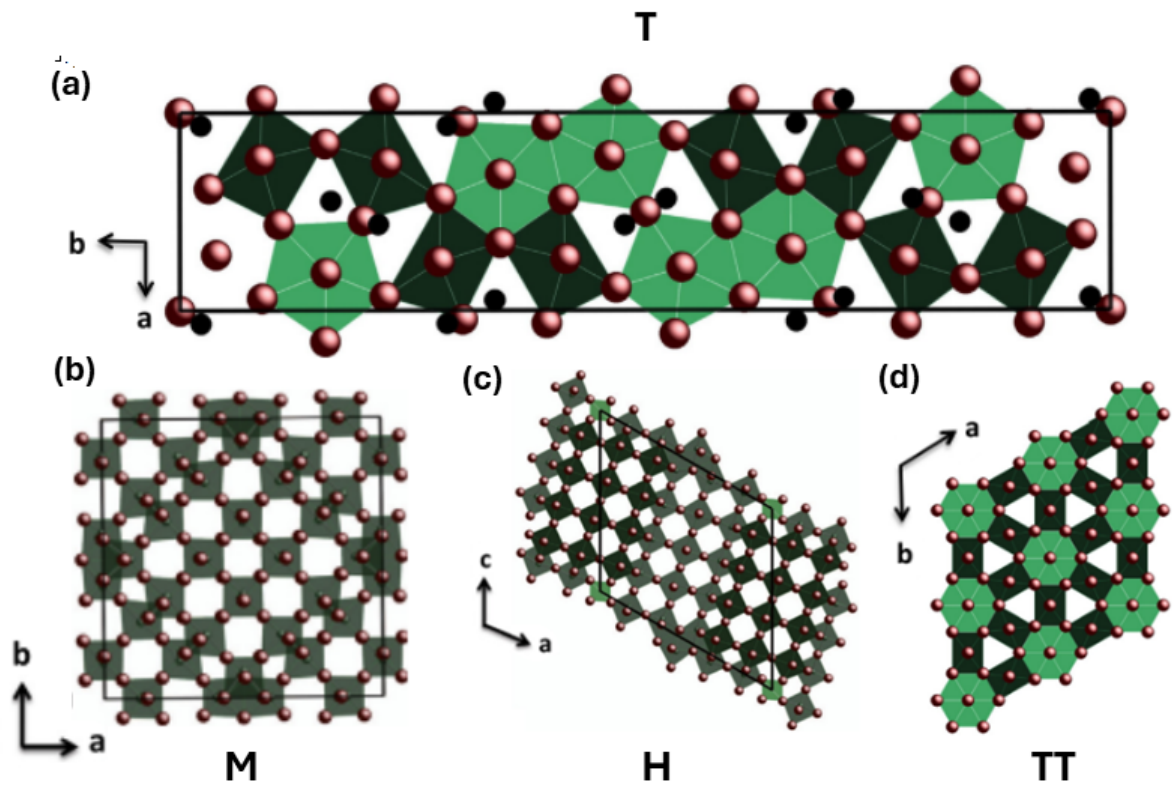
Estudos recentes têm enfatizado os avanços nos métodos de síntese e nas características estruturais dos nanofios de Nb₂O₅, oferecendo novas perspectivas sobre sua funcionalidade. Jin *et al.* [41] sintetizaram nanofios de T-Nb₂O₅ por meio de um processo de múltiplas etapas, que incluiu agitação, autoclavagem e recozimento, com o objetivo de aprimorar o desempenho das baterias SICs e Li-S, evidenciando seu potencial para alcançar altas densidades de energia e potência. Os dispositivos SIC flexíveis exibiram excelente estabilidade mecânicas, mantendo o desempenho sob diversas condições de flexão e foram integrados com sucesso a um sistema de sensor vestível autoalimentado, destacando-se como promissores para aplicações em eletrônica vestível e monitoramento fisiológico.

Zhang *et al.* [42] relataram a síntese de nanofios de Nb₂O₅ através de um método hidrotérmico utilizando polietilenimina (PEI) como um molde suave, com destaque para o impacto das variações de pH na morfologia e nas propriedades catalíticas dos nanomateriais resultantes. Eles observaram que o pH do sistema de reação influenciou significativamente a morfologia dos nanofios, enquanto a acidez e a área de superfície desempenharam papéis cruciais no desempenho catalítico. A caracterização dos nanofios indicou que a morfologia foi preservada após a calcinação, enquanto a cristalinidade aumentou e a área de superfície específica diminuiu. Em outro estudo foi visto que diferentes fases de Nb₂O₅ são mais fotoativas do que outras. No entanto, apesar dos esforços da comunidade científica, ainda não está claro qual fase cristalina pode ter melhor desempenho.

O Nb₂O₅ possui um polimorfismo característico, bastante investigado na literatura, que depende dos métodos de síntese e condições de temperatura e pressão ao qual este composto está sujeito. Os principais polimorfos relatados na literatura para Nb₂O₅ são pseudo-hexagonal (TT), ortorrômbica (T), tetragonal (M) e monoclinica (H). Todas essas estruturas são apresentadas na Figura 2. Brauer foi o primeiro a identificar as fases T, M e H em 1941, enquanto Frevel e Rinn posteriormente publicaram um trabalho apresentando padrões para pentóxido de nióbio, usando difração de pó de raios X, propondo uma fase TT com constantes de rede $a = 3,607 \text{ \AA}$ e $c = 3,925 \text{ \AA}$, e sua conversão em T a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [43]. Em condições ambientes, a fase monoclinica H-Nb₂O₅, pertencente ao grupo espacial P2/m, é a estrutura mais estável termodinamicamente, enquanto a fase pseudo-hexagonal é, particularmente, a menos estável [44].

Estruturalmente, todos os cristais de pentóxido de nióbio são compostos por octaedros distorcidos, com o grau de distorção dependendo de como esses octaedros estão conectados, seja por vértices e/ou arestas. No entanto, na fase T uma fração dos átomos de Nb apresenta coordenação sétupla (NbO₇). Já na fase TT, além da coordenação sétupla, alguns átomos de Nb exibem coordenação óctupla (NbO₈). Kikuchi *et al.* [46] estudaram a transição de fase de Nb₂O₅, submetidos a pressões de até 54 GPa, utilizando um método de pistola. Os materiais foram recuperados e analisados por difração de raios X em pó e microscopia eletrônica de alta

Figura 2: Estruturas cristalinas de Nb_2O_5 . Bolas vermelhas representam átomos de O. (a) Célula unitária da fase T; (b) Célula unitária da fase M; (c) Célula unitária da fase H e (d) Supercélula do modelo TT.



Fonte: Adaptado de [45]

resolução. Na faixa de pressão entre 20 e 40 GPa, verificou-se a transformação de H-Nb₂O₅ para T-Nb₂O₅.

Em um artigo recente, Weck e Moore [47], investigaram as equações de estado para os polimorfos H-, L-, e T-Nb₂O₅ utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) e simulações de dinâmica molecular *ab initio*. Os resultados mostraram que o polimorfo H-Nb₂O₅ faz a transição para a fase L em aproximadamente 6,2 GPa, um resultado que está em boa concordância com o valor experimental que é de aproximadamente 5,9 GPa, e é energeticamente mais favorável do que a transição de H- para T-Nb₂O₅. Além disso, a amorfização induzida por pressão do L-Nb₂O₅ foi prevista na faixa de 18 a 25 GPa, o que coincide com dados experimentais que relatam amorfização acima de 21,4 GPa. Para o T-Nb₂O₅, os resultados indicam amorfização induzida por pressão entre 16 e 26 GPa, o que reflete as observações experimentais de amorfização acima de 19,2 GPa.

A temperatura de síntese também influencia significativamente as estruturas de fase do Nb₂O₅, afetando sua cristalinidade e propriedades ópticas. Filmes finos de Nb₂O₅ exibem uma estrutura amorfa em temperaturas de até 350 °C, fazendo a transição para uma fase cristalina a 400 °C, conforme confirmado por análises de difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) [48]. Soares *et al.* [49], prepararam Nb₂O₅ pela técnica de zona flutuante a laser (LFZ) e por reação de estado sólido para estudar algumas de suas propriedades físicas em função das condições de síntese. Fibras monocristalinas foram obtidas por LFZ, enquanto uma transição de fase estrutural ortorrômbica para monoclínica foi observada em amostras sinterizadas em temperaturas maiores que 800 °C. Raba *et al.* [33], sintetizaram pós de Nb₂O₅ por duas rotas de síntese diferentes, Sol-Gel e precursores poliméricos (*Pechini*). Os autores encontram a formação de TNb₂O₅ ortorrômbico após calcinação a 750 °C que foi confirmada através modos vibracionais Raman.

As transformações estruturais induzidas por pressão e temperatura em Nb₂O₅ revelam mudanças de fase significativas e amorfização, implicando diretamente em suas propriedades ópticas e em suas potenciais aplicações tecnológicas. A coordenação sêtupla observada em certas fases e a propensão à amorfização destacam uma complexidade estrutural que pode ser investigada de forma detalhada por meio da espectroscopia Raman, que é particularmente sensível a variações na estrutura cristalina.

2 METODOLOGIA

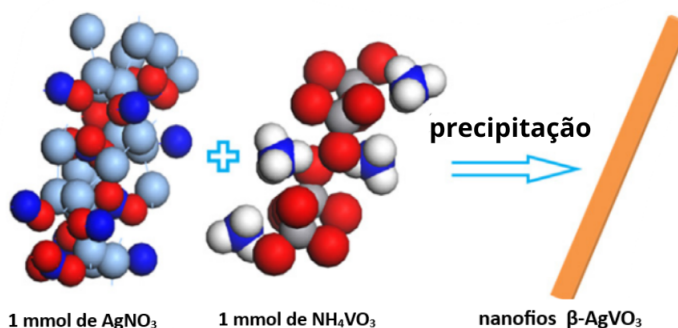
Neste capítulo, são descritos os procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Primeiramente, detalha-se o processo de síntese das amostras, seguido pela descrição dos equipamentos utilizados para as medições de espectroscopia Raman dependente de pressão e temperatura. Em seguida, apresenta-se a célula de pressão utilizada para a realização de medições sob altas pressões, assim como os procedimentos para as medidas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Finalmente, descreve-se brevemente o procedimento adotado para os cálculos computacionais.

2.1 Descrição das amostras

As amostras utilizadas neste estudo consistem em nanofios de β -AgVO₃ e Nb₂O₅. Os nanofios de β -AgVO₃ foram preparados no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) da Universidade Estadual de Campinas, conforme descrito por Menezes et al. [23]. A síntese foi realizada por meio de uma reação de precipitação envolvendo nitrato de prata (AgNO₃, fornecido pela Neon, pureza 99,8%) e metavanadato de amônio (NH₄VO₃, fornecido pela Neon, pureza 99%).

Para a síntese, 1 mmol de AgNO₃ e 1 mmol de NH₄VO₃ foram dissolvidos separadamente em 35 mL de água destilada a 60 °C, sendo ambas as soluções agitadas magneticamente por 20 minutos. Em seguida, a solução de NH₄VO₃ foi adicionada à solução de AgNO₃, resultando na precipitação de β -AgVO₃. O precipitado foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada, antes de ser seco em uma estufa convencional a 60°C. O processo de síntese da amostra é ilustrado na figura 3.

Figura 3: Ilustração esquemática da síntese de nanofios de β -AgVO₃.



Fonte: Adaptado de [20].

Por sua vez, os nanofios de Nb₂O₅ foram preparados no grupo do Professor Luciano Montoro, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. A

síntese foi realizada a partir do precursor oxalato de niobato de amônio, com fórmula química $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, disponibilizado pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração). Este precursor apresenta elevada solubilidade em meio aquoso, o que favorece a obtenção de óxidos de nióbio de alta pureza. Por meio de um controle preciso de parâmetros como composição, temperatura e tempo de reação, foi possível obter nanofios de Nb_2O_5 com excelente relação comprimento/largura, característica fundamental para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e catalíticos.

2.2 Experimentos de espectroscopia Raman

Os experimentos de espectroscopia Raman dependente de pressão foram conduzidos utilizando um sistema WITec alpha300, que combina um espectrômetro Raman altamente eficiente com um microscópio óptico confocal de alta resolução. Essa combinação permite não apenas obter o espectro Raman da amostra, mas também integrar essas informações químicas com uma resolução lateral submicrométrica.

Os experimentos foram realizados utilizando uma energia de excitação de 2,33 eV. A potência do LASER foi mantida em $137 \mu\text{W}$, medida na saída da lente objetiva de 20x (NA = 0,35), para evitar efeitos de aquecimento e degradação da amostra. Para o Nb_2O_5 , embora a mesma lente tenha sido utilizada, a excitação foi realizada com laser de 1,93 eV, a potência do feixe na amostra, entretanto, não foi medida com precisão.

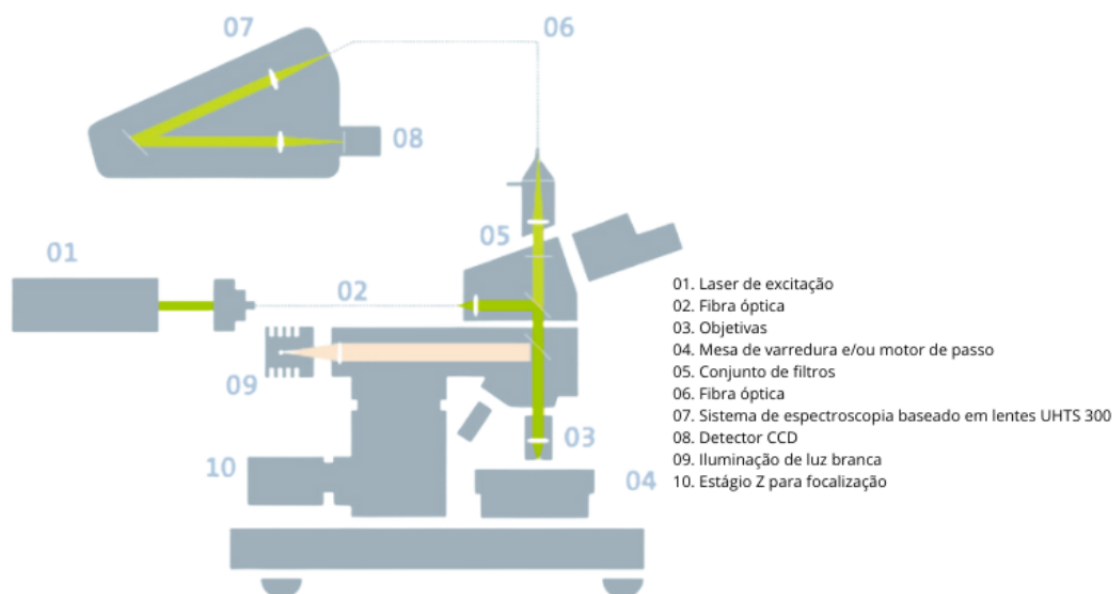
O sinal Raman foi coletado usando uma grade com 1800 ranhuras/mm, fornecendo uma resolução espectral de aproximadamente $\sim \pm 1,0 \text{ cm}^{-1}$. Para ambas as amostras, os espectros foram coletados com um tempo de acumulação de 120 segundos por espectro, sendo repetidos três vezes com o intuito de melhorar a qualidade do sinal em relação ao ruído. A Figura 4 mostra ilustração do espectrômetro utilizado nos experimentos de espectroscopia Raman em altas pressões.

Os experimentos de espectroscopia Raman em função da variação de temperatura foram realizados utilizando um espectrômetro Jobin Yvon T64000 (ver Figura 5). Esse espectrômetro foi escolhido por sua capacidade de alta resolução e sensibilidade, características essenciais para a análise precisa das amostras sob diferentes condições térmicas, especialmente para as medidas em baixos números de onda.

Em ambos os casos, $\beta\text{-AgVO}_3$ e Nb_2O_5 , a excitação Raman, foi utilizado um LASER de hélio-neônio (He-Ne), que fornece uma energia de excitação de 1,96 eV. O feixe do laser foi focado na amostra por meio de uma lente objetiva com ampliação de 20x e uma abertura numérica (NA) de 0,25, garantindo uma alta concentração de energia sobre a área de interesse. A dispersão do sinal Raman espalhado foi realizada utilizando uma grade de difração com 1800 ranhuras por milímetro, o que permite uma separação eficiente dos comprimentos de onda e uma análise detalhada dos picos Raman.

Para as amostras de $\beta\text{-AgVO}_3$, a potência do LASER foi cuidadosamente controlada e mantida em $340 \mu\text{W}$ na saída da lente, a fim de evitar superaquecimento ou danos à

Figura 4: Ilustração esquemática do espectrômetro Alpha300 Witec.



Fonte: Folheto de divulgação Witec

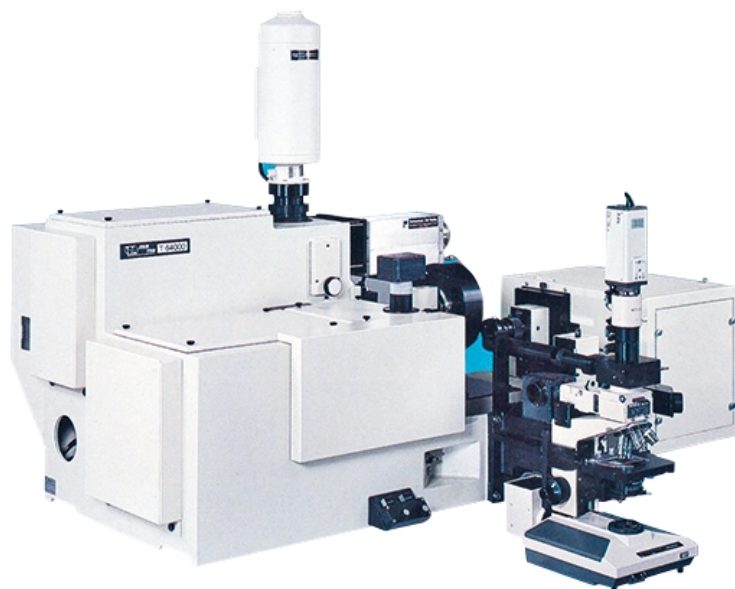
estrutura durante a variação de temperatura, assegurando a integridade das medições. Já para o Nb_2O_5 , foi utilizada uma potência de 20 mW, considerando a estabilidade térmica da amostra e as particularidades da sua resposta óptica, sem evidência de danos ou degradação ao longo do experimento.

Para os experimentos em altas temperaturas foi utilizado um estágio térmico Linkam CCR1000. Este dispositivo foi purgado com gás nitrogênio à pressão ambiente, o que não só estabiliza a temperatura, mas também protege a amostra de oxidação e outras reações químicas indesejadas. Já para as medições em baixas temperaturas, foi usado um criostato de circuito fechado de hélio, modelo Janis CCS-350s. Este criostato opera em condições de vácuo, proporcionando um ambiente controlado e eficiente para o resfriamento da amostra até as temperaturas utilizadas nesse trabalho.

2.3 Célula de Pressão

As condições de altas pressões foram geradas usando uma célula de bigorna de diamante (DAC) acionada por membrana. Esse tipo de aparato permite que cientistas explorem propriedades de materiais sob condições extremas. A invenção da DAC ocorreu na Seção de Constituição e Microestrutura (então chefiada por H. F. McMurdie) da Divisão de Produtos Minerais (Irl C. Schoonover, Chefe) no final da década de 1950, nos laboratórios NBS em Washington [50]. Sua capacidade de gerar altas pressões e temperaturas as tornam inestimáveis para vários campos científicos, incluindo ciência de materiais, física da matéria condensada, química e geologia. A capacidade das DACs em gerar pressões e temperaturas elevadas possibilita a investigação de transições de fase e o comportamento dos materiais em condições extremas, fornecendo *insights* fundamentais sobre suas propriedades físico-químicas. Técnicas

Figura 5: Espectrômetro Jobin Yvon T64000.



Fonte: Folheto de divulgação

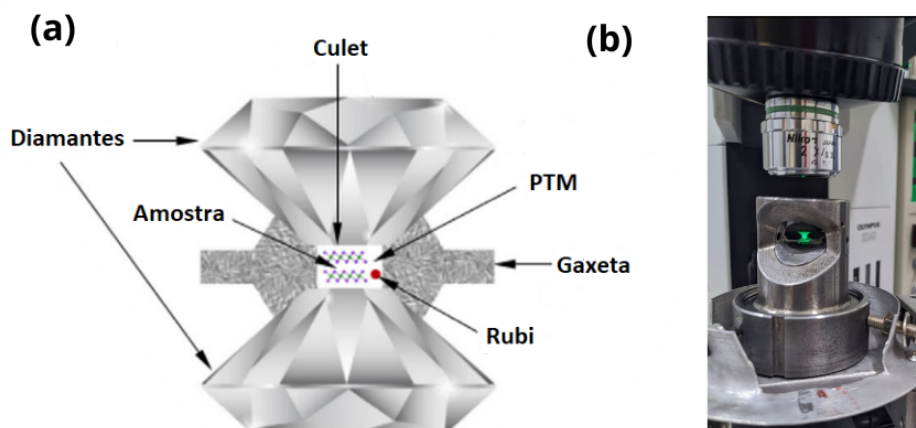
de medição *in situ*, como raios X e espalhamento Raman, são frequentemente empregadas em conjunto com DACs. Essas técnicas permitem a observação em tempo real das mudanças estruturais e dinâmicas da amostra à medida que ela sofre compressão e/ou aquecimento. Essa capacidade é essencial para entender a resposta do material a condições de alta pressão e alta temperatura. [51].

Para complementar a aplicação de altas pressões, as DACs frequentemente incorporam sistemas de aquecimento a LASER, permitindo a obtenção de altas temperaturas. A integração de células de bigorna de diamante aquecidas a LASER (LH-DAC) amplia a gama de condições que podem ser exploradas, facilitando a análise das mudanças de fase e do comportamento dos materiais em simultâneo com altas pressões e temperaturas.

Uma célula de pressão de diamante anvil (DAC) opera utilizando dois diamantes opostos, um fixo e outro móvel, com diâmetros que variam entre $200\mu\text{m}$ e $700\mu\text{m}$, para comprimir uma pequena amostra de material. O diamante móvel é deslocado pela pressão do gás de argônio, que é aplicado a uma membrana inflável. A pressão sobre a membrana, por sua vez, empurra um pistão móvel, que desloca o diamante. Os diamantes são escolhidos por sua alta dureza e transparência óptica, características que permitem que ele mantenha uma estrutura cristalina estável mediante a aplicação de pressão sem colapso ou deformação enquanto possibilitam medições *in situ*. Quando os diamantes se aproximam, eles comprimem a amostra a pressões que podem atingir 40 GPa. Este ambiente de alta pressão é crucial para estudar transições de fase e propriedades de materiais sob condições extremas. A Figura 6.a apresenta um diagrama esquemático de uma seção transversal de uma célula de pressão, enquanto a Figura 6.b mostra a célula de pressão montada.

Entre os componentes encontrados em uma DAC, destaca-se a gaxeta, feita de aço

Figura 6: (a) Diagrama transversal do célula de bigorna de diamante (DAC). (b) DAC usada no Witec.

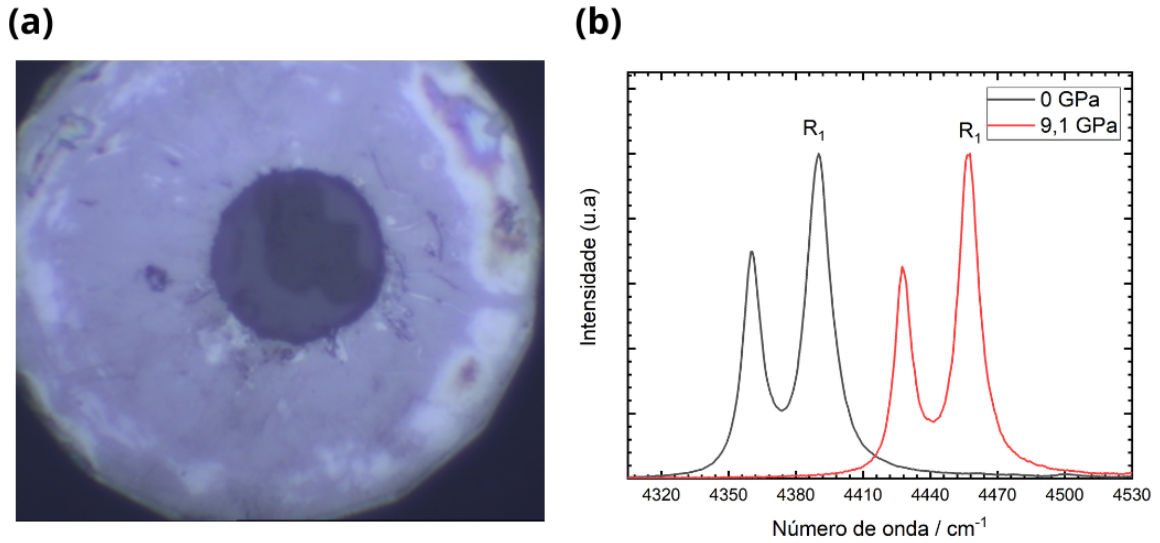


Fonte: (a) Adaptado de [51]; (b) Elaborado pelo autor.

inoxidável, pré-endentada e posteriormente perfurada com um furo de diâmetro de aproximadamente $120\ \mu\text{m}$ usando uma microfuradeira por eletro-extrusão, para formar uma câmara de pressão cilíndrica. Além de proteger os diamantes contra possíveis danos que poderiam ocorrer devido ao contato direto entre eles, a gaxeta também limita o volume disponível na câmara. Dentro da câmara de pressão é colocada uma pequena quantidade da amostra, junto com pequenos fragmentos de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) e um o meio transmissor de pressão (PTM), que normalmente é um líquido, Figura 7.a. Nos experimentos de espectroscopia Raman sob alta pressão, diferentes meios de transmissão foram empregados conforme o material analisado. Para os nanofios de AgVO_3 , utilizou-se água deionizada como meio de transmissão de pressão, enquanto que, para os nanofios de Nb_2O_5 , foi utilizada uma mistura 4:1 de metanol e etanol, amplamente adotada na literatura por garantir boas condições de quase-hidrostaticidade até cerca de 10 GPa. O PTM tem a finalidade de assegurar uma distribuição uniforme da pressão ao redor da amostra, ajudando a minimizar concentrações de estresse e permitindo medições mais precisas da resposta da amostra à pressão. Os fragmentos de rubi são utilizados como sensores de pressão, já que o rubi exibe uma emissão luminescente característica conhecida como linha R, que é um comprimento de onda específico da luz emitida quando o rubi é excitado. Esta emissão é sensível às mudanças na pressão, tornando-a uma ferramenta valiosa que correlaciona os dados observados com a pressão real aplicada à amostra a partir de uma curva de calibração. Além disso, o rubi é quimicamente inerte, podendo estar presente na câmara de amostra para detectar pressão sem interferir em nenhum outro componente experimental na câmara.

A determinação da pressão foi realizada utilizando a técnica de fluorescência de rubi devido à sua precisão e sensibilidade (aproximadamente $\pm 5\%$ até pressões de 80 GPa), conforme detalhado na Ref. [52]. Este método baseia-se na observação do deslocamento relativo da banda de emissão R, uma linha espectral característica do rubi, conforme a pressão aumenta (Fig. 7.b). Sob pressões elevadas, a banda de emissão R do rubi sofre um desloca-

Figura 7: (a) Fotografia do compartimento da amostra. (b) Deslocamento Raman das linhas R do rubi sob diferentes pressões (0 GPa e 9,1 GPa) com excitação no comprimento de onda de 532 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

mento para comprimentos de onda maiores devido à alteração nos níveis de energia dos íons de cromo na estrutura cristalina do rubi. Esse deslocamento pode ser quantificado e diretamente relacionado à pressão aplicada na amostra, utilizando a equação 2.1, como é descrito na Ref. [53].

$$P(GPa) = \frac{1904}{7.665} \left[\left(\frac{\frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \Delta v_0}{\frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \Delta v_f} \right)^{7.665} - 1 \right], \quad (2.1)$$

onde λ_{laser} (em nm) é o comprimento de onda do laser utilizado para excitar o rubi e $\Delta \tilde{\nu}_i$ (em cm^{-1}) é o deslocamento relativo da banda de emissão R_1 em relação ao número de onda relativo do laser $\tilde{\nu}_{laser}$.

2.4 Difração de raios-X

Para confirmar a estrutura cristalina da amostra de $\beta\text{-AgVO}_3$ em condições ambientes, foram realizadas medidas de difração de raios X (XRD) no Laboratório de Raio-X (LRX) da UFC. Utilizou-se um difratômetro X'Pert PRO (Figura 8) equipado com radiação de Co (Cobalto), que é especialmente eficaz para a análise de materiais com elementos leves, devido ao seu comprimento de onda mais longo em comparação com a radiação de Cu (Cobre).

Os padrões de difração foram coletados no intervalo de 10° a 100° (2θ), abrangendo uma ampla faixa angular que permite a identificação precisa das fases cristalinas presentes. O tamanho do passo foi definido em $0,013^\circ$, proporcionando alta resolução nos dados coletados e garantindo a detecção de picos de difração com precisão. A análise dos padrões de difração

obtidos foi realizada utilizando o Método de Rietveld de refinamento de estrutura com um software especializado, permitindo a identificação das fases cristalinas através da comparação com bancos de dados de difração. Esse procedimento assegura que a estrutura cristalina das amostras pode ser confirmada com alta confiabilidade.

Figura 8: Difratorômetro para amostras policristalinas modelo XPert Pro MPD – Panalytical.



2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica não destrutiva amplamente reconhecida e frequentemente empregada para a análise microestrutural de materiais sólidos. Sua versatilidade reside na capacidade de captar e medir partículas e sinais eletromagnéticos resultantes das interações elétron-amostra. Essas interações fornecem informações essenciais sobre a composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra [54].

As imagens de MEV dos nanofios β -AgVO₃ foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG-FEI, disponível na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará (UFC). O microscópio operou com um feixe de elétrons incidente de 20 kV e um detector de elétrons secundários tipo *Everhart-Thornley*. A Figura 9 ilustra uma imagem do equipamento utilizado neste estudo.

Já as análises morfológicas dos nanofios de Nb₂O₅ foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), com imagens fornecidas pelo Prof. Luciano Andrey Montoro. As micrografias foram obtidas com um feixe de elétrons operando a 30 kV, valor que favorece uma boa penetração e resolução para a caracterização da morfologia superficial.

Figura 9: Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 450 FEG-FEI.



2.6 Métodos Computacionais

O cálculo da dinâmica de rede (LDC) foram realizados exclusivamente para os nanofios de β -AgVO₃, com o objetivo de prever as atribuições dos modos Raman e infravermelho do sistema estudado foi realizado usando um modelo que trata o material como um sistema massa-mola, com os primeiros vizinhos interagindo por meio de potenciais clássicos de curto alcance. Para as interações Ag-O e O-O, as constantes de força iniciais f_{ij} foram derivadas do potencial de Buckingham $U_{ij}(r)$ relatado anteriormente [55], usando a relação:

$$f_{ij} = -r^{-1} \frac{dU_{ij}}{dr}, \quad (2.2)$$

onde os índices i e j referem-se às espécies que interagem, e r é a distância entre essas espécies. Para as interações entre ligações V-O, consideramos o modelo proposto por Hardcastle et al. [56], representado pelas forças interatômicas da forma:

$$f = a \ln \left[\frac{1}{\exp(-b(r))} \right]^{-6}, \quad (2.3)$$

com os parâmetros iniciais $a = 0,27613$ e $b = -1,902$, como proposto originalmente. As posições atômicas e os parâmetros de rede utilizados como dados de entrada foram obtidos da referência [57]. As forças iniciais foram refinadas usando o método da matriz FG de Wilson e o software VIBRATZ desenvolvido por Dowty [58], e as forças finais usadas no cálculo são mostradas na Tabela 1. É importante mencionar que este modelo foi usado com sucesso para vários molibdatos e tungstatos [59–62].

Para o sistema AgVO₃, as ligações entre íons de vanádio e os átomos de oxigênio mais próximos influenciam predominantemente suas propriedades vibracionais. Essas ligações exibem um caráter covalente mais forte do que outras ligações no sistema. Consequentemente,

Tabela 1: Forças interatômicas para diferentes ligações.

Ligação/Ângulo	Força/mDyn.Angs ⁻¹)
O-O	$f = 4,04036 - 2,05752r + 0,277r^2$
Ag-O	$f = 0,6608 - 0,2063 r + 0,014r^2$
V-O (for $r > 1,85$)	$f = 0,273\ln[1/\text{Exp}(-1,902r)]^{-6}$
V-O (for $r < 1,85$)	$f = 0,243\ln[1/\text{Exp}(-1,902r)]^{-6}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

descreveremos as propriedades vibracionais focando nos modos de *breathing* e *bending* dos poliedros formados por íons de vanádio e seus átomos de oxigênio mais próximos.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [63, 64] foi empregada para gerar a estrutura eletrônica do AgVO_3 por meio de sua implementação no Quantum Espresso [65, 66]. Os elétrons centrais das espécies químicas foram modelados de acordo com a abordagem de pseudopotencial usando a proposta de conservação de norma de Goedecker-Hutter-Teter-Hartwigsen [67, 68]. O fator de troca e correlação (XC) foi considerado por meio da Aproximação de Densidade Local (LDA) conforme proposto pela parametrização de Perdew-Zunger [69]. Essa escolha é justificável diante do fato de que esta proposta de XC e suas variações são conhecidas por produzir melhores resultados em relação aos modos normais de vibração quando os resultados teóricos são comparados às medições experimentais de espectroscopia Raman [70–72]. As funções de onda dos elétrons externos são expandidas usando ondas planas por toda a zona de Brillouin configurada em uma malha Monkhorst-Pack [73] de $4 \times 4 \times 4$ pontos-k. As posições atômicas são relaxadas de acordo com o algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [74], com o limite de relaxamento sendo 10^{-5} Ry/Bohr. O ciclo autoconsistente é considerado convergente quando a diferença de energia total é menor que 10^{-9} eV para uma energia de corte de onda plana de 545,0 eV. As propriedades vibracionais em relação ao AgVO_3 são calculadas empregando o formalismo da Teoria da Perturbação Funcional da Densidade (DFPT) [75] por meio de sua implementação no PHonon, um programa auxiliar que faz parte do conjunto Quantum Espresso.

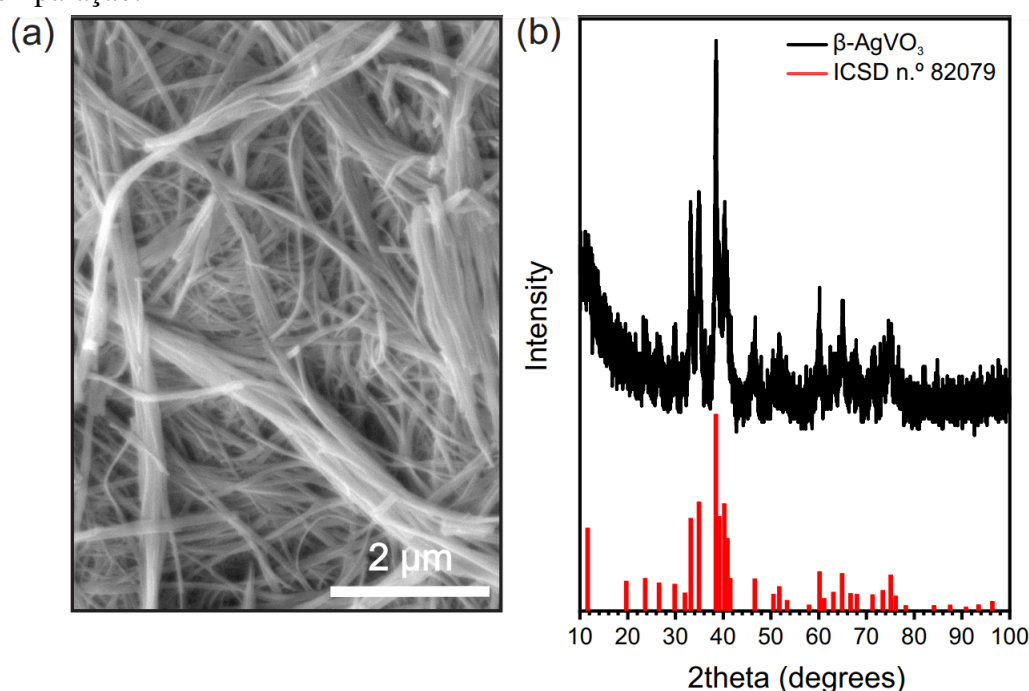
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Nanofios de AgVO_3

3.1.1 Caracterização da amostra

A morfologia da amostra de AgVO_3 estudada neste trabalho é ilustrada na Figura 10(a). A imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) em baixa ampliação fornece uma visão abrangente da estrutura da amostra, revelando uma rede complexa de nanofios entrelaçados com superfícies lisas e uniformes. Esses nanofios apresentam comprimentos que ultrapassam $2\ \mu\text{m}$, o que indica um crescimento bem-sucedido e contínuo durante a síntese. A espessura dos fios varia de 50 a 100 nm. A homogeneidade na espessura e o comprimento significativo dos nanofios sugerem que a técnica de síntese utilizada foi eficaz em produzir nanofios de AgVO_3 com características morfológicas desejáveis, o que é essencial para suas propriedades funcionais em aplicações tecnológicas.

Figura 10: (a) Imagem SEM mostrando a morfologia dos nanofios $\beta\text{-AgVO}_3$. (b) Difratoograma de XRD obtido em temperatura ambiente e pressão ambiente junto com o padrão ICSD n.º 82079 para comparação.



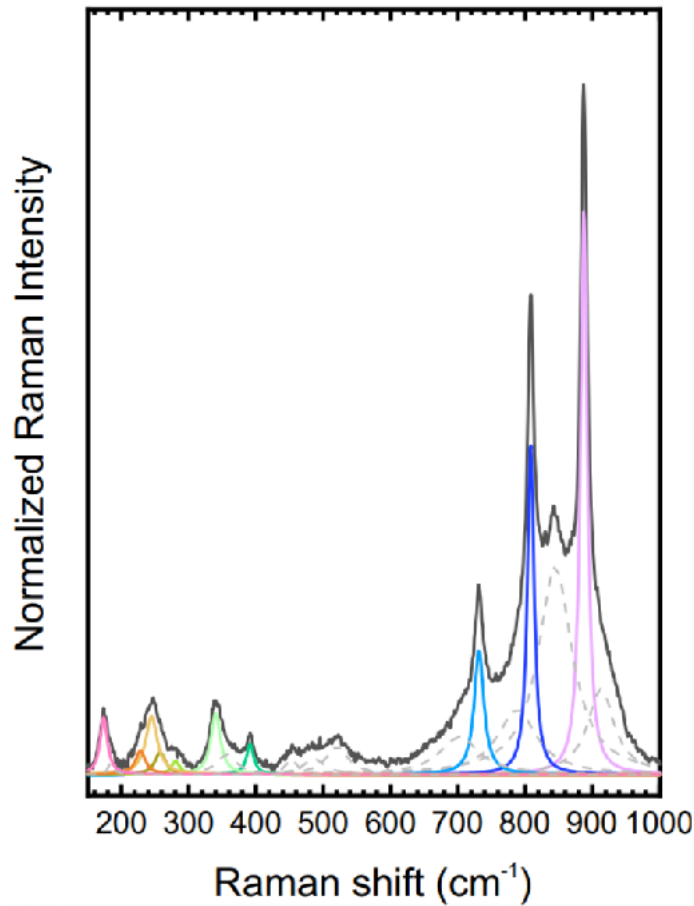
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 10(b) apresenta o padrão de difração de raios X (XRD) da amostra analisada a temperatura ambiente. Os picos de difração observados podem ser atribuídos à fase monoclinica (grupo espacial Cm) de $\beta\text{-AgVO}_3$. Todos os picos detectados estão em conformidade com as características descritas na Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), onde a estrutura é registrada sob o número de entrada 82079. A presença de picos de difração largos sugere uma estrutura cristalina com menor grau de ordenação, possivelmente devido a defeitos

cristalinos.

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa amplamente empregada para investigar a dinâmica das redes em materiais sólidos. De acordo com a análise da teoria de grupos, β -AgVO₃ exibe 57 modos vibracionais, distribuídos nas representações irreduzíveis como $\Gamma = 38A' + 19A''$ [76]. A Figura 11(d) mostra o espectro Raman de nanofios de β -AgVO₃ em temperatura ambiente e pressão atmosférica, utilizando uma excitação LASER com energia de 2,33 eV. No espectro Raman, pelo menos dez modos vibracionais proeminentes foram identificados, conforme destacado pelas linhas coloridas. As frequências correspondentes a esses modos vibracionais estão listadas detalhadamente na Tabela 2 e na Tabela A no apêndice A.

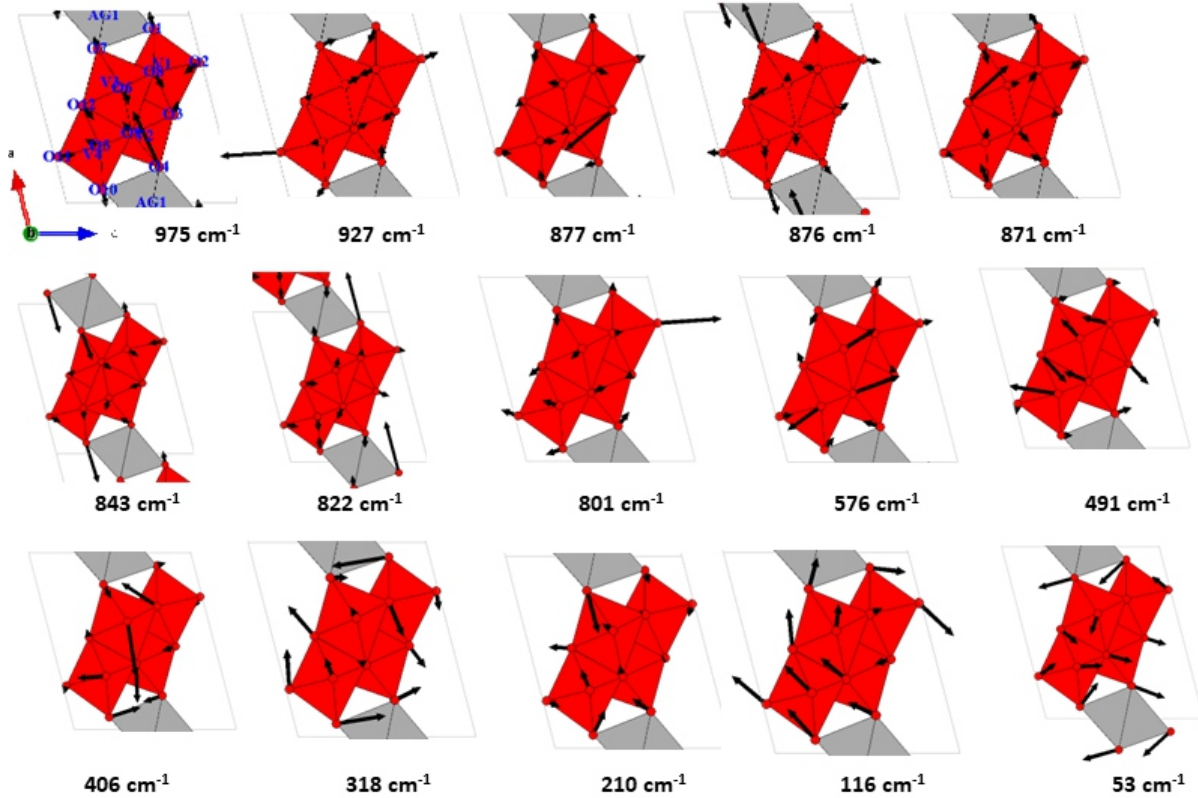
Figura 11: Espectro Raman registrado com energia de excitação de 2,33 eV. As linhas coloridas representam os modos vibracionais identificados e discutidos neste estudo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para identificar e atribuir esses modos vibracionais de acordo com sua simetria, realizamos cálculos clássicos de dinâmica de rede. Os autovetores representativos das vibrações calculadas junto com suas frequências são mostrados nas Figuras 12 e 13. Os modos vibracionais calculados são classificados nas seguintes representações irreduzíveis, (i) modos A', que têm amplitudes de vibração predominantemente confinadas ao plano σ_h (o plano ac da célula unitária) e são simétricos em relação a este plano (exemplos dessas vibrações são mostrados na Figura 12); e (ii) modos A'', que têm deslocamentos atômicos predominantemente fora ou

Figura 12: Autovetores e frequências representativas das vibrações calculadas para os modos A' para β -AgVO₃.

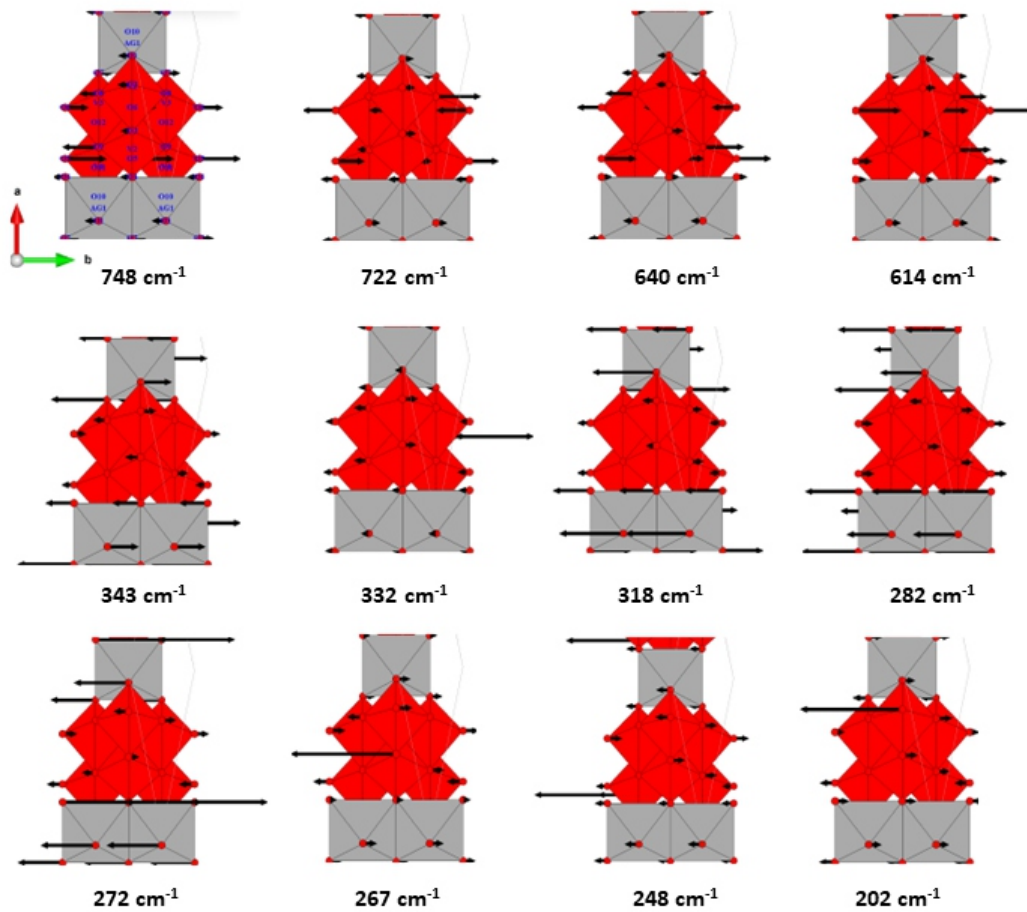


Fonte: Elaborado pelo autor.

perpendiculares a σ_h e são antisimétricos em relação ao plano de simetria σ_h (exemplos dessas vibrações são mostrados na Figura 13). A atribuição correta desses modos vibracionais é essencial para a compreensão detalhada das propriedades dinâmicas do β -AgVO₃, fornecendo uma visão aprofundada sobre os padrões de movimento atômico associados a cada modo vibracional, permitindo a correlação com os picos observados no espectro Raman. Essa análise detalhada ajuda a elucidar as interações fonônicas no material e a compreender como essas interações afetam suas propriedades.

Os modos vibracionais localizados entre 975 e 800 cm^{-1} são modos A' atribuídos a *breathing* das unidades [VO₆], onde *breathing* refere-se a movimentos simétricos de expansão e contração dessas unidades octaédricas. Os modos A' localizados entre 500 e 200 cm^{-1} estão associados à flexão O-V-O e às librações das unidades octaédricas, onde librações referem-se a pequenas oscilações angulares dos grupos atômicos ao redor de suas posições de equilíbrio. As contribuições dos modos de translação dos íons V⁵⁺ tornam-se significativas abaixo de 200 cm^{-1} , enquanto as contribuições dos modos de translação dos íons Ag¹⁺ estão abaixo de 100 cm^{-1} . Os modos A'' observados entre 750 e 613 cm^{-1} são atribuídos à respiração simétrica e antissimétrica fora do plano. Modos A'' associados às rotações dos octaedros [VO₆] e às torções dessas estruturas são observados entre 90 e 350 cm^{-1} . Alguns desses modos estão acoplados

Figura 13: Autovetores e frequências representativas das vibrações calculadas para os modos A'' para β -AgVO₃.



Fonte: Elaborado pelo autor.

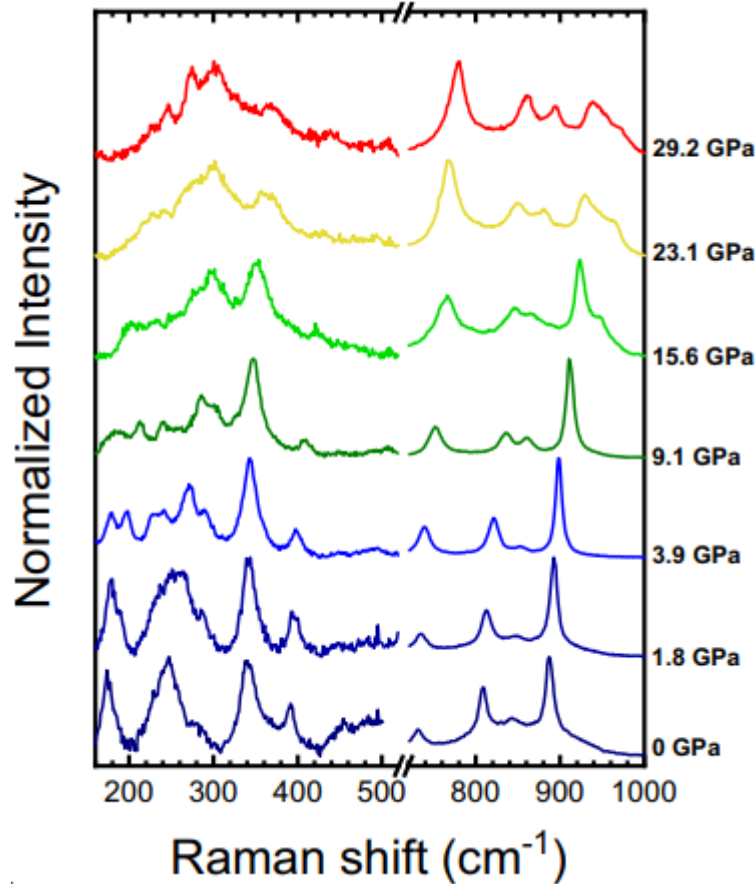
com translações e librações associadas aos octaedros [AgO₆], esperadas entre 51 e 300 cm⁻¹. Todos os modos calculados, juntamente com suas respectivas representações irredutíveis e sua correlação com os modos observados experimentalmente, estão listados na Tabela 3 no apêndice A.

Em nosso estudo, tanto os resultados teóricos quanto os experimentais estão em bom acordo. No entanto, pequenas variações são observadas nas posições e intensidades dos picos em comparação com aqueles relatados na literatura [23, 27, 76, 77]. Essas discrepâncias podem surgir de vários fatores, como diferenças no tamanho médio dos cristais e na orientação, forças de interação entre íons e o grau de organização estrutural na rede

3.1.2 Efeito Pressão e Temperatura

Os espectros Raman normalizados de β -AgVO₃ medidos à temperatura ambiente e a pressões variando de 0 a 29,4 GPa são mostrados na Figura 14. A Figura 30 no apêndice B mostra o ciclo de pressão completo. À medida que a pressão aumenta, as frequências Raman deslocam-se para o azul, como esperado, devido à compressão da rede cristalina. À primeira vista, a forma da linha do espectro muda na região de baixa frequência em aproximadamente

Figura 14: Espectros Raman de nanofios β -AgVO₃ medidos em diferentes condições de pressão.



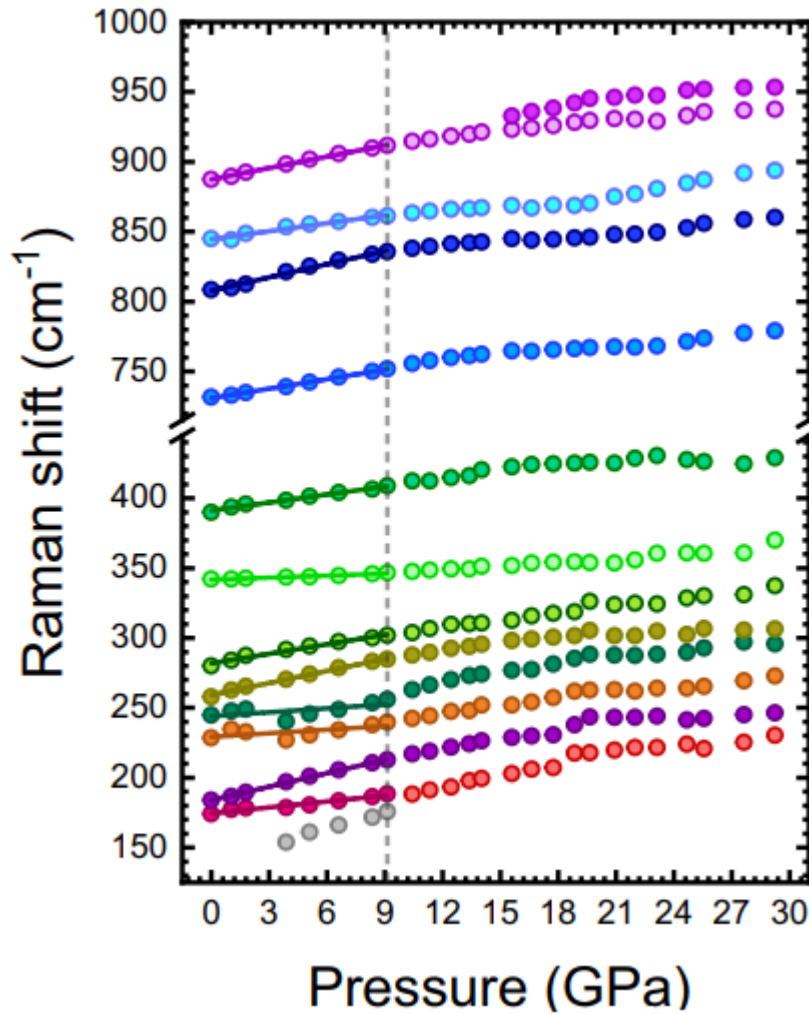
Fonte: Elaborado pelo autor.

3,9 GPa, resultando em uma definição mais clara das bandas entre 200 cm^{-1} e 300 cm^{-1} . Além disso, quando a pressão atinge 14 GPa, uma banda lateral (ombro) emerge em aproximadamente 930 cm^{-1} e permanece evidente até 29,2 GPa. Acima desse valor de pressão, nenhuma mudança óbvia no perfil Raman é observada, exceto por um alargamento notável de todos os picos e uma redução contínua na relação sinal-ruído.

No entanto, uma análise mais detalhada dos espectros Raman em função da pressão é realizada ajustando cada pico com uma função Lorentziana e plotando sua frequência como uma função da pressão, conforme mostrado na Figura 15. No geral, os modos vibracionais evoluem linearmente com a pressão, como é esperado. No entanto, em aproximadamente 9 GPa (linha tracejada), uma mudança clara na inclinação dos dados ω vs. P para alguns modos é observada.

A análise da banda de fluorescência do rubi, apresentada na Figura 16, revela uma transição vítrea ocorrendo a essa pressão específica. Essa transição é crucial, pois altera significativamente as condições hidrostáticas do experimento, afetando a precisão e a uniformidade da aplicação de pressão. Durante a transição vítrea, o meio de transmissão de pressão (PTM) muda de um estado líquido para um estado mais rígido, introduzindo componentes de deformação na estrutura das nanofitas de β -AgVO₃. Essas deformações resultam em uma distribuição não uni-

Figura 15: Dependência da pressão dos modos de vibração da Fig. 11.



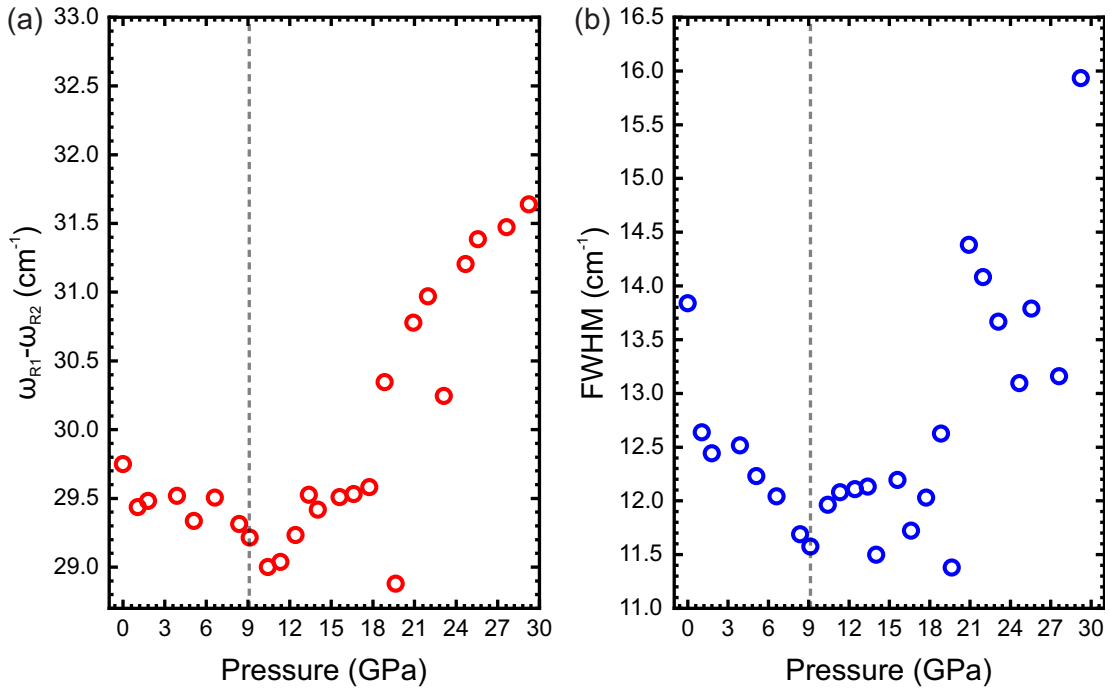
Fonte: Elaborado pelo autor.

forme da pressão aplicada, o que, por sua vez, influencia os coeficientes de pressão ($\partial\omega/\partial P$) dos modos Raman. A Figura 32, localizada no apêndice D, mostra a evolução da banda de emissão do rubi em função do aumento da pressão.

Para analisar a dependência dos modos vibracionais em relação à pressão no intervalo de 0-9 GPa, os dados experimentais de ω vs. P foram ajustados utilizando uma função linear representada pelas linhas sólidas na Figura 15. A equação utilizada para esse ajuste é $\omega_i(P) = \omega_{i0} + (\partial\omega_i/\partial P)P$, onde ω_{i0} representa a frequência Raman do modo vibracional i na pressão ambiente. O termo $\partial\omega_i/\partial P$ corresponde ao coeficiente de pressão linear, que quantifica a variação da frequência do modo vibracional com a pressão aplicada. Os valores específicos da interseção, ω_{0i} , e dos coeficientes de pressão, $(\partial\omega/\partial P)$, foram calculados e estão resumidos na Tabela 2, oferecendo uma visão abrangente do comportamento de cada modo sob compressão.

Beltran *et al.* [32] realizaram cálculos teóricos sobre o composto AgVO_3 e identificaram uma transição de fase estrutural do grupo Cm para o grupo Amm2 ocorrendo em aproximadamente 8 GPa. De acordo com seus resultados, seis dos onze modos vibracionais previstos para a fase Amm2 apresentam coeficientes de pressão negativos, sugerindo uma insta-

Figura 16: Dependência com a variação de pressão de (a) a diferença de frequência $\omega_{R1}-\omega_{R2}$ e (b) a largura de banda à meia altura (FWHM) da linha R_1 do fragmento de rubi usada no experimento como um medidor de pressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

bilidade estrutural sob compressão. Em contraste, nossos resultados experimentais não indicam a presença de tal transição de fase no intervalo de pressão estudado. Todas as frequências dos modos Raman observados em nosso experimento apresentaram valores positivos de $\partial\omega/\partial P$, indicando que os modos vibracionais aumentam linearmente com a pressão aplicada, sem evidências claras de uma transição estrutural.

Para aprofundar a análise, realizamos cálculos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para β -AgVO₃ *bulk*, que corroboram nossas observações experimentais. Nossos cálculos de DFT não preveem qualquer transição de fase até pressões de 43,6 GPa, o que sugere que a estrutura cristalina de β -AgVO₃ permanece estável dentro desse amplo intervalo de pressão. A análise detalhada dos modos Raman, junto com os cálculos de DFT, proporciona uma visão aprofundada sobre o comportamento do AgVO₃ sob compressão, contribuindo significativamente para o campo da ciência de materiais sob condições extremas.

Essas discrepâncias entre nossos resultados e os de Beltran *et al.* [32] podem ser atribuídas às diferenças nas metodologias de cálculo, uma vez que em seu trabalho as transições ocorrem em pressões variáveis dependendo do funcional utilizado. Além disso, a presença de fatores experimentais não considerados nos estudos teóricos pode influenciar os resultados. A ausência de transição de fase em nosso estudo destaca a robustez estrutural de β -AgVO₃ sob altas pressões, o que é relevante para aplicações que exigem materiais com alta estabilidade mecânica.

A Figura 17 apresenta os espectros Raman normalizados das nanofios de β -AgVO₃

Tabela 2: Frequências Raman, coeficientes de pressão e temperatura e parâmetros de Grüneisen de nanofios β -AgVO₃.

Modos (cm ⁻¹)	$\partial\omega/\partial T$ (cm ⁻¹ K ⁻¹)	γ_{iP}	$\partial\omega/\partial P$ (cm ⁻¹ GPa ⁻¹)	γ_{iT} (0-9,1GPa)	γ_{iV}
174,0	-0,021 ± 0,002	0,34	1,41 ± 0,13	1,72	-1,39
183,9	-	-	3,21 ± 0,10	3,71	-
228,5	-0,014 ± 0,002	0,16	0,85 ± 0,39	0,79	-0,63
244,8	-0,0065 ± 0,002	0,072	0,94 ± 0,45	0,81	-0,74
257,7	-0,017 ± 0,002	0,18	2,88 ± 0,10	2,37	-2,19
280,0	-0,011 ± 0,002	0,10	2,26 ± 0,13	1,71	-1,61
342,3	0,00037 ± 0,001	-0,0030	0,48 ± 0,043	0,29	-0,30
390,0	-0,0015 ± 0,002	0,010	1,91 ± 0,10	1,04	-1,0
731,7	0,015 ± 0,001	-0,057	2,28 ± 0,10	0,66	-0,72
808,5	0,0060 ± 0,0006	-0,020	3,15 ± 0,13	0,83	-0,85
844,9	0,0066 ± 0,002	-0,021	1,90 ± 0,15	0,48	-0,50
887,4	0,0017 ± 0,0005	-0,0053	2,71 ± 0,10	0,65	-0,65

Fonte: Elaborado pelo autor.

medidos em uma faixa de temperatura que varia de 10 a 363 K. A Figura 31 do apêndice C mostra o ciclo completo de temperatura. Não foram identificadas mudanças claras nos espectros dentro desse intervalo de temperatura, com exceção de uma diminuição na relação sinal-ruído conforme a temperatura aumenta. Isso sugere a estabilidade estrutural da amostra sob essas condições térmicas.

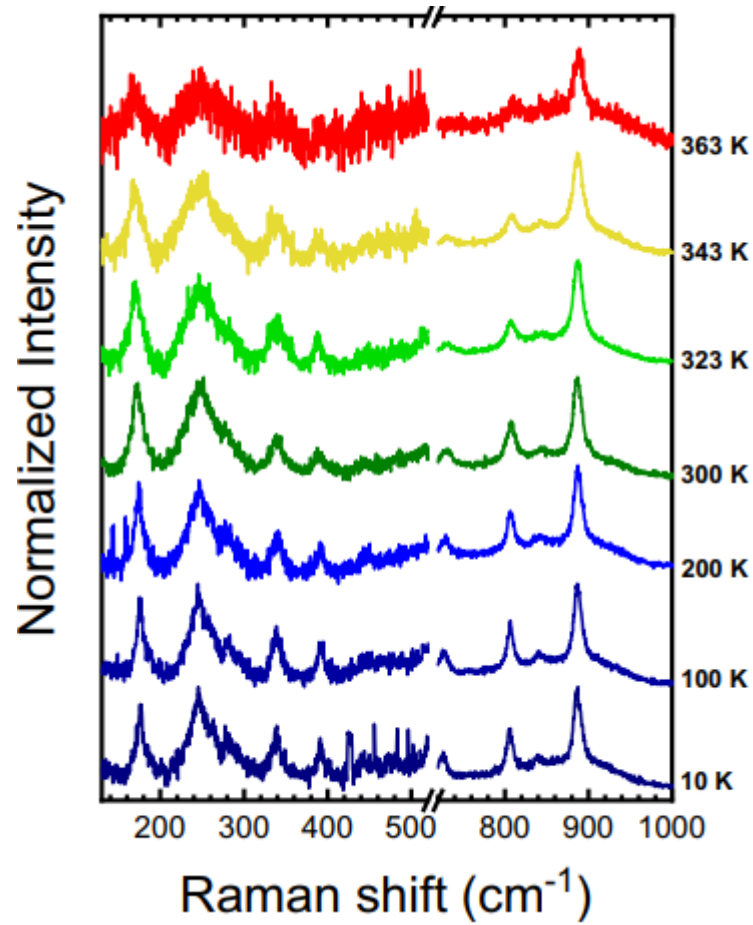
Esse resultado é consistente com estudos anteriores que destacam a alta estabilidade térmica de β -AgVO₃, a qual é atribuída à sua maior densidade em comparação com outras fases [23, 29, 31]. A manutenção das características espectroscópicas em um amplo intervalo de temperatura reforça a robustez do material, indicando que ele pode suportar variações térmicas significativas sem sofrer alterações estruturais. A estabilidade térmica observada é de particular interesse para aplicações em dispositivos que operam em condições extremas de temperatura, onde a integridade estrutural e funcional do material é crítica. A capacidade de β -AgVO₃ de manter sua estrutura intacta e funcional em uma ampla faixa de temperaturas amplia seu potencial de uso em diversas tecnologias, incluindo sensores, catalisadores e dispositivos eletrônicos que exigem materiais com alta resistência térmica.

A dependência da frequência dos modos Raman com o aumento da temperatura de 10 K a 363 K é mostrada na Figura 18. Todos os modos se comportam linearmente com as mudanças de temperatura e são bem descritos por uma função linear $\omega_i(T) = \omega_{i0} + (\partial\omega_i/\partial T)T$ (representada por linhas sólidas). Aqui ω_{i0} é a frequência Raman do i -ésimo modo vibracional a 0 K, e $\partial\omega_i/\partial T$ representa o coeficiente de temperatura linear associado a esse modo. Os parâmetros resultantes ω_{i0} e $\partial\omega/\partial T$ são mostrados na Tabela 2.

A análise dos dados experimentais revela que, exceto pelo modo Raman centrado em 340,1 cm⁻¹, que apresenta $\partial\omega/\partial T \approx 0$ dentro da incerteza, todos os picos de baixa frequência deslocam-se para o vermelho com o aumento da temperatura. Este comportamento é esperado devido à expansão térmica e ao aumento da interação anarmônica em sólidos, que tendem a diminuir as frequências vibracionais com o aumento da temperatura.

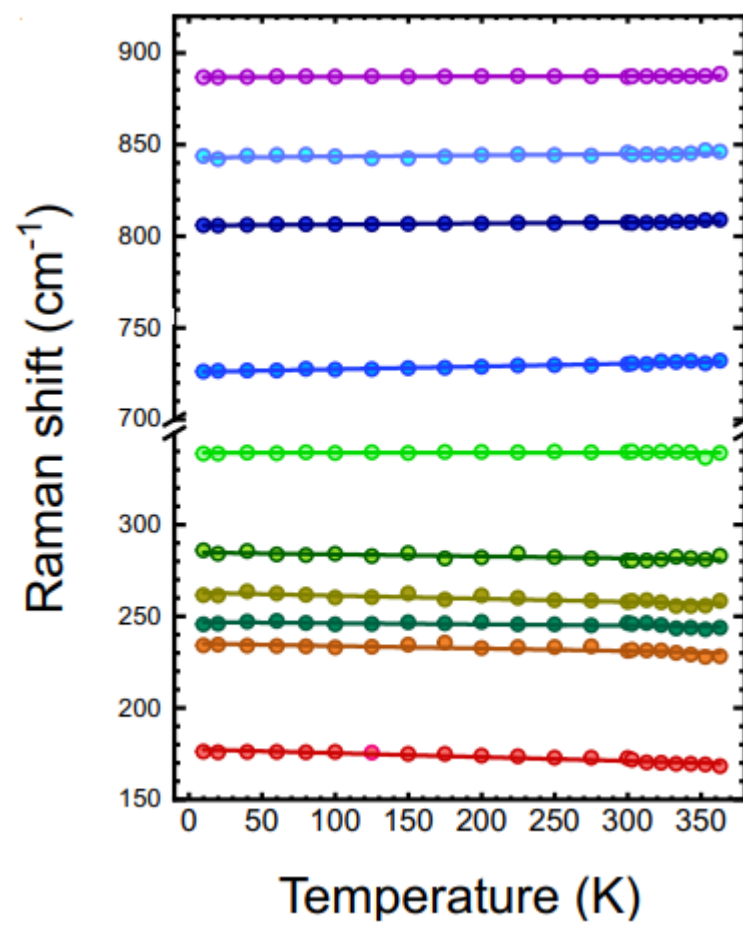
Em contraste, os modos Raman de alta frequência exibem um comportamento inco-

Figura 17: Espectros Raman de nanofios de β -AgVO₃ medidos em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18: Dependência dos modos Raman em função da variação de temperatura para nanofios de β -AgVO₃.



Fonte: Elaborado pelo autor.

zum; eles se deslocam para o azul com o aumento da temperatura, embora com um coeficiente de temperatura que é uma ordem de magnitude menor (exceto pelo pico centrado em 731 cm^{-1}). Esses resultados indicam uma complexa interação entre as vibrações do retículo e as propriedades eletrônicas do material, sugerindo a necessidade de uma análise teórica mais detalhada para compreender plenamente os mecanismos subjacentes a este comportamento.

Para materiais específicos com uma estrutura de rede complexa, as interações podem se tornar mais fortes à medida que a temperatura aumenta devido ao enrijecimento dos modos vibracionais associados a essas ligações. Esse enrijecimento é frequentemente atribuído à expansão térmica negativa [78–80]. Esse fenômeno ocorre quando o material contrai em resposta ao aumento da temperatura, o que pode ser contraintuitivo, mas é bem documentado em certos sistemas devido às interações complexas entre os átomos e a rede cristalina.

No entanto, como nenhum dos modos Raman no estudo de alta pressão exibe $\partial\omega_i/\partial P$ negativo e os valores positivos de $\partial\omega_i/\partial T$ são muito menores do que os valores negativos, atribuímos esse comportamento anômalo a uma leve reorganização dos átomos que participam dessas vibrações. Essa reorganização pode causar mudanças no ambiente de ligação local, afetando as frequências vibracionais sem uma transição de fase. A leve reorganização atômica sugere que os átomos ajustam suas posições dentro da rede cristalina em resposta ao aumento da temperatura, o que altera a força e a natureza das interações vibracionais. Essas mudanças podem ser sutis, mas suficientes para influenciar as frequências vibracionais de maneiras que não são inteiramente explicadas pelos modelos tradicionais de expansão térmica ou interação anarmônica.

Tomando os dados de coeficiente de pressão e temperatura dos nanofios $\beta\text{-AgVO}_3$, podemos calcular o parâmetro de Grüneisen (γ). É uma importante quantidade termoelástica que liga as propriedades termodinâmicas de um sólido às suas frequências vibracionais, fornecendo assim uma medida de anarmonicidade no espectro de fônons [81–85]. Os parâmetros de modo isotérmico e isobárico-Grüneisen, γ_{iT} e γ_{iP} , respectivamente, são associados aos coeficientes de pressão e temperatura por meio das equações:

$$\gamma_{iT} = -\left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}\right)_T = \frac{B_T}{\omega_i} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial P}\right)_T, \quad (3.1)$$

$$\gamma_{iP} = -\left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}\right)_P = -\frac{1}{\alpha_V \omega_i} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial T}\right)_P. \quad (3.2)$$

Nas equações 3.1 e 3.2, ω_i é a frequência do i -ésimo modo fônons, V é o volume, α_V é o coeficiente de expansão térmica volumétrica e B_T é o módulo de volume isotérmico [84]. O coeficiente de expansão térmica volumétrica e o módulo de volume isotérmico para nanofios AgVO_3 foram calculados por meio de cálculos DFT. Os valores estimados são $\alpha_V = 3,67 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $B_T = 212 \text{ GPa}$. Usando $\partial\omega_i/\partial P$ e $\partial\omega_i/\partial T$ derivados da Fig. 15 e Fig. 18, os parâmetros de Grüneisen do modo podem ser determinados de acordo com as Eqs. 3.1 e 3.2, conforme mostrado na Tabela 2.

Como uma primeira aproximação, vamos considerar ω dependendo tanto do volume (V) quanto da temperatura (T). Em pressão constante, a mudança geral no $\omega(V, T)$ devido a variações de temperatura pode ser expressa como segue[81, 84, 85]:

$$\left(\frac{1}{\omega_i} \frac{\partial \omega_i}{\partial T} \right)_P = -\gamma_{i,T} \alpha + \frac{1}{\omega_i} \left(\frac{\partial \omega_i}{\partial T} \right)_V, \quad (3.3)$$

ou de forma simplificada, introduzindo o parâmetro de modo isocórico-Grüneisen $\gamma_{iV} = \left(\frac{-1}{\alpha \omega_i} \frac{\partial \omega_i}{\partial T} \right)_P$ e usando o γ_{iP} da Eq. 3.2,

$$\gamma_{iP}(T) = \gamma_{iT}(T) + \gamma_{iV}(T). \quad (3.4)$$

O primeiro termo no lado direito representa a contribuição do volume para o deslocamento Raman. Esse termo está relacionado às mudanças no volume da rede cristalina que ocorrem devido à expansão térmica. Conforme a temperatura aumenta, o volume da rede tende a expandir, o que resulta em um deslocamento para o vermelho das frequências vibracionais. Esse fenômeno é bem descrito pela teoria de Grüneisen, que correlaciona a frequência vibracional de um modo específico com as mudanças no volume do cristal.

Em contraste, o segundo termo quantifica o efeito das contribuições anarmônicas devido a processos de espalhamento envolvendo interações de três e quatro fônons no deslocamento Raman. Nesses processos, um fônon decai em dois ou três fônons, respectivamente, reduzindo assim a frequência vibracional à medida que a temperatura aumenta [84]. As interações anarmônicas são particularmente importantes em temperaturas elevadas, onde a energia térmica adicional facilita a ocorrência desses processos de decaimento. Isso resulta em uma diminuição adicional das frequências vibracionais, além daquela causada pela expansão térmica.

Nossos resultados sugerem que o efeito implícito que vem da contribuição do volume domina a dependência da temperatura das frequências Raman, sendo responsável pelo γ_{iV} negativo. Esse resultado pode ser atribuído ao alto coeficiente de expansão térmica do material. Materiais com um coeficiente de expansão térmica elevado experimentam mudanças significativas no volume com variações de temperatura, o que, por sua vez, exerce uma influência pronunciada nas frequências vibracionais.

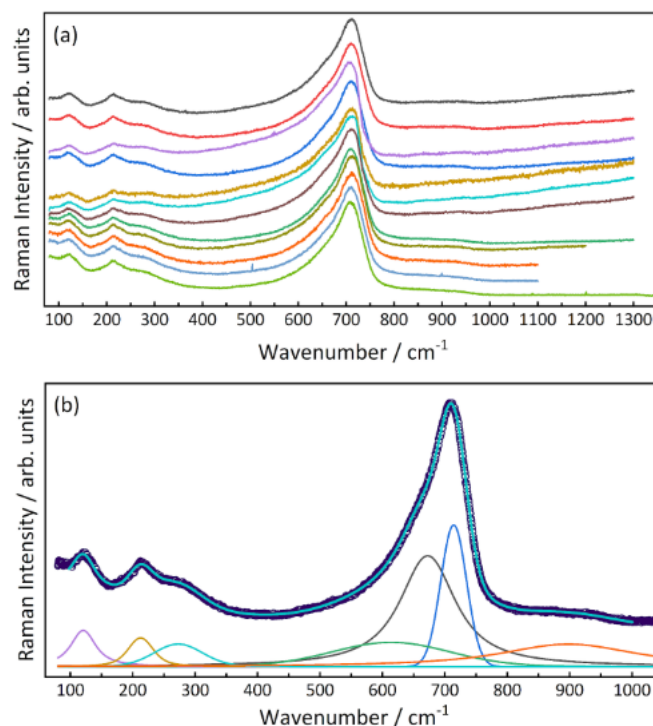
3.2 Nanofios de Nb₂O₅

3.2.1 Caracterização da amostra

Vários espectros Raman foram obtidos para os nanofios de Nb₂O₅ (A Figura 19(a)), em diferentes pontos da superfície da amostra, revelando boa uniformidade espectral entre as regiões analisadas. A partir da deconvolução dos espectros coletados (Figura 19(b)), foi possível identificar sete modos vibracionais distintos no intervalo de 100 a 1000 cm⁻¹. No entanto, devido à ausência de informações precisas sobre o grupo espacial e os sítios cristalográficos da amostra, não foi possível realizar uma estimativa rigorosa dos modos vibracionais

esperados.

Figura 19: (a) Vários espectros Raman registrados para nanofios de Nb_2O_5 em condições ambientais. (b) Desconvolução do espectro Raman de nanofios de Nb_2O_5 .



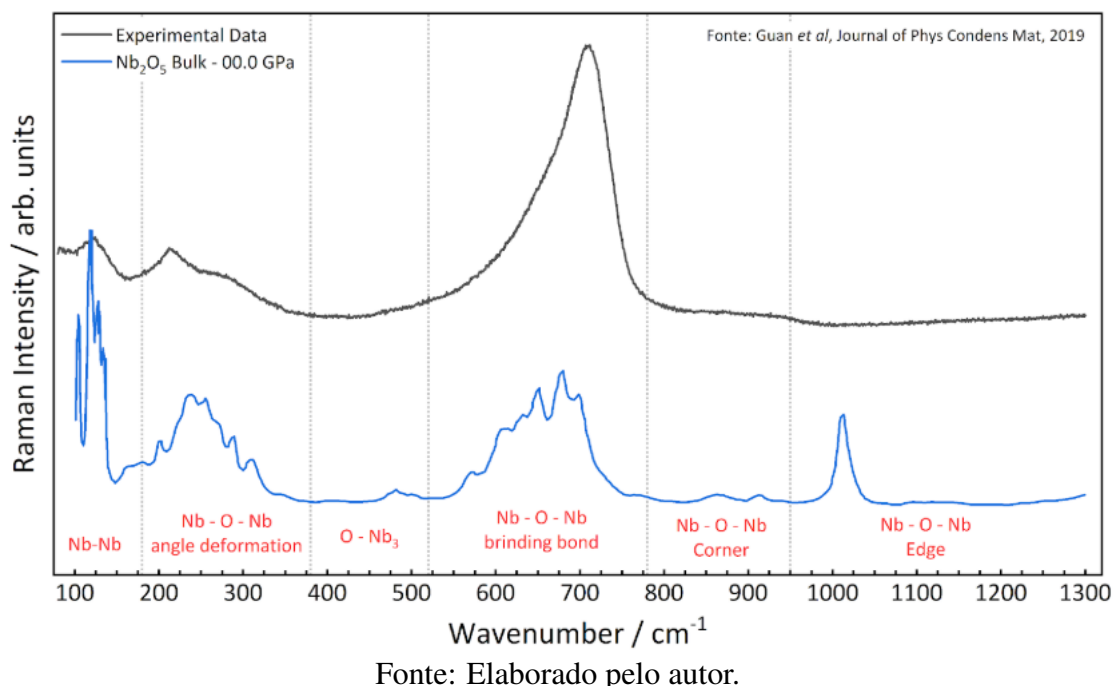
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como forma alternativa de atribuir os modos vibracionais observados nos nanofios de Nb_2O_5 , o espectro Raman deconvoluído obtido neste estudo foi comparado com aquele reportado por Guan et al. [1], conforme mostrado na Figura 20. Com base nessa comparação, é possível identificar um modo vibracional em 120 cm^{-1} , atribuído a ligações cátion-cátion entre metais de transição, além de dois modos associados à deformação angular Nb–O–Nb e três referentes a pontes Nb–O–Nb em octaedros NbO_6 . Um aspecto notável é a ausência do pico agudo tipicamente observado em torno de 992 cm^{-1} , comumente relacionado a modos de estiramento Nb–O de grupos NbO_6 com compartilhamento de bordas [86]. Em comparação com os espectros reportados na literatura, observa-se um número reduzido de fônons Raman, e a ausência do fônon poliédrico agudo indica que tais modos podem estar alargados ou suprimidos na morfologia de nanofios. Esses efeitos podem estar relacionados a tensões superficiais, confinamento de fônons ou desordem estrutural induzida pela redução dimensional.

3.2.2 Efeito Pressão e Temperatura

O comportamento dos nanofios de Nb_2O_5 sob pressão foi investigado por meio de medidas in situ de espectroscopia Raman em altas pressões. Os experimentos foram conduzidos em duas etapas, devido a limitações experimentais relacionadas à deformação da gaxeta, que comprometeu a integridade da célula ainda em pressões próximas de 2 GPa, levando à interrupção da primeira etapa. Em um segundo experimento, após o recarregamento da célula

Figura 20: Comparação entre o Nb_2O_5 *bulk* relatado pela referência [1] e o espectro Raman dos nanofios obtido aqui.



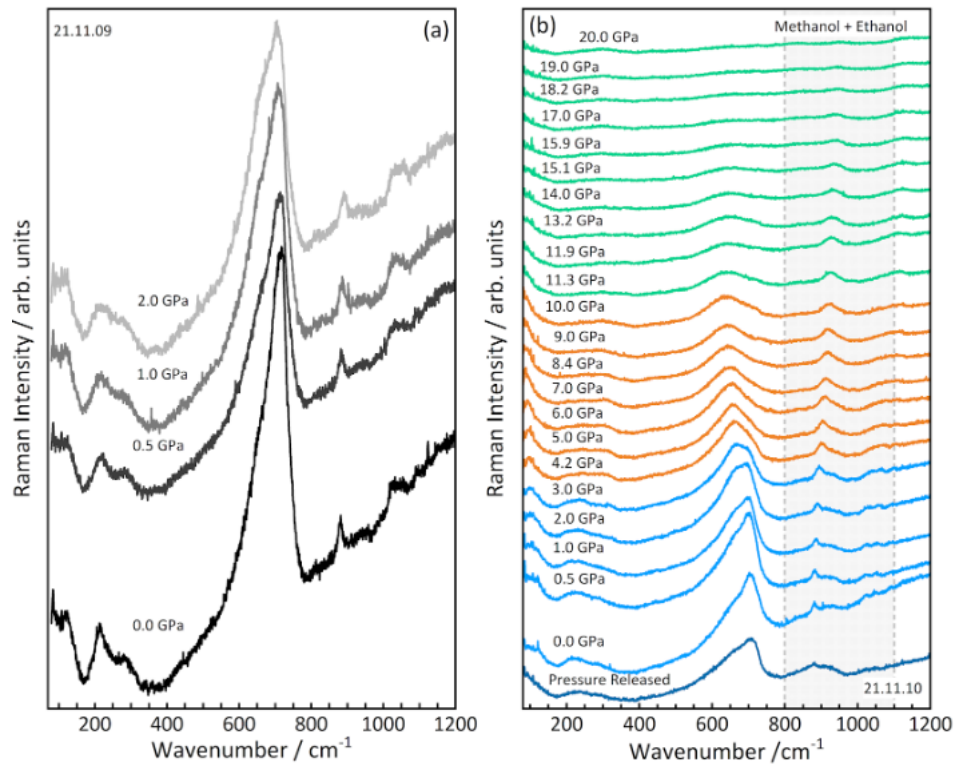
de pressão, os espectros Raman foram monitorados desde a pressão ambiente até aproximadamente 20 GPa. A Figura 21 mostra a evolução dos espectros Raman sob o aumento da pressão.

Com o aumento da pressão, os modos Raman apresentam um alargamento progressivo acompanhado de uma diminuição significativa das intensidades, o que leva à quase completa supressão dos modos vibracionais característicos em pressões mais elevadas. Apesar disso, observa-se que os modos associados aos fônons dos octaedros NbO_6 com compartilhamento de cantos, localizados em torno de 670 cm^{-1} e 716 cm^{-1} , permanecem intensos ao longo de todo o intervalo de pressão estudado. No entanto, pode-se notar que, esses dois modos apresentam uma inversão nas intensidades relativas por volta de 3 GPa, indicando uma possível reorganização estrutural local ou alteração na dinâmica vibracional dos octaedros sob compressão.

Informações mais detalhadas sobre o comportamento estrutural dos nanofios de Nb_2O_5 sob pressão podem ser obtidas a partir da análise dos deslocamentos dos modos Raman. Para isso, cada um dos picos observados nos espectros foram ajustados com função Lorentziana e os valores de frequência (ω) foram plotados em função da pressão (P), como ilustrado na Figura 22. Conforme mencionado anteriormente, em torno de 3 GPa, os modos vibracionais de alta intensidade associados aos octaedros NbO_6 com compartilhamento de cantos apresentam uma inversão nas intensidades relativas. Além disso, o modo de deformação situado em aproximadamente 230 cm^{-1} exibe uma divisão, possivelmente relacionada a uma redução na simetria cristalina induzida pela pressão.

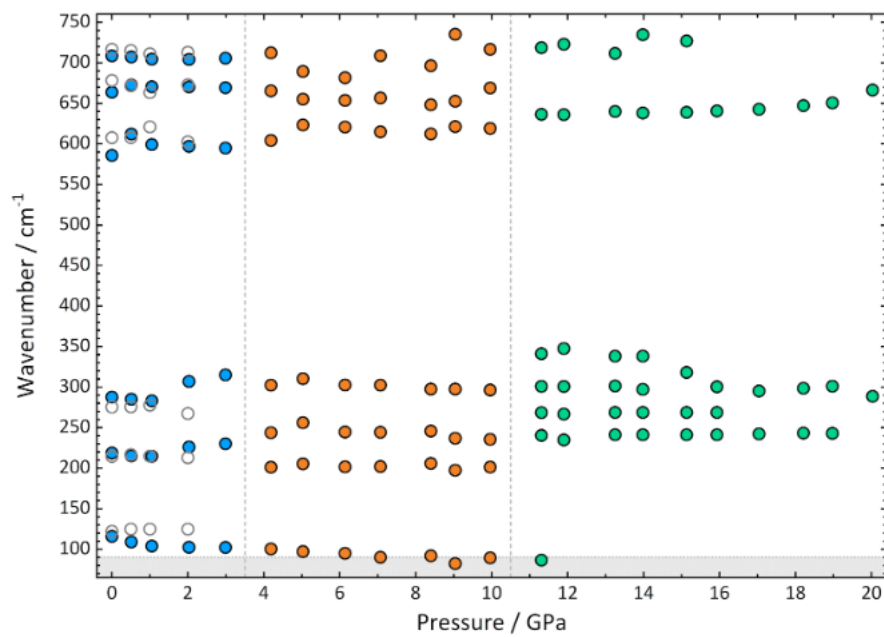
Acima de 10 GPa, observa-se um deslocamento abrupto para maiores frequências (desvio para o azul) em todos os modos associados aos octaedros NbO_6 com compartilhamento

Figura 21: Espectros Raman do Nb_2O_5 medidos em diferentes condições de pressão. (a) Primeiro experimento; (b) Segundo experimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22: Frequências dos modos Raman do Nb_2O_5 em função da pressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

de cantos. Esse comportamento é acompanhado pelo surgimento de um novo modo vibracional em 341 cm^{-1} e pelo desaparecimento do fônon localizado em 670 cm^{-1} , sugerindo uma possível transição estrutural. A partir de 16 GPa, há um enfraquecimento progressivo dos picos Raman, com os modos vibracionais tornando-se cada vez menos intensos. Na maior pressão investigada, 20 GPa, apenas dois modos de baixa intensidade permanecem detectáveis, localizados em torno de 288 cm^{-1} e 666 cm^{-1} .

Recentemente, experimentos de difração de raios X *in situ* utilizando radiação síncrotron revelaram a ocorrência de uma transição de fase H para L (grupo espacial Pmm2) no intervalo de 5,9 a 9,0 GPa sob condições de pressão hidrostática [47]. A literatura também descreve uma transição de fase monoclinica para ortorrômbica ocorrendo por volta de 9 GPa [33]. No entanto, os resultados obtidos para os nanofios de Nb_2O_5 sugerem a ocorrência de duas transições de fase distintas, aproximadamente em 3 e 10 GPa, como indicado pelas mudanças no comportamento dos modos Raman. Além disso, enquanto a forma macroscópica do Nb_2O_5 exibe um processo de amorfização em torno de 21,4 GPa, os espectros Raman dos nanofios temperados em condições ambientes revelam um comportamento reversível. Isso sugere que o alargamento dos picos observado em pressões próximas a 20 GPa pode estar associado a distorções estruturais locais e não a uma amorfização definitiva da estrutura.

Além das transformações estruturais, o Nb_2O_5 apresenta características ópticas interessantes sob pressão. O material é opaco em condições ambientes, mas experimenta uma transição óptica significativa acima de aproximadamente 8 GPa. De acordo com Guan et al. [1], medidas de transmissão óptica mostraram que o Nb_2O_5 em massa, inicialmente opaco, passa a exibir transmitância na região do infravermelho próximo, tornando-se parcialmente transparente até cerca de 7,7 GPa. Essa transparência aumenta progressivamente com a pressão, e o material se torna consideravelmente mais translúcido acima de 21,3 GPa [33].

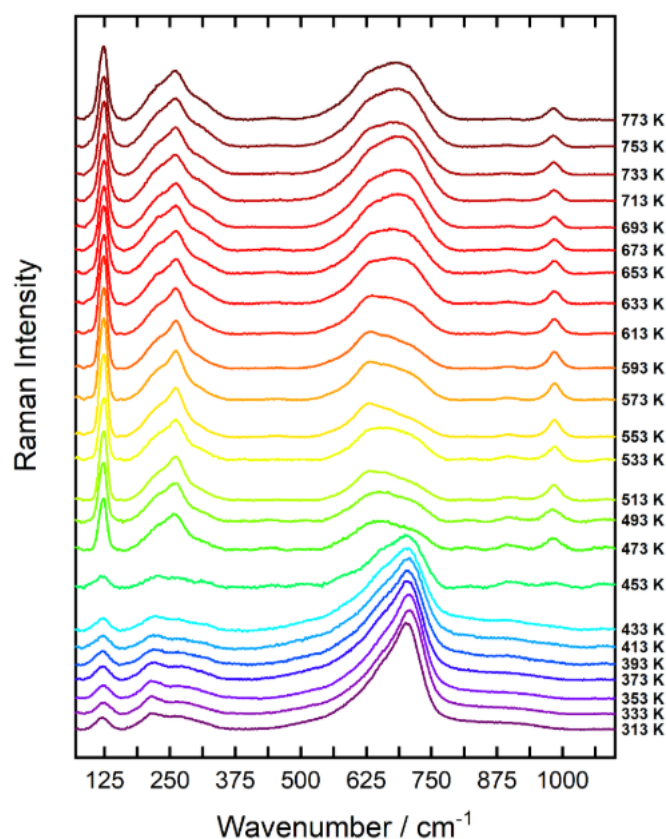
Durante os experimentos aqui descritos, embora nenhuma imagem da amostra tenha sido registrada, foi possível observar visualmente uma aparente redução no volume da amostra, acompanhada de deslocamentos dentro da câmara de pressão. Tais observações podem estar relacionadas às alterações de transmitância mencionadas na literatura. Com base nesses estudos ópticos, é plausível que os efeitos observados nos nanofios de Nb_2O_5 estejam ligados às mudanças na transparência induzida pela pressão. Dessa forma, recomenda-se que futuros experimentos considerem o monitoramento da transmitância óptica como ferramenta complementar à espectroscopia Raman, a fim de melhor compreender o comportamento estrutural e eletrônico do material sob pressão.

A fim de investigar o comportamento vibracional dos nanofios de Nb_2O_5 em função da temperatura, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em duas etapas experimentais independentes. Na primeira, a amostra foi aquecida progressivamente de 300 K a 773 K; na segunda, um novo experimento foi conduzido em baixas temperaturas, com a amostra sendo resfriada de 300 K até 93 K. Em ambas as etapas, os espectros obtidos revelam modos vibracionais bem definidos que evoluem sistematicamente com a variação da temperatura.

A Figura 23 apresenta os espectros Raman normalizados obtidos entre 313 K e 773 K, os quais evidenciam a resposta das vibrações moleculares dos nanofios de Nb_2O_5 ao aquecimento. Nota-se um alargamento progressivo das bandas com o aumento da temperatura, efeito típico da anarmonicidade das interações fônon-fônon, que favorece a dissipação de energia entre os modos vibracionais. Esse alargamento é particularmente notável nos modos de maior intensidade, especialmente na faixa de 630 a 750 cm^{-1} , atribuída aos modos envolvendo os octaedros NbO_6 com vértices compartilhados. Tais modos mantêm alta intensidade até aproximadamente 453 K, temperatura a partir da qual ocorre uma inversão nas intensidades relativas, indicando uma possível modificação na dinâmica vibracional e, potencialmente, na simetria local da estrutura cristalina.

Além disso, nas regiões espectrais entre 100–350 cm^{-1} e 900–1050 cm^{-1} , verifica-se um aumento de intensidade e uma mudança no perfil espectral a partir de 453 K. Esse comportamento pode estar associado à ativação térmica de modos secundários ou à superposição de bandas adicionais que emergem com o aumento da temperatura.

Figura 23: Espectros Raman do Nb_2O_5 medidos em diferentes temperaturas na faixa de 300 K a 773 K.

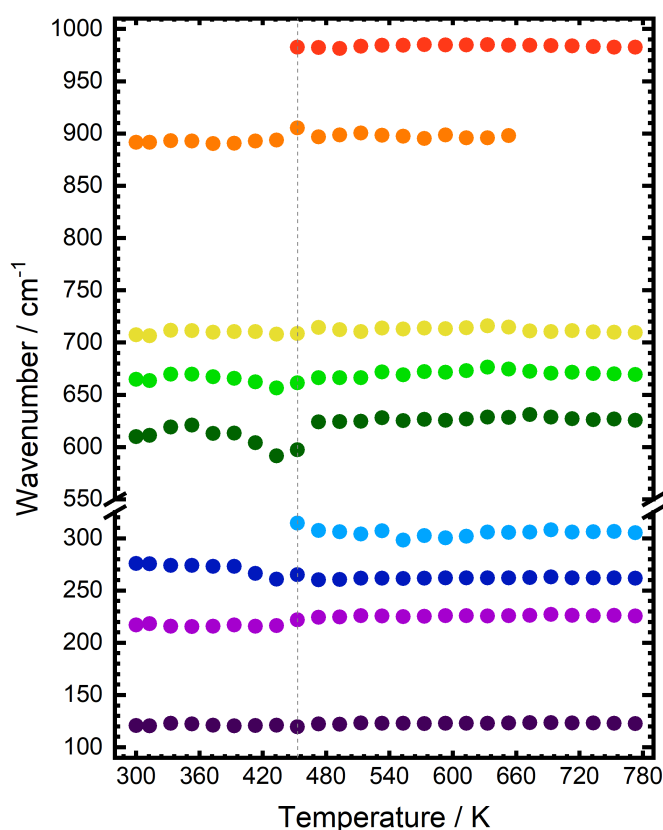


Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, para confirmar tal ocorrência, foi realizada uma análise mais detalhada da evolução espectral com a temperatura, por meio do ajuste de cada banda Raman utilizando perfis Lorentzianos. A Figura 24 apresenta a evolução das frequências dos modos Raman do Nb_2O_5 em função da temperatura, no intervalo de 300 K a 773 K. Cada ponto colorido no

gráfico corresponde à frequência de um modo vibracional característico. Observa-se que diversos modos exibem comportamento praticamente constante, com variações sutis atribuídas ao acoplamento fônon-fônon. Contudo, destaca-se uma descontinuidade marcante em alguns modos por volta de 453 K e o surgimento de dois novos modos. Esses indícios são compatíveis com uma possível transição de fase estrutural do Nb_2O_5 nessa faixa de temperatura, afetando a simetria local e a dinâmica vibracional do sistema.

Figura 24: Evolução das frequências dos modos Raman do Nb_2O_5 com a temperatura na faixa de 300 K a 773 K.

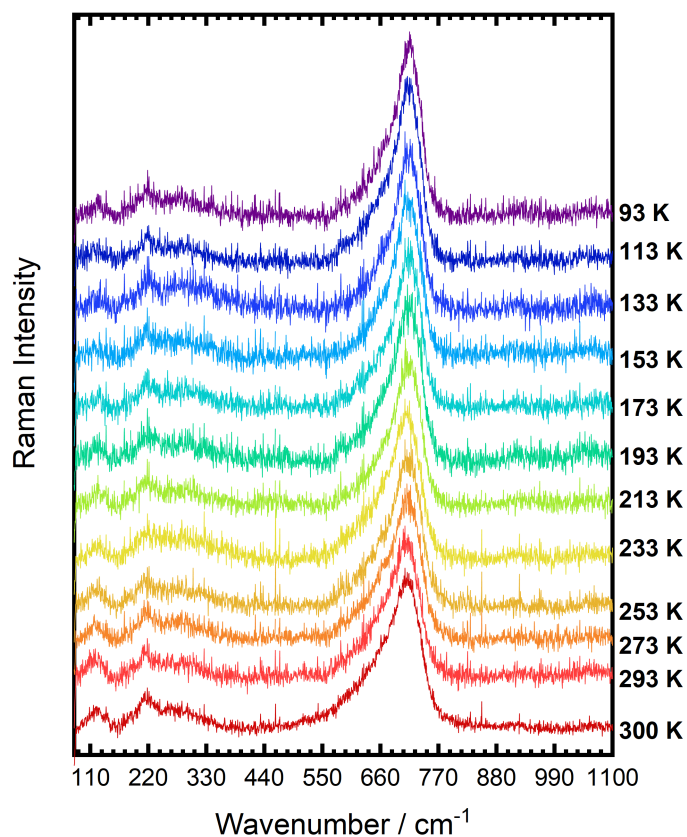


Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o objetivo de complementar a análise vibracional dependente da temperatura do Nb_2O_5 , foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em baixas temperaturas. A Figura 25 apresenta os espectros Raman do Nb_2O_5 obtidos no intervalo de 93 K a 300 K. Observa-se que, à medida que a temperatura diminui, os modos vibracionais tornam-se ligeiramente mais intensos e estreitos, como esperado devido à redução das interações fônon-fônon. Esse efeito é particularmente notável para os modos localizados entre 630–770 cm^{-1} . À medida que a temperatura decresce, os modos mostram um leve deslocamento para maiores números de onda, comportamento esperado devido à contração da rede cristalina com o resfriamento, o

que fortalece as ligações e eleva as frequências vibracionais.

Figura 25: Espectros Raman do Nb_2O_5 medidos em diferentes temperaturas na faixa de 300 K a 93 K.



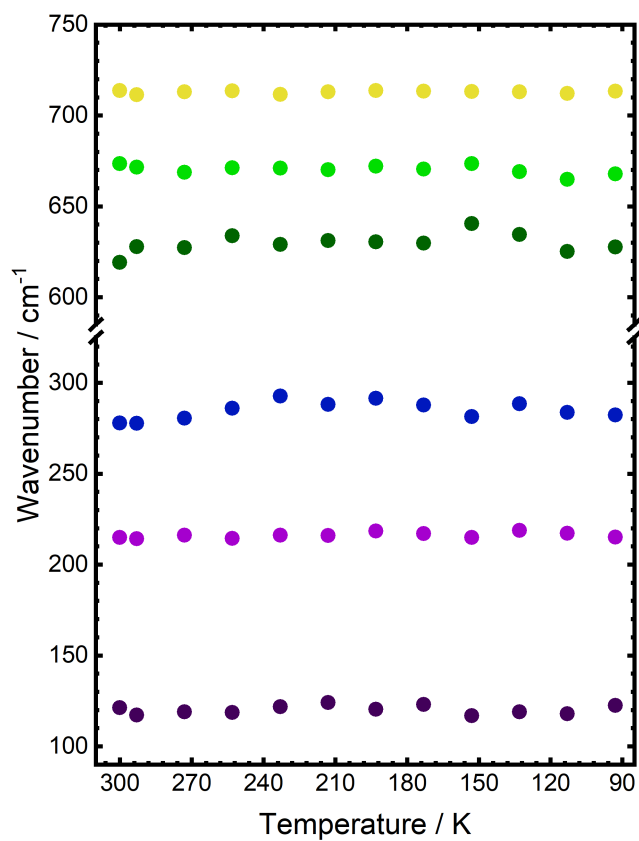
Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, diferentemente do comportamento típico em experimentos de baixa temperatura, a resolução dos modos de menor intensidade não melhora significativamente, nota-se uma dificuldade crescente em distingui-los, especialmente na região abaixo de 400 cm^{-1} . Esse efeito pode estar relacionado à baixa razão sinal-ruído nas medições a temperaturas muito baixas ou à sobreposição de modos fracos, dificultando a separação espectral. Ainda assim, os modos mais intensos, situados entre $630\text{--}770\text{ cm}^{-1}$, mantêm suas definições ao longo de toda a faixa de temperatura, servindo como referência clara da estabilidade estrutural do sistema nesse intervalo térmico.

A Figura 26 apresenta a evolução das frequências dos modos Raman dos nanofios de Nb_2O_5 na faixa de 300 K a 93 K. Observa-se que, ao contrário do comportamento típico em altas temperaturas, as frequências vibracionais exibem uma variação muito sutil com a diminuição da temperatura. Essa estabilidade indica um fraco acoplamento anarmônico fônon-fônon nessa faixa térmica. Embora os modos de vibração mantenham praticamente a mesma frequência.

Não foram identificadas discontinuidades significativas que indiquem transições de fase estruturais no intervalo analisado.

Figura 26: Evolução das frequências dos modos Raman do Nb_2O_5 com a temperatura na faixa de 300 K a 93 K.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4 CONCLUSÕES

Nesta Tese, apresentamos um estudo da espectroscopia Raman dependente de pressão e temperatura aplicado a nanofios de β -AgVO₃ e Nb₂O₅, com o objetivo de investigar suas propriedades termodinâmicas. Para o β -AgVO₃, combinamos medições experimentais com estudos computacionais de simulação de compressão hidrostática, o que permitiu uma análise aprofundada da resposta estrutural e vibracional do material sob condições extremas. Calculamos o coeficiente de expansão térmica, o módulo de volume e os parâmetros de modo Grüneisen. Já para os nanofios de Nb₂O₅, conduzimos uma investigação puramente experimental, baseada na análise sistemática dos espectros Raman, a fim de compreender sua estabilidade estrutural e os efeitos anarmônicos associados à variação de temperatura e pressão.

Nosso estudo revelou que a fase β -AgVO₃ é estruturalmente estável (ausência de transição de fase) em todas as condições de pressão e temperatura exploradas. Por meio de uma combinação de cálculos clássicos de dinâmica de rede e cálculos quânticos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), juntamente com medições detalhadas de espectroscopia Raman, conseguimos identificar e analisar os modos vibracionais característicos de β -AgVO₃.

O deslocamento para o azul observado nos modos de fônons dos nanofios de β -AgVO₃ com o aumento da pressão evidencia os efeitos da compressão da rede cristalina. Tal comportamento é característico da redução nas distâncias interatômicas sob pressão, o que resulta em um endurecimento dos modos vibracionais e, conseqüentemente, em um aumento nas frequências Raman. Esse efeito está diretamente associado ao incremento na rigidez da rede, refletindo o fortalecimento das interações interatômicas sob compressão hidrostática.

Por outro lado, os deslocamentos dependentes da temperatura observados nos modos vibracionais dos nanofios de β -AgVO₃ revelam efeitos sutis de reordenamento atômico, sugerindo que pequenas variações nas posições dos átomos dentro da célula unitária podem ocorrer em resposta ao aquecimento. Tais alterações estruturais locais, embora não indiquem uma transição de fase, influenciam as frequências vibracionais de forma complexa, refletindo a presença de interações anarmônicas e o acoplamento fônon-fônon característico desse regime térmico.

Nossa abordagem experimental e teórica combinada permitiu estimar parâmetros termodinâmicos chave para os nanofios de β -AgVO₃, como o coeficiente de expansão térmica, o módulo de compressibilidade e os parâmetros de modo Grüneisen. O coeficiente de expansão térmica é essencial para entender como o material responde a variações de temperatura, enquanto o módulo de compressibilidade fornece informações sobre a resistência do material à compressão sob pressão. Os parâmetros de modo Grüneisen, por sua vez, oferecem uma medida da sensibilidade dos modos vibracionais às mudanças de volume, sendo cruciais para a compreensão detalhada das interações vibracionais no material.

Para os nanofios de Nb₂O₅, observa-se um número reduzido de fônons Raman, e a

ausência do fônon poliédrico agudo sugere que tais modos podem estar alargados ou suprimidos na morfologia de nanofios. Esses efeitos podem estar relacionados ao confinamento de fônons ou à desordem estrutural induzida pela redução dimensional. Nos experimentos sob pressão, os resultados mostram um alargamento progressivo das bandas Raman, acompanhado de uma diminuição significativa das intensidades com o aumento da pressão. Além disso, modos vibracionais de alta intensidade, associados aos octaedros NbO_6 com compartilhamento de cantos, apresentam uma inversão nas intensidades relativas, o que pode refletir mudanças na simetria local ou na dinâmica das ligações.

Na análise dos experimentos de espectroscopia Raman em função da temperatura, observou-se que, na faixa de 300 K a 773 K, surgem alterações sutis nos espectros Raman, como mudanças nas intensidades relativas e desaparecimento de bandas específicas, o que pode ser indicativo de rearranjos estruturais locais. Análises complementares, como difração de raios X *in situ* e simulações teóricas via DFT, são recomendadas para confirmar ou refutar a ocorrência de tais processos. Por outro lado, nas medidas realizadas entre 300 K e 93 K, não foram observadas mudanças abruptas nem o surgimento ou desaparecimento de modos Raman, apenas uma baixa razão sinal-ruído, indicando a ausência de transições de fase estruturais nesse intervalo. O comportamento vibracional manteve-se coerente, sugerindo uma estabilidade estrutural dos nanofios de Nb_2O_5 em baixas temperaturas.

Esses resultados não apenas aprimoram nossa compreensão da estabilidade dos dois materiais sob condições extremas de temperatura e pressão, como também permitem determinar parâmetros físicos relevantes para o projeto de aplicações que requerem controle preciso sobre as propriedades estruturais e mecânicas. Por exemplo, em dispositivos optoeletrônicos e sensores de pressão, a capacidade de prever como os nanofios irão se comportar sob diferentes condições operacionais é fundamental para garantir desempenho e confiabilidade.

Além disso, o conhecimento detalhado dos parâmetros termodinâmicos e vibracionais pode guiar o desenvolvimento de novos materiais e compósitos baseados em $\beta\text{-AgVO}_3$ com propriedades ajustadas para aplicações específicas. A compreensão das interações anarmônicas e da resposta estrutural a condições extremas pode também inspirar estudos futuros em materiais similares, contribuindo para o avanço geral do campo da ciência dos materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] GUAN, Z. *et al.* Pressure induced transformation and subsequent amorphization of monoclinic nb₂o₅ and its effect on optical properties. **Journal of Physics: condensed matter**, [s. l.], v. 31, n. 10, p. 105401, jan. 2019.
- [2] CHOKKATTU, J. J.; NEEHARIKA, S.; RAMESHKRISHNAN, M. Applications of nanomaterials in dentistry: a review. **Journal of International Society of Preventive and Community Dentistry**, [s. l.], v. 13, n. 13, p. 32–41, jan. 2023.
- [3] AMARAL, I. R.; *et al.* Gruneisen parameters, bulk modulus, and thermal expansion coefficient of na₃mco₃po₄ (m=mn, fe, co, and ni) carbonophosphates. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 54, n. 7, p. 781–792, maio 2023.
- [4] WANG, L. *et al.* A holistic and state-of-the-art review of nanotechnology in solar cells. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [s. l.], v. 54, n. 7, p. 102–864, maio 2022.
- [5] GU, S. *et al.* Construction of direct z-scheme photocatalyst by mg_{1.2}ti_{1.8}o₅ and g-c₃n₄ nanosheets toward photocatalytic h₂ production and disinfection. **International Journal of Photoenergy**, [s. l.], n. 1, p. 6307858, jan. 2019.
- [6] PUGLISI, R. A. *et al.* Chemical vapor deposition growth of silicon nanowires with diameter smaller than 5 nm. **American Chemical Society**, [s. l.], v. 4, n. 19, p. 17967–17971, maio 2019.
- [7] LI, W.-J. *et al.* Hydrothermal synthesis of mos₂ nanowires. **Journal of Crystal Growth**, [s. l.], v. 250, n. 3, p. 418–422, maio 2003.
- [8] YANG, Q. *et al.* Synthesis of nio nanowires by a sol-gel process. **Materials Letters**, [s. l.], v. 59, n. 14, p. 1967–1970, maio 2005.
- [9] JIA, C. *et al.* Nanowire electronics: from nanoscale to macroscale. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 119, n. 15, p. 9074–9135, jan. 2019.
- [10] SOUZA FILHO, A. G. *et al.* Raman spectra in vanadate nanotubes revisited. **Nano Letters**, [s. l.], v. 4, n. 11, p. 2099–2104, 2004.
- [11] PEÑA, J. P. *et al.* Raman spectra of vanadates mv₂o₆ (m= mn, co, ni, zn) crystallized in the non-usual columbite-type structure. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 154, p. 110034, 2021.

- [12] ERRANDONEA, D. *et al.* High-pressure polymorphs of tbvo4: a raman and ab initio study. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 577, p. 327–335, 2013.
- [13] PANCHAL, V. *et al.* High-pressure lattice-dynamics of ndvo4. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 100, p. 126–133, 2017.
- [14] JANG S.- H. *et al.* Creating sers hot spots on ultralong single-crystal β -agvo3 microribbons. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 2, n. 20, p. 4051–4056, mar. 2014.
- [15] XU, J. *et al.* Synthesis and visible light photocatalytic activity of β -agvo3 nanowires. **Solid State Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 535–539, 2012.
- [16] YI, J. *et al.* One step pyridine-assisted synthesis of visiblelight-driven photocatalyst ag/agvo3. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 29, n. 20, p. 319–324, nov. 2018.
- [17] OLIVEIRA R. C. de. *et al.* Mechanism of antibacterial activity via morphology change of α -agvo3: theoretical and experimental insights. **ACS Applied Materials Interfaces**, [s. l.], v. 9, n. 13, p. 11472–11481, jul. 2018.
- [18] MAI L. *et al.* Single β -agvo3 nanowire h2s sensor. **Nano Letters**, [s. l.], v. 10, n. 7, p. 2604–2608, maio 2010.
- [19] CHEN, Z. *et al.* Lithium insertion in ultra-thin nanobelts of Ag₂V₄O₁₁/ag. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 53, n. 28, p. 8134–8137, maio 2008.
- [20] ZHAO, W. *et al.* Facile in-suit synthesis of ag/agvo3 one-dimensional hybrid nanoribbons with enhanced performance of plasmonic visible-light photocatalysis. **Applied Catalysis B: environmental**, [s. l.], v. 163, p. 288–297, 2015.
- [21] JU, P. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of β -agvo3 nanowires loaded with ag nanoparticles under visible light irradiation. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 109, p. 107–110, 2013.
- [22] LI, H. *et al.* Facile synthesis, characterization, and electrochemical performance of multi-scale agvo3 particles. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 674, p. 56–62, 2016.
- [23] MENEZES B. R. C. de. *et al.* Synthesis of β -agvo3 nanowires by hydrothermal and precipitation routes: a comparative study. **SN Applied Sciences**, [s. l.], v. 1, n. 11, out. 2019.
- [24] CHEN, T. *et al.* Control over the crystal phase, crystallinity, morphology of agvo3 via protein inducing process. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 366, n. 1, p. 80–87, 2012.
- [25] PUDUKUDY, M. *et al.* Influence of synthesis parameters on the crystalline, structural, textural, optical and photocatalytic properties of and polymorphs of agvo3 nanorods. **Materials Science in Semiconductor Processing**, [s. l.], v. 107, p. 104824, 2020.

- [26] BAYANTONG, A. R. B. *et al.* Adsorptive removal of dye in wastewater by metal ferrite-enabled graphene oxide nanocomposites. **Chemosphere**, [s. l.], v. 274, p. 129518, 2021.
- [27] YI, J. *et al.* One step pyridine-assisted synthesis of visible-light-driven photocatalyst ag/agvo3. **Advanced Powder Technology**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 319–324, 2018.
- [28] DONG, L. *et al.* Creating sers hot spots on length adjustable agvo3 nanobelts. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 677, p. 12–17, 2016.
- [29] KITTAKA, S.; MATSUNO, K.; AKASHI, H. Crystal structure of α -agvo3 and phase relation of agvo3. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 142, n. 2, p. 360–367, set. 1999.
- [30] KITTAKA S. *et al.* Interaction of ag ions with a vanadium pentoxide hydrate—formation of silver vanadate at low temperature. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 35, n. 9, p. 2185–2192, out. 2000.
- [31] OLIVEIRA R. C. *et al.* α - and β -agvo3 polymorphs as photoluminescent materials: an example of temperature-driven synthesis. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 6, p. 5939–5944, out. 2018.
- [32] BELTRÁN A. *et al.* First-principles study on polymorphs of agvo3: Assessing to structural stabilities and pressure-induced transitions. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 121, n. 49, p. 27624–27642, jul. 2017.
- [33] RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. Synthesis and structural properties of niobium pentoxide powders: a comparative study of the growth process. **Materials Research-ibero-american Journal of Materials**, [s. l.], v. 19, n. 6, nov.-dec. 2016.
- [34] NUNES, B. N. *et al.* nb2o5 dye-sensitized solar cells. In: THOMAS, S. *et al.* (Ed.). **Nanomaterials for Solar Cell Applications**. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 287–322.
- [35] IERVOLINO, G. *et al.* Photocatalytic production of hydrogen and methane from glycerol reforming over pt/tio2–nb2o5. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 46, n. 78, p. 38678–38691, 2021.
- [36] HONG, Y. *et al.* Efficient and stable nb2o5 modified g-c3n4 photocatalyst for removal of antibiotic pollutant. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 299, p. 74–84, 2016.
- [37] MADHAVI, B. *et al.* The impact of nb2o5 on in-vitro bioactivity and antibacterial activity of caf2–cao–b2o3–p2o5–sro glass system. **Ceramics International**, [s. l.], v. 47, n. 20, p. 28328–28337, 2021.
- [38] SILVA, M. K. *et al.* Evaluation of nb2o5 and ag/nb2o5 in the photocatalytic degradation of dyes from textile industries. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 19, n. 4, dec. 2002.

- [39] LIU, Y. *et al.* Recent developments in nb-based oxides with crystallographic shear structures as anode materials for high-rate lithium-ion energy storage. **Battery Energy**, [s. l.], v. 2, n. 1, jan. 2023.
- [40] GOMES, G. H. M. *et al.* The role of crystalline nb₂o₅ nanoparticles for enhanced dye adsorption and photodegradation. **Ceramics International**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 6164–6176, 2023.
- [41] JIN, J. *et al.* Architecturing aligned orthorhombic nb₂o₅ nanowires toward sodium-ion hybrid capacitor and lithium–sulfur battery applications. **FlatChem**, [s. l.], v. 27, p. 100236, 2021.
- [42] ZHANG, Z. *et al.* Synthesis of niobium oxide nanowires by polyethylenimine as template at varying ph values. **CrystEngComm**, [s. l.], n. 17, 2014.
- [43] NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 80, p. 1–37, 2016.
- [44] GOMES, G. H. de M.; ANDRADE, R. R. de; MOHALLEM, N. D. Investigation of phase transition employing strain mapping in tt- and t-nb₂o₅ obtained by hrtem micrographs. **Micron**, [s. l.], v. 148, p. 103-112, 2021.
- [45] VALENCIA-BALVÍN, C. *et al.* First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide. **Computational Materials Science**, [s. l.], v. 81, p. 133-140, 2014.
- [46] KIKUCHI, M. *et al.* Observation of shock-induced phases of nb₂o₅ single crystal under high-resolution electron microscopy. **Japanese Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 24, n. 12R, 1985.
- [47] WECK, P. F.; MOORE, N. W. Pressure-induced phase transformations in nb₂o₅ from ab initio molecular dynamics simulations. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 831, p. 140851, 2023.
- [48] MOHAMED, S. A.; EL-RAHEEM, M. M. A.; AHMED, M. R. Interplay between the heat treatment and structural and optical properties of nb₂o₅ thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [s. l.], v. 35, n. 20, 2024.
- [49] SOARES, M. *et al.* Effect of processing method on physical properties of nb₂o₅. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 501–506, 2011.
- [50] PEIRIS, S. M; PIERMARINI, G. J. **Static Compression of Energetic Materials**. [S. l.]: Springer, 2008.

- [51] WEI, B. *et al.* In situ measurement techniques using diamond anvil cell at high pressure–temperature conditions: a review. **Physica Status Solidi (a)**, [s. l.], v. 18, n. 8, aug. 2024.
- [52] MAO H. K.; XU, J.; BELL, P. M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. **Journal of Geophysical Research**, [s. l.], v. 91, n. B5, p. 4673–4676, abr. 1986.
- [53] ALENCAR, R. S. **Estudo de fônons em nanotubos de carbono e dissulfeto de molibdênio**: efeito do acoplamento entre camadas. 2016. 116 f. Tese (Doutorado em Física) - Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- [54] GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Springer, 2024.
- [55] WOODLEY, S. M. *et al.* The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 1, p. 2535–2542, 1999.
- [56] HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E. Determination of vanadium-oxygen bond distances and bond orders by raman spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 95, n. 13, p. 5031–5041, 1991.
- [57] ROZIER, P.; SAVARIAULT, J.-M.; GALY, J. β -agvo₃ crystal structure and relationships with ag₂v₄o₁₁ and agxv₂o₅. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 122, n. 2, p. 303–308, 1996.
- [58] DOWTY, E. Fully automated microcomputer calculation of vibrational spectra. **Physics and Chemistry of Minerals**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 67–79, jan 1987.
- [59] LUZ-LIMA, C. *et al.* Temperature-dependent raman spectroscopy studies of phase transformations in the k₂wo₄ and the mgmoo₄ crystals. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 65, p. 58–65, 2013.
- [60] MOURA, J. *et al.* High-pressure raman scattering on fe₂(moo₄)₃ microcrystals obtained by a hydrothermal method. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 87, p. 88–93, 2016.
- [61] PARAGUASSU, W. *et al.* Pressure-induced phase transition on k₂moo₄: a raman scattering study and ab initio calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 196, p. 197–202, 2012.
- [62] SARAIVA, G. D. *et al.* Temperature-dependent raman scattering study of k₂moo₄. **Vibrational Spectroscopy**, [s. l.], v. 58, p. 87–94, 2012.

- [63] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review Journal**, [s. l.], v. 136, p. B864–B871, nov 1964.
- [64] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review Journal**, [s. l.], v. 140, p. A1133–A1138, nov 1965.
- [65] GIANNOZZI, P. *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [s. l.], v. 21, n. 39, p. 395502, sep 2009.
- [66] GIANNOZZI, P. *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [s. l.], v. 29, n. 46, p. 465901, oct 2017.
- [67] GOEDECKER, S.; TETER, M.; HUTTER, J. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. **Physical Review B**, [s. l.], v. 54, p. 1703–1710, jul 1996.
- [68] HARTWIGSEN, C.; GOEDECKER, S.; HUTTER, J. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn. **Physical Review B**, [s. l.], v. 58, p. 3641–3662, aug 1998.
- [69] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, [s. l.], v. 23, p. 5048–5079, may 1981.
- [70] LONGUINHOS, R.; RIBEIRO-SOARES, J. Ultra-weak interlayer coupling in twodimensional gallium selenide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 18, p. 25401–25408, 2016.
- [71] OLIVEIRA, V. V. *et al.* Temperature- and pressure-dependent phonon dynamics properties of gallium selenide telluride. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 53, n. 7, p. 1275–1284, 2022.
- [72] TERRONES, H. *et al.* New first order raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 4215, feb 2014.
- [73] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, [s. l.], v. 13, p. 5188–5192, jun 1976.
- [74] DAI, Y.-H. Convergence properties of the bfgs algoritm. **SIAM Journal on Optimization**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 693–701, 2002.
- [75] BARONI, S. *et al.* Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. **Review of Modern Physics**, [s. l.], v. 73, p. 515–562, jul 2001.

- [76] OLIVEIRA R. C. de *et al.* An experimental and computational study of β -agvo3: optical properties and formation of ag nanoparticless. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 120, n. 22, p. 12254–12264, maio 2016.
- [77] SONG, J.-M. *et al.* Superlong β -agvo3 nanoribbons: High-yield synthesis by a pyridine-assisted solution approach, their stability, electrical and electrochemical properties. **ACS Nano**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 653–660, abr. 2009.
- [78] WANG, B. *et al.* High-pressure and temperature dependent raman studies on negative thermal expansion material zn2p2o7. **Results in Physics**, [s. l.], v. 61, p. 107785, 2024.
- [79] HAUSSUHL, E. *et al.* Large negative thermal expansion, thermodynamic properties, and temperature-dependent raman scattering of a new metal–organic perovskite framework [c(nh2)3][ca(hcoo)3]. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 126, n. 14, p. 6427–6435, 2022.
- [80] LI, Y. *et al.* 2d carbon graphdiyne: Development and progress on fundamental science. **Nano Today**, [s. l.], v. 48, p. 101725, 2023.
- [81] AMARAL, I. R. *et al.* Gruneisen parameters, bulk modulus, and thermal expansion coefficient of na3mco3po4 (m=mn, fe, co, and ni) carbonophosphates. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 54, n. 7, p. 781–792, 2023.
- [82] ARAUJO, F. D. V. *et al.* Temperature-dependent phonon dynamics and anharmonicity of suspended and supported few-layer gallium sulfide. **Nanotechnology**, [s. l.], v. 31, n. 49, p. 495702, sep 2020.
- [83] CARVALHO, T. C. V. *et al.* Temperature-dependent phonon dynamics of supported and suspended monolayer tungsten diselenide. **AIP Advances**, [s. l.], v. 9, n. 8, p. 085316, 08 2019.
- [84] YANG, M. *et al.* Anharmonicity of monolayer mos2, mose2, and wse2: a raman study under high pressure and elevated temperature. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 110, p. 093108, 2017.
- [85] BHATT, S. V. *et al.* Raman spectroscopic investigations on transition-metal dichalcogenides mx2 (m= mo, w; x= s, se) at high pressures and low temperature. **Journal of Raman Spectroscopy**, [s. l.], v. 45, n. 10, p. 971–979, 2014.
- [86] BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Raman spectrum of the high temperature form of nb2o5. **Journal of Materials Science Letters**, [s. l.], v. 1, 1982.
- [87] JORIO, A. *et al.* **Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems**. New York: John Wiley Sons, 2011.

- [88] SMITH, G. D. E. **Modern Raman spectroscopy**: a practical approach. New York: John Wiley Sons, 2005.
- [89] RAMAN Spectroscopy. *In*: PRACTICAL Guide to Materials Characterization. [S.l.]: John Wiley Sons, 2022. cap. 2, p. 43–76.
- [90] DRESSELHAUS, M. *et al.* **Solid State Properties**: from bulk to nano. New York: Springer Berlin, Heidelberg, 2018.
- [91] JONES, R. *et al.* Raman techniques: fundamentals and frontiers. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 14, n. 231, 2019.
- [92] SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. [S. l.]: UNESP, 2011.
- [93] CLASSICAL Theory of Rayleigh and Raman Scattering. *In*: THE RAMAN Effect. [S. l.]: John Wiley Sons, 2002. cap. 3, p. 31–48.
- [94] FUJITA, K. Micro-Raman spectroscopy. *In*: THE SURFACE SCIENCE SOCIETY OF JAPAN (org.). **Compendium of surface and interface analysis**. Springer, 2018. p. 375–379.
- [95] REICH, S.; THOMSEN, C.; MAULTZSCH, J. **Carbon Nanotubes**: basic concepts and physical properties. New York: WILEY-VCH, 2004.

APÊNDICE A – CORRELAÇÃO DOS MODOS RAMAN DOS NANOFIOS DE AgVO_3 OBSERVADOS COM OS CALCULADOS

Tabela 3: Correlação dos modos Raman observados com os calculados. Os modos vibracionais são listados de acordo com suas respectivas representações irredutíveis e frequências.

Observed (cm^{-1})	Calculated A' (cm^{-1})	Calculated A'' (cm^{-1})
	975	
	927	
887.0	877	
		876
	871	
	843	
	822	
808.5	801	
		748
731.7		722
		640
		614
	576	
	542	
	526	
	491	
	473	
	426	
	421	
	406	
391.3	404	

Continued on next page

Tabela 3: Correlação dos modos Raman observados com os calculados. Os modos vibracionais são listados de acordo com suas respectivas representações irreduzíveis e frequências.
(Continued)

	371	
340.1		343
		332
	323	
	318	318
	294	
280.7		282
		281
		272
		267
257.7	260	
244.9		248
228.5	233	
	210	
		202
	200	
174.7	177	
	174.7	
		170
		169
	159	
		124
	116	
	104	
		94
	87	
	71	

Continued on next page

Tabela 3: Correlação dos modos Raman observados com os calculados. Os modos vibracionais são listados de acordo com suas respectivas representações irreduzíveis e frequências.
(Continued)

	65	
	61	61
	53	
		51
	52	
	46	

APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Quando ondas eletromagnéticas incidem sobre um material, parte da radiação é transmitida, enquanto outra parte é absorvida ou espalhada em função das interações com o material. A porção transmitida continua a propagar-se através do material, enquanto a radiação absorvida pode induzir processos internos, como excitação eletrônica ou transições vibracionais. As propriedades eletrônicas e vibracionais de um material são fundamentais na determinação da maneira como a luz é espalhada [87].

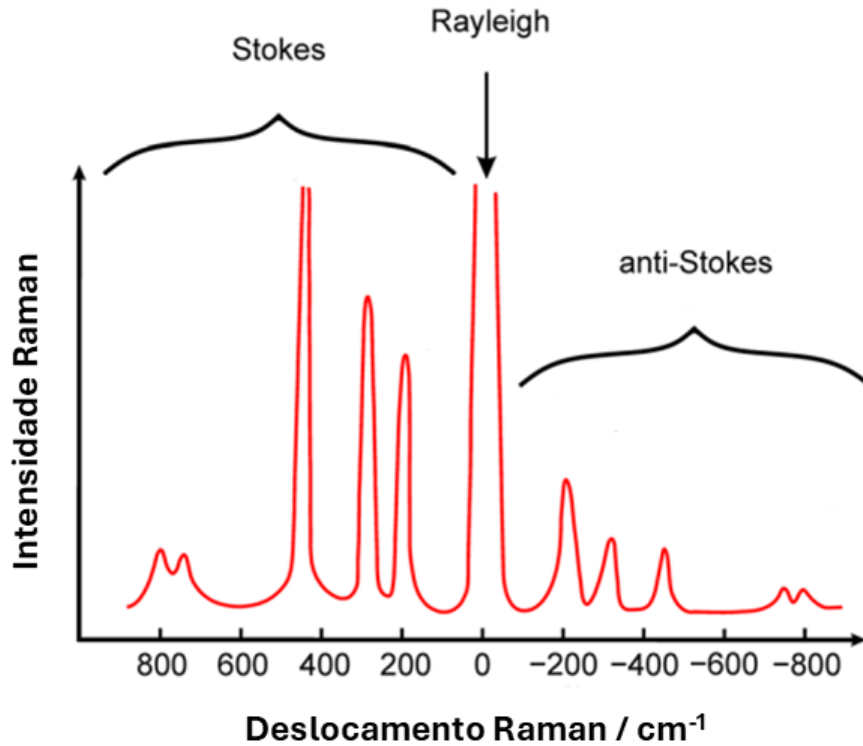
O fenômeno do espalhamento inelástico da luz foi proposto teoricamente por Smeal em 1923 e observado experimentalmente em 1928 por Raman e Krishnan. Em sua descoberta, ele utilizou um feixe de luz solar filtrada como fonte de excitação e observou o desvio de frequência a olho nu, muito antes do desenvolvimento do primeiro LASER por Maiman em 1960 [88]. Com o advento dos LASERs, o espalhamento inelástico de luz, conhecido como espalhamento Raman, tornou-se uma ferramenta importante para o estudo de excitações em sólidos e moléculas. A introdução do LASER revolucionou essa área, pois quando a luz de um determinado comprimento de onda incide sobre uma molécula, a maioria dos fótons é espalhada elasticamente, mantendo a mesma energia dos fótons incidentes. Entretanto, uma fração muito pequena (aproximadamente 1 em cada 10^6 a 10^7 fótons) é espalhada de forma inelástica, resultando em uma energia diferente, geralmente menor, para os fótons espalhados [89].

A importância do efeito Raman reside no fato de que os fótons espalhados possuem frequências distintas dos fótons incidentes, resultado da excitação ou aniquilação de uma vibração molecular. Esse desvio energético é característico, funcionando como uma impressão digital que permite identificar o tipo e a coordenação das moléculas envolvidas no processo de espalhamento, refletindo as características dos elementos e das ligações químicas presentes no material analisado [90].

Quando os estados inicial e final de um processo de espalhamento de luz são idênticos, o fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh. No entanto, se o estado inicial estiver no nível fundamental e o final em um nível de energia mais alto, o processo é denominado espalhamento Stokes. Caso o estado inicial esteja em um nível de energia mais elevado do que o estado final, o fenômeno é conhecido como espalhamento anti-Stokes. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado no processo Raman corresponde à energia de um quantum vibracional da molécula. A representação gráfica da intensidade da luz espalhada em função da diferença de energia é conhecida como espectro Raman (Figura 27).

No caso de um sólido cristalino, os modos vibracionais são chamados de fônons. Nesse caso, no espalhamento Raman, um fóton com frequência ω_0 e momento $\mathbf{K}_0$ incide na

Figura 27: Representação Gráfica dos Espectros Rayleigh e Raman.



Fonte: Adaptado de [91].

amostra e é espalhado, resultando em um fóton ($\omega, \mathbf{K}$) com uma frequência e momentos diferentes do incidente (veja Figura 28). A conservação da energia e do momento no processo de espalhamento Raman são expressas por:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_q \quad (\text{B.1})$$

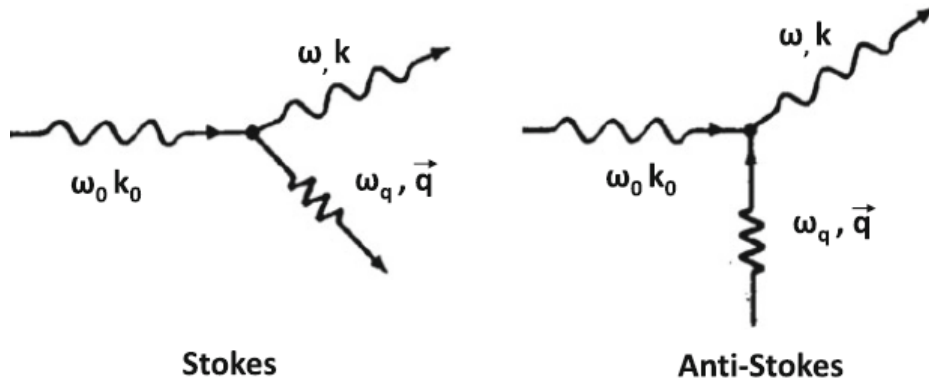
$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_0 \pm \mathbf{q}, \quad (\text{B.2})$$

onde $\hbar\omega_q$ e $\mathbf{q}$ correspondem, respectivamente, a energia e o momento do fônon que é criado ou aniquilado no fenômeno de espalhamento Raman. Os símbolos (+) e (-) indicam o espalhamento anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

Considerando que o experimento geralmente é realizado com luz (λ_{luz}) na faixa do visível (400 - 700 nm), os momentos associados ($K_0 = 2\pi/\lambda_{\text{luz}}$) ao processo de espalhamento da luz de primeira ordem são muito pequenos quando comparados com as dimensões da primeira zona de Brilloüin e os fônons ópticos acessados com espectroscopia Raman são originados do centro da zona de Brilloüin, ou seja, $\mathbf{q} \approx 0$.

Visto que o espalhamento Raman é um fenômeno óptico, seus conceitos fundamentais também podem ser explicados pelo eletromagnetismo clássico [92]. Quando um fóton interage com uma molécula, ocorre uma alteração na polarizabilidade elétrica da molécula (α) devido à influência do campo elétrico da radiação incidente ($\mathbf{E}$), que pode ser representado neste

Figura 28: Diagramas de Feynman ilustrando o espalhamento Raman de um fóton para os processos de criação (Stokes) e aniquilação de fônons (anti-Stokes).



Fonte: Adaptado de [90].

caso por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (\text{B.3})$$

Essa interação resulta na indução de um momento de dipolo elétrico, que pode ser matematicamente descrito pela seguinte equação:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{B.4})$$

sendo ν_0 a frequência da radiação incidente.

Para molécula diatômica que vibra em uma frequência ν_v e, assumindo movimento harmônico simples, sua distância internuclear pode ser escrita em função da coordenada interna $q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$, onde q_0 é amplitude vibracional. A polarizabilidade, que neste caso é simplesmente uma quantidade escalar, pode ser expandida como uma série de Taylor em função da coordenada q . Então:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 + \dots \quad (\text{B.5})$$

Considerando que os termos mais altos são negligenciados devido a pequenos deslocamentos atômicos. A substituição da equação B.5 na equação B.4 leva a:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t). \quad (\text{B.6})$$

Aplicando a identidade trigonométrica a seguir,

$$\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)], \quad (\text{B.7})$$

temos:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t)]. \quad (\text{B.8})$$

O lado direito da equação B.8 contém três termos. O primeiro termo da equação

refere-se ao espalhamento elástico da luz (Rayleigh), já que a polarização oscila com a mesma frequência da radiação incidente. Os segundo e terceiro termos representam, respectivamente, as bandas laterais associadas ao espalhamento Raman de primeira ordem anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_v$) e Stokes ($\nu_0 - \nu_v$). A condição necessária para o espalhamento Raman associado a uma determinada frequência é que $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0$ [93].

Experimentalmente, observa-se que o sinal Raman Stokes é mais intenso do que o sinal anti-Stokes. Essa diferença de intensidade ocorre porque a população de estados de energia é governada pela distribuição de Boltzmann[94]. Em condições de espalhamento Raman não ressonante e em equilíbrio térmico, a razão entre as intensidades dos sinais anti-Stokes e Stokes é expressa por:

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left[\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right]^4 \exp\left(-\frac{h\nu_v}{k_B T}\right), \quad (\text{B.9})$$

onde I_{AS} e I_S são a intensidade das linhas Stokes e anti-Stokes, respectivamente, h é a constante de Planck, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. De acordo com a equação B.8, para frequências vibracionais mais baixas, as intensidades das linhas Stokes e anti-Stokes são comparáveis, como mostra a Figura 27. No entanto, à medida que as frequências vibracionais aumentam, torna-se difícil observar experimentalmente as bandas anti-Stokes[92].

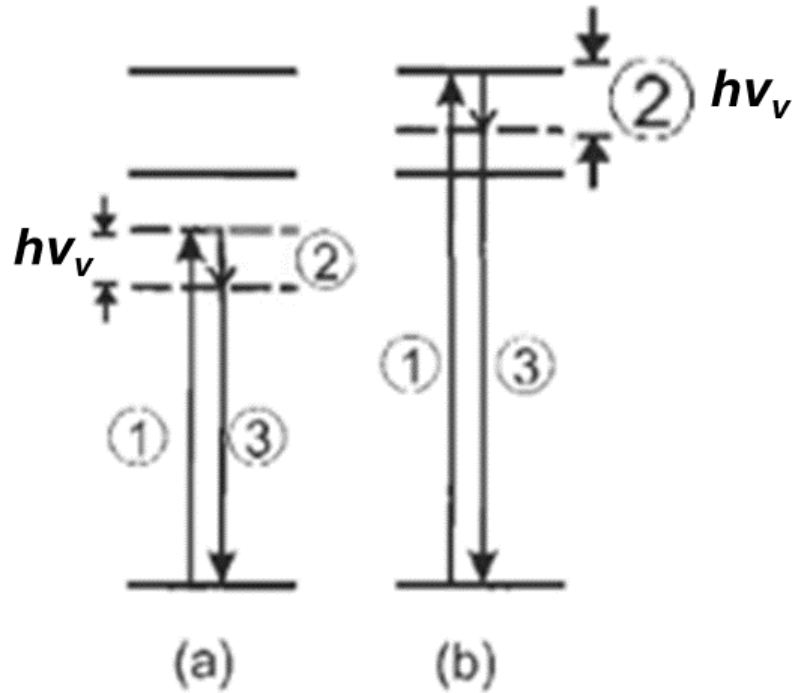
B.1 Espalhamento Raman Ressonante

Geralmente no processo de espalhamento Raman em materiais isolantes, a energia do fóton no visível não é grande o suficiente para realizar uma transição eletrônica real, portanto o elétron que absorve a energia do fóton é excitado para um estado virtual. Nos materiais semicondutores, o espalhamento Raman Ressonante, ocorre quando o LASER possui uma energia de excitação (E_{laser}) próxima/igual ao *gap* de energia (E_g) de uma transição eletrônica do material estudado, aumentando consideravelmente a probabilidade de ocorrer o espalhamento [87].

A Figura 29 esquematiza o espalhamento Raman em três passos: (1) o fóton com energia E_1 é aniquilado e excita um elétron; (2) o elétron excitado é espalhado emitindo um fônon com energia $h\nu_v$ e (3) o elétron se recombina com o buraco gerando um fóton com energia E_2 . Caso todos os estados intermediários forem virtuais (linhas tracejadas) o espalhamento é dito não ressonante (Figura 28a). No entanto, se um estado intermediário for real (linhas sólidas) o espalhamento é dito ressonante (Figura 28b). É importante lembrar que o processo Raman ressonante difere da emissão fluorescente porque os fenômenos fluorescentes levam um tempo maior (picosegundos) para ocorrer e o espalhamento Raman é um processo mais rápido (femtosegundos) [95].

O efeito de ressonância é extremamente importante para caracterizar materiais nanoestruturados, pois o sinal Raman dos nanomateriais geralmente é muito fraco devido ao tamanho muito pequeno da amostra. Jorio et al. demonstrou pela primeira vez que os espectros

Figura 29: Esquema dos espalhamentos Raman (a) não ressonante e (b) ressonante usando diagrama de níveis eletrônicos. As linhas sólidas são estados eletrônicos reais e as linhas tracejadas estados virtuais.



Fonte: Adaptado de [95].

Raman de nanotubos de carbono individuais poderiam ser medidos quando a energia incidente do LASER entra em ressonância com uma transição óptica nos nanotubos [90].

B.2 Tratamento quântico

O espalhamento Raman pode ser descrito a partir de uma abordagem da mecânica quântica, onde as componentes da polarizabilidade são expressas utilizando as funções de onda de dois estados vibracionais distintos m e n [92]. Esta abordagem permite calcular a polarizabilidade do sistema como:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau, \quad (\text{B.10})$$

onde $(\alpha_{ij})_{mn}$ representa as componentes do tensor de polarizabilidade que conectam os estados vibracionais m e n . Essa expressão fornece uma descrição detalhada da interação entre o campo eletromagnético incidente e os estados vibracionais do material. Para haver atividade Raman pelo menos um dos componentes das 6 integrais do momento de transição deve ser diferente de zero.

Partindo do desenvolvimento em série de Taylor (equação B.5) para as componentes da polarizabilidade e substituindo-as na equação B.10, chegamos à seguinte expressão:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (\text{B.11})$$

No entanto, devido à ortogonalidade das funções de onda Ψ_m e Ψ_n o primeiro termo $\int \Psi_m \Psi_n d\tau$ é nulo, uma vez que, no espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, os estados vibracionais m e n são diferentes. Para $m = n$, no entanto, esse termo não se anula, correspondendo ao espalhamento Rayleigh, onde a transição ocorre entre estados vibracionais idênticos, resultando em uma dispersão elástica da luz [92].

Para que o segundo termo da equação B.11 não seja nulo, é necessário que duas condições sejam atendidas: (1) a derivada da polarizabilidade em relação à coordenada q não seja nula, indicando que a polarizabilidade deve variar com pequenas vibrações em torno da posição de equilíbrio; (2) a integral sobre a função de onda vibracional deve ser diferente de zero.

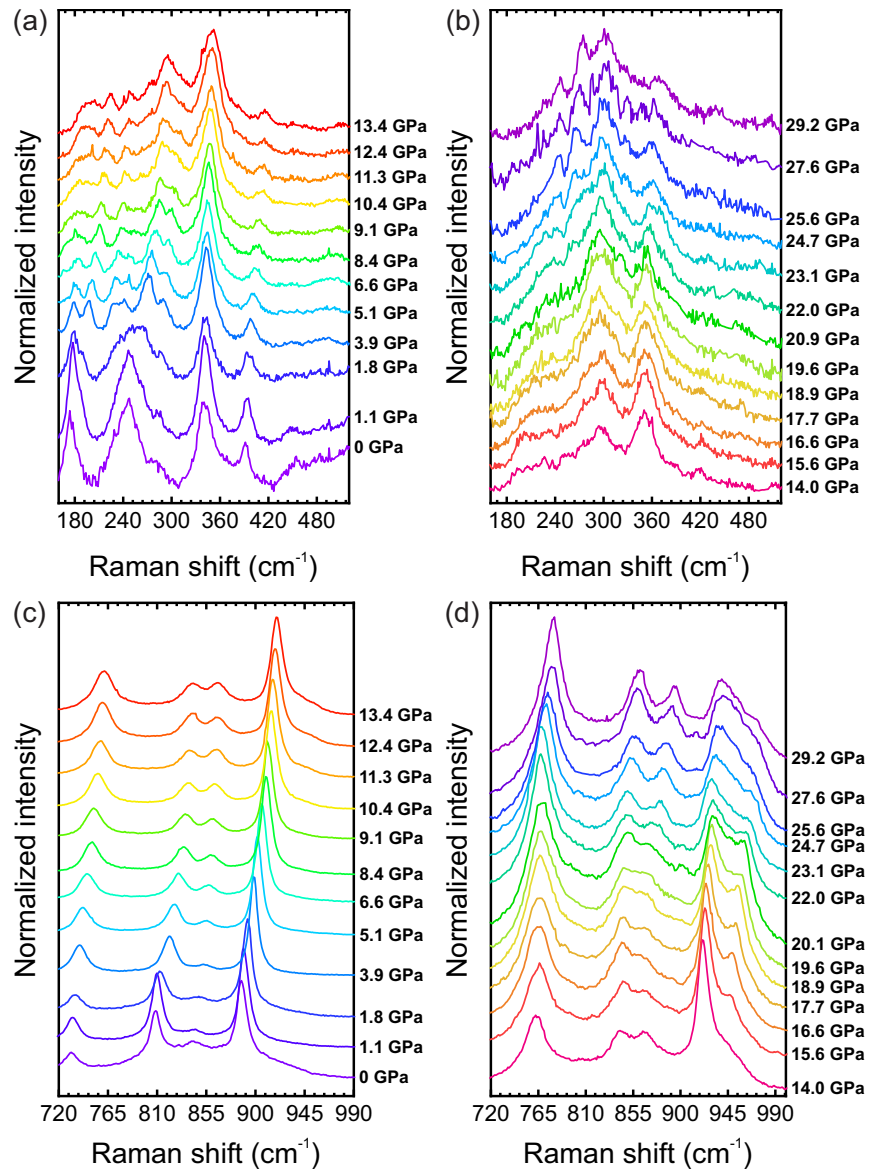
A intensidade do espalhamento Raman é proporcional ao quadrado do tensor de polarizabilidade e à quarta potência da frequência da radiação espalhada, conforme descrito pela equação:

$$I_{mn} = I_0 \frac{16\pi^2}{9c^4} \nu^4 \left(\sum_i \sum_j |\alpha_{ij,mn}|^2 \right), \quad (\text{B.12})$$

onde I_0 é a intensidade da radiação monocromática incidente e ν é a frequência da radiação espalhada.

APÊNDICE C – EXPERIMENTO DE PRESSÃO

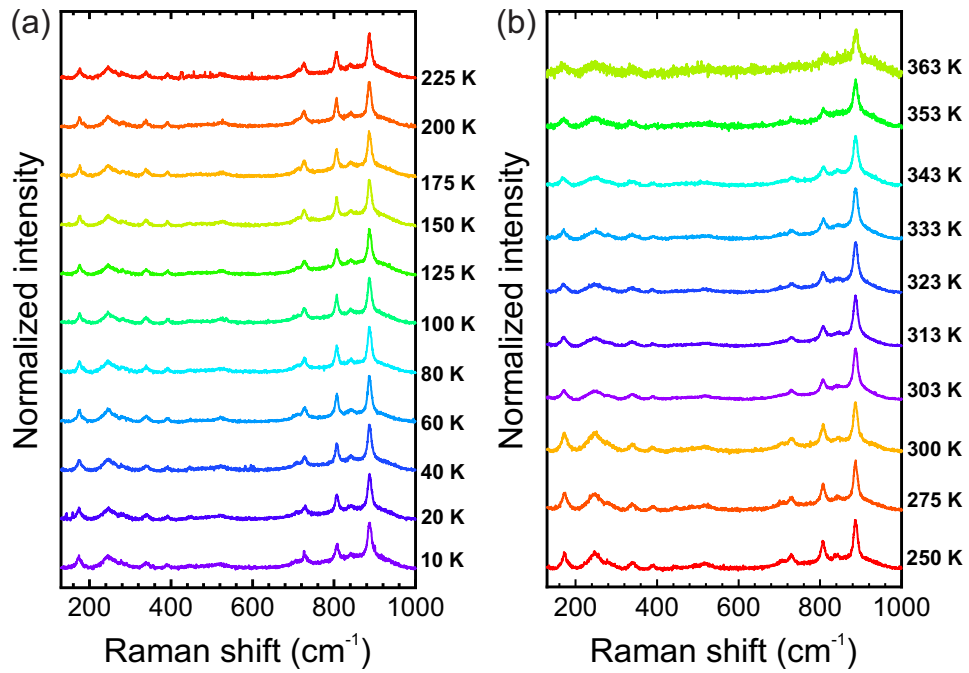
Figura 30: Espectros Raman de nanofios β -AgVO₃ medidos ao longo do ciclo de pressão completo



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE D – EXPERIMENTO DE TEMPERATURA

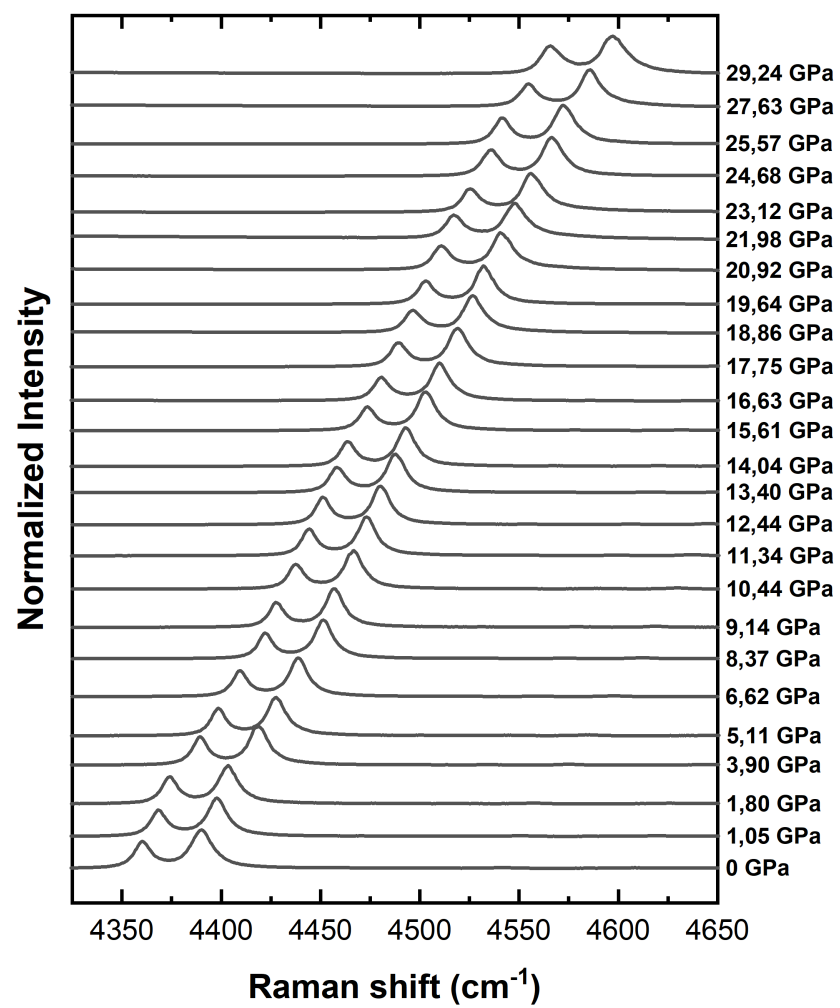
Figura 31: Espectros Raman de nanofios β -AgVO₃ medidos ao longo do ciclo de temperatura completo



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE E – EVOLUÇÃO DA BANDA DE EMISSÃO DO RUBI

Figura 32: Evolução da banda de emissão do rubi em função do aumento da pressão



Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE F – PUBLICAÇÕES

F.1 Artigos Relacionados à Tese

1. OLIVEIRA, FRANCISCO W.C., et al. Temperature and Pressure-Dependent Raman Spectroscopy study of beta-AgVO₃ Nanowires, to be submitted (2024).

F.2 Artigos publicados não Relacionados à Tese durante o período de doutorado

1. OLIVEIRA, VICTOR V. ; LEITE, FÁBIO F. ; SILVA, FRANCISCO W.N. ; OLIVEIRA, FRANCISCO W.C. ; ARAUJO, FRANCISCO D.V. ; MENEZES, ALAN S. ; PARAGUASSU, W. ; SOUZA FILHO, ANTONIO G. ; VIANA, BARTOLOMEU C. ; ALENCAR, RAFAEL S. . Temperature- and pressure-dependent phonon dynamics properties of gallium selenide telluride. JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, v. 53, p. 1275-1284, 2022.
2. SANTOS, G. F. C. ; SILVA, E. M. ; SOUSA, J. H. A. ; OLIVEIRA, F. W. C. . SOFTWARE MODELLUS COMO RECURSO PEDAGÓGICO PARA O ENSINO DO CONTEÚDOS DE FÍSICA NO ENSINO MÉDIO: ESTUDO DE CASO EM ESCOLA PÚBLICA DE FORTALEZA NO CEARÁ. EXPERIÊNCIAS EM ENSINO DE CIÊNCIAS (UFRGS), v. 18, p. 877-891, 2023