

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

JANILSON DOS SANTOS COELHO

**ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE DO $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ SUBMETIDO
A VARIAÇÕES DE PRESSÃO HIDROSTÁTICA E TEMPERATURA**

Fortaleza
2009

JANILSON DOS SANTOS COELHO

**ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE DO $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ SUBMETIDO A
VARIAÇÕES DE PRESSÃO HIDROSTÁTICA E TEMPERATURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de “Mestre em Física” – Área de concentração: Espectroscopia Raman.

Orientador: Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio.

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.

Fortaleza
2009

C617e Coelho, Janilson dos Santos
Estudo das transições de fase do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ submetido a variações de pressão hidrostática e temperatura/Janilson dos Santos Coelho. Fortaleza:[s.n.], 2009. 103 f. :il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física
Orientador: Waldeci Paraguassu Feio

1. Transição de Fase. 2. Propriedades Vibracionais. 3. Propriedades Térmicas. 4. Pressão hidrostática. 5. Estrutura. 6. Espectroscopia Raman. I. Título

CDD 535.846

JANILSON DOS SANTOS COELHO

**ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE DO $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ SUBMETIDO A
VARIAÇÕES DE PRESSÃO HIDROSTÁTICA E TEMPERATURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Física”.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof.Dr. Waldeci Paraguassu Feio (Orientador)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire (Co-Orientador)

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

A meu amado pai João Coelho da Silva e à memória de minha mãe Maria dos Santos Coelho.

A todos os meus irmãos, sobrinhos, sobrinhas, tios, tias, cunhadas e cunhados pelo apoio, respeito e amor constantes que me passaram durante esses anos.

Aos amigos e amigas de infância e colegas de turma por esses anos de estudo.

E a todas as pessoas que participaram diretamente de minha vida pessoal e profissional, e em especial à minha esposa Valéria Campos Batista Coelho.

AGRADECIMENTOS

À minha família pela compreensão, apoio e dedicação à minha pessoa.

À Prof^ª. Dr^a Regina Célia de Sousa, pela orientação e confiança em mim depositada durante minha graduação.

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho pela confiança e apoio, ao Prof. Dr. Paulo de Tarso pela Co-Orientação e atenção e em especial ao Prof. Dr. Waldeci Paraguassu pela Orientação deste trabalho, pela paciência, compreensão e dedicação a este trabalho.

Ao Dr. Mirosław Maczka da Polish Academy of Science pela amostra e pela colaboração científica a este trabalho.

Aos meus colegas de curso de graduação e em especial a Lusinete Sousa Lobato, Paulo Rogério Dias Pinheiro, Nilton Ferreira Frazão, Cledson Santana Lopes, Gislaine Varão da Silva, Luís Henrique Batista das Neves e Antonio Carlos Ferreira da Luz Filho e aos colegas mestrandos e doutorandos da UFC e em especial Cleanio, Clenilton, José Alves, Francisco, Roberto, José, Hudson, Marta Jussara e Rogelma Maria pela companhia e convivência.

A todos os moradores da REUFMA, LURAGB e CEUMA, as casas de estudante da UFMA, pela convivência durante a minha graduação e em especial a Aristoteles Coelho dos Santos, Raphael Parga di Magalhães, Valdiram Almeida da Silva, Raimundo Nonato, Wellinton Francis Varias, Jania Cássia, Beatriz Amorim, Katia Regina, Ranielma, Elizangela, Joerbed, Adailson Vicente e Claudeilson Pêssoa e aos moradores da REU 2142, casa de estudantes da UFC, pela ótima recepção a minha pessoa em Fortaleza e em especial a Francisco Rosa, Raimundo Filho, Kelvin Wilson, Tales Rangel e Francisco Luzardo.

A todos os meus amigos pela compreensão e companheirismo e em especial a Robertson da Luz Correa, Antonio Marcos Araújo Romão, Rutinaldo Santana, Maria Selidonia e Raimundo Lira Junior.

Aos Professores pelo incentivo e dedicação durante a minha graduação e em especial aos Professores Jerias Batista, Antonio Carlos, Carlos Alberto e Marilsa Mota.

Aos Professores Nilson Almeida, Raimundo Nogueira, Antonio Gomes e Murilo Almeida pela dedicação nas disciplinas do mestrado.

À minha querida esposa Valéria Campos Batista Coelho pela paciência, apoio e compreensão desde minha graduação como namorada e até hoje como minha esposa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Se pude ver mais longe, foi porque estive apoiado em ombros de gigantes”.

(Isaac Newton)

RESUMO

Materiais do tipo tungstênio bronze têm atraído a atenção da comunidade científica por suas interessantes propriedades físicas. Os tungstênios bronze hexagonais do tipo A_xWO_3 (onde $A = K, Rb, Cs$) por exemplo, são supercondutores bem conhecidos. O $RbBi_{1/3}W_{8/3}O_9$, particularmente, pertence a classe dos bronzes hexagonais de valência balanceada com formula geral $AB_xW_{3-x}O_9$ ($A = Cs, K, Rb, Cs, Tl$; $B = Bi, Nb, Ta, Zr, Sc$, etc.). Estes materiais dielétricos têm atraído um grande interesse, uma vez que, eles exibem sucessivas transições de fase, propriedades ferroelétricas e geração de segundos harmônicos. O objetivo deste trabalho foi investigar as propriedades vibracionais do sistema dopado $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ com um foco especial na dependência dos modos vibracionais com a pressão e à baixas temperaturas. Embora a estrutura do cristal $RbBi_{1/3}W_{8/3}O_9$ não seja conhecida ainda, estudos de difração de raios-x mostraram que os hexatungstatos de potássio e rubídio são isoestruturais e a simetria mais provável é a estrutura de camada ortorrômbica, $Pbn2_1$, $Pbc2_1$, $Cmm2$. Relatamos neste trabalho resultados de medidas a altas pressões hidrostáticas no intervalo de 0,0-6,6 GPa, medidas de análise térmica diferencial e termogravimétricas (DTA-TG), medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas no intervalo de 295-38 K, medidas de infravermelho à temperatura e pressão ambiente e de fotoluminescência também à temperatura e pressão ambiente e cálculos clássicos de modos de vibração. O $RbBi_{1/3}W_{8/3}O_9$ foi dopado com um pequeno percentual do metal de transição Nd com o objetivo de usá-lo, como íon sonda para realização de medidas de fotoluminescência. Com este procedimento, observamos que o Nd, ocupa um sítio de baixa simetria. As medidas com pressão revelam que o $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ apresenta uma transição de fase estrutural reversível em torno de 4 GPa quando submetido a altas pressões. Esta transição está relacionada provavelmente a reorientação das unidades octaédricas em torno do eixo c com sensíveis mudanças no pseudo plano hexagonal ab . O material também apresenta provavelmente duas sutis transições de fase a baixas temperaturas, uma em torno de 200 K e a outra em torno de 100 K. Estas transições são provavelmente devido a rotações das unidades octaédricas em torno do eixo principal do cristal, sem, contudo modificar significativamente as distâncias das ligações W-O. As medidas de infravermelho revelam a existência de moléculas de água no material. As medidas de DTA-TG revelam que a água observada na amostra é superficial e também mostram que o material é estável no intervalo de temperatura entre 30 °C e 600 °C. Pelo fato da estrutura deste material ainda não ser conhecida na

literatura. Cálculos clássicos de dinâmica de rede foram realizados no $K_{0,26}WO_3$, que possui assinatura Raman muito similar à do $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$. O objetivo deste trabalho foi entender os principais aspectos das propriedades vibracionais do $K_{0,26}WO_3$. De posse destes resultados, e devido a relação próxima entre as estruturas, foi possível discutir as modificações estruturais observadas nos espectros Raman do material $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ durante os experimentos com variação de pressão e temperatura. Um aspecto importante dos resultados dos cálculos vibracionais foi a previsão de modos vibracionais tipos tubulares relacionados às cavidades hexagonais do $K_{0,26}WO_3$.

Palavras-chaves: Propriedades estruturais. Propriedades vibracionais. Pressão. Temperatura.

ABSTRACT

Tungsten bronzes has attracted great attention owing to its interesting physical properties. Hexagonal tungsten of the form A_xWO_3 (with $A = K, Rb, Cs$), are well known superconductors. The $RbBi_{1/3}W_{8/3}O_9$ (RBW) material, belongs to the valence balanced hexagonal tungsten materials with $AB_xW_{3-x}O_9$ stoichiometry (with $A = Cs, K, Rb, Tl$, and $B = Bi, Nd, Ta, Zr, Sc$, etc.) These materials present interesting physical properties like rich sequence of phase transitions (rich polymorphism), ferroelectric properties and second harmonic generation. Despite of the unknown structure of this system (we mean spatial symmetry), X-ray experiments suggest that Rubidium and cesium hexatungstates are isostructural with orthorhombic structure belonging possibly to $Pbn21$, $Pbc21$ or $Cmm2$ space group symmetry. The aim of this work was to investigate the vibrational properties of $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ system, with special focus on the vibrational properties of this system under extreme conditions of pressure and temperature. We report in this work, a detailed study of Nd^{3+} doped RBW in which we have performed light scattering high pressure experiment in the 0,0-6,6 GPa pressure range; light scattering low temperature experiment in the 300-38 K temperature range; DTA-TG experiments; photoluminescence experiments; and lattice dynamics phonons calculation in parent structure. Our results reveal that the RBW materials experiment a pressure induced structural phase transition (SPT) at around 4 GPa. This SPT is related to rotations of octahedral units around the c axis along with subtle changes in the ab pseudo hexagonal plane. Additionally we have observed two temperature induced SPT at around 200 K and 100 K. Both 4 GPa pressure induced and 200 K temperature induced SPT seems to be driven by similar mechanisms. The 100 K temperature induced SPT seems to involve more complex rotations of octahedral. Infrared and thermogravimetric (TG-DTA) measurements reveal the observation of superficial water molecules in the RBW material. Thermogravimetric measurements indicate that the RBW is stable up to 600 °C. We have performed Lattice dynamics phonon calculations on $K_{0,26}WO_3$ (RBW closely related structure with similar Raman features) in order to get insights on the vibrational properties of hexagonal tungstates. These results allowed us to interpret the transformation mechanisms of the observed pressure and temperature induced phase transitions. The lattice dynamics calculations revealed the existence of radial and tangential motions of oxygen atoms belonging to the hexagonal cavities. The tubular like modes command the dynamics of phase transitions in hexagonal tungsten systems.

Keywords: Properties structural. Properties vibrational. Pressure. Temperature.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 MOTIVAÇÕES.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	15
1.2.1 Objetivo Geral.....	15
1.2.2 Objetivos Específicos.....	15
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	16
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1.1 Os Hexatungstos.....	17
2.1.2 Materiais com formula geral $AB_xW_{3-x}O_9$	18
2.1.3 Outros trabalhos relevantes em membros da família de materiais com fórmula geral $AB_xW_{3-x}W_9$	20
2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.2.1 GSH.....	25
2.2.2 Piezoelectricidade.....	26
2.2.3 Piroelectricidade.....	26
2.2.4 Ferroelectricidade.....	26
2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	26
2.4 INTRODUÇÃO HISTÓRICA DO EFEITO RAMAN.....	28
2.4.1 O efeito Raman.....	29
2.5 DTA-TG.....	30
2.6 INFRAVERMELHO.....	32
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	33
3.1 CRESCIMENTO DO $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ PERTENCENTE A FAMÍLIA DOS MATERIAIS $AB_xW_{3-x}O_9$	33
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	33
3.2.1 Espectroscopia Raman.....	33
3.2.1.1 Raman com Pressão Hidrostática.....	34
3.2.1.2 Raman com Baixa Temperatura.....	37
3.2.2 Infravermelho.....	38

3.2.3 Fotoluminescência.....	38
3.2.4 DTA-TG.....	39
3.3 SUMÁRIO DA INFRA-ESTRUTURA UTILIZADA.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 FASE DE PRESSÃO E TEMPERATURA AMBIENTE DO MATERIAL $K_{0,26}WO_3$ PARA ANÁLISE DO MATERIAL $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$	40
4.2 EFEITOS DA APLICAÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA NO MATERIAL $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$	52
4.2.1 Efeitos da aplicação da pressão hidrostática no material $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ em experimento de compressão.....	52
4.2.2 Efeitos da aplicação da pressão hidrostática no material $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ durante a descompressão.....	61
4.3 EFEITOS DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA SOBRE O MATERIAL $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$	67
4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DO $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$	80
4.5 LUMINESCÊNCIA DO $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$	80
4.6 DTA-TG.....	84
5 CONCLUSÕES	88
5.1 CONCLUSÕES A PRESSÃO E TEMPERATURA AMBIENTE.....	88
5.2 CONCLUSÕES DA PRESSÃO.....	88
5.3 CONCLUSÕES DA TEMPERATURA.....	89
5.4 CONCLUSÕES DO INFRAVERMELHO.....	89
5.5 CONCLUSÕES DA FOTOLUMONESCÊNCIA.....	90
5.6 CONCLUSÕES DO DTA-TG.....	90
5.7 TEMOS COMO PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHO.....	91
APÊNDICE A – Principais contribuições científicas	92
REFERÊNCIAS	101

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÕES

Os materiais, de um modo geral, quando expostos a condições extremas de temperatura e/ou pressão podem sofrer modificações em algumas de suas propriedades físicas. Estas, via de regra, decorrem de mudanças em sua estrutura e até mesmo em sua simetria. O gradiente destas mudanças está relacionado com o tempo de exposição, a faixa de temperatura e/ou pressão e, principalmente, a composição do material. A importância de se conhecer estas informações, como transformações e os mecanismos envolvidos, é entender e otimizar as propriedades físicas de interesse para aplicação tecnológica assim como a estabilidade das fases estruturais nas diversas condições de temperatura (T) e pressão (P) de interesse.

Os tungstatos, em particular, possuem várias aplicações científicas como em equipamentos eletrônicos, cintiladores, acopladores térmicos de baixa temperatura, catalisador da indústria petroquímica, baterias recarregáveis. Tungstatos de cálcio e de magnésio são largamente usados como fósforos em televisões. O tungstato de sódio, por exemplo, é utilizado como revestimento à prova de fogo e na preparação de tintas, etc. Os tungstatos também servem como matrizes para incorporação com íons de metais de transição e lantanídeos, este é o caso do material estudado nesta dissertação, que contém o metal de transição da série dos Lantanídeos o Neodímio, Nd. Alguns tipos de tungstatos também podem apresentar expansão térmica negativa (NTE), como tungstatos do tipo $A_2(WO_4)_3$ (onde $A = Cr, Co, Sc, Al, V$;

O $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ pertencem a classe dos bronzes hexagonais de valência balanceada com fórmula geral $AB_xW_{3-x}O_9$ ($A = Cs, K, Rb, Cs, Tl$; $B = Bi, Nb, Ta, Zr, Sc$, etc.). Estes materiais são dielétricos e têm atraído um grande interesse, uma vez que, eles exibem sucessivas transições de fase, propriedades ferroelétricas e geração de segundos harmônicos. Tal família possui estrutura de camada, são bronzes hexagonais de estrutura normalmente ortorrômbica, apresentando planos de clivagem. Além disso, nada se sabe a

respeito da estabilidade do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ sob condições adversas de temperatura e pressão, o que faz deste material um excelente candidato a estudos.

Todas as características listadas justificam nosso interesse em estudar o tungstato $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$. A seguir estaremos listando os objetivos deste trabalho.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi investigar diferentes propriedades físicas do sistema $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, como propriedades vibracionais, térmicas e estruturais. Assim como a dinâmica das transições de fase sofridas por este material quando submetido a condições extremas de temperatura e pressão.

1.2.2 Objetivos Específicos

Analisar o comportamento do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ quando submetido a altas pressões através de espectroscopia Raman.

Analisar o comportamento do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ quando submetido a baixas temperaturas através de espectroscopia Raman.

Analisar os modos infravermelhos do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, no intuito de investigar a existência de água superficial e estrutural no material.

Analisar o espectro de emissão do íon de Nd^{3+} no $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, no intuito de observar as transições eletrônicas do Nd^{3+} bem como o efeito dos ligantes sobre as mesmas.

Analisar as curvas de DTA-TG do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ entre as temperaturas de 30 °C à 600 °C, no intuito de descobrir a natureza da água existente no material.

Modelar por dinâmica de rede as propriedades vibracionais de sistemas correlatos.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos. No segundo capítulo apresenta-se um resumo de estudos de materiais da família $AB_xW_{3-x}O_9$ para comparação e/ou explicação de alguns dos resultados aqui encontrados e um outro resumo da fundamentação teórica das técnicas investigativas utilizadas neste estudo. No terceiro capítulo são apresentadas todas as técnicas de investigação e os procedimentos utilizados nos mesmos. No quarto capítulo temos um detalhamento dos resultados e as discussões dos mesmos. E no quinto e último capítulo estão às principais conclusões e perspectivas do estudo por nós realizado.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Os Hexatungstatos

Tungstatos são basicamente óxidos de tungstênio. Neste trabalho trataremos exclusivamente de hexatungstatos. Estes são óxidos de metais de transição com varias famílias de compostos tais como A_xWO_3 (A = metal alcalino), $A_xB_yW_{1-y}O_3$ (A = metal alcalino e B = Nb, Ta, Zr, etc.), $AB_xW_{2-x}O_6$ (A = metal alcalino e B = Nb, Ta, Al, Ti, que possuem alta condutividade iônica), $AB_xW_{3-x}O_9$ que é da família do composto estudado neste trabalho dentre outras famílias. Como dito na introdução deste trabalho, estes materiais apresentam diversas propriedades físicas de interesse, tais como ferroeletricidade, piroeletricidade, piezoeletricidade, geração de segundo harmônico, condutividade iônica, supercondutividade, etc. Devido a estas propriedades, tais materiais possuem varias aplicações científicas, como em equipamentos eletrônicos, cintiladores, acopladores térmicos de baixa temperatura, catalisador da indústria petroquímica, baterias recarregáveis. Tungstatos de cálcio e de magnésio são largamente usados como fósforos em televisões, o tungstato de sódio é utilizado como revestimento à prova de fogo e na preparação de tintas, etc. [1,2,3,4,5]. Todas estas aplicações justificam nosso interesse em estudar o tungstato $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$.

Os tungstatos também servem como matrizes para incorporação com íons de metais de transição e lantanídeos [6], como exemplo, o tungstato aqui estudado contém o metal de transição da série dos Lantanídeos, o Neodímio (Nd).

É interessante citar que outras famílias de tungstatos apresentam característica intrigantes que vem chamando a atenção de pesquisadores tal como a expansão térmica negativa (NTE) de alguns tungstatos do tipo $A_2(WO_4)_3$, onde A é um cátion (A = Cr, Co, Sc, Al, V).

Das famílias de hexatungstatos citadas é importante comentar a similaridade entre as formulas gerais e as constituições estruturais das famílias $AB_xW_{2-x}O_6$ e $AB_xW_{3-x}O_9$ como a família dos $AB_xW_{3-x}O_9$ é a família do composto aqui estudado. Então um bom entendimento

de características de membros da família dos $AB_xW_{2-x}O_6$ é importante, uma vez que, essas informações podem nos trazer perspectivas e até mesmo possíveis explicações para comportamentos dos compostos da família dos $AB_xW_{3-x}O_9$.

Maczka e seus colaboradores [7] realizaram estudos dielétricos e de capacidade calorífica no $RbNbWO_6$ que também apresenta transição de fase ferroelétrica-paraelétrica da estrutura cúbica possivelmente para estrutura tetragonal. Os compostos $AB_xW_{2-x}O_6$ apresentam compartilhamento de vértices e túneis hexagonais ocupados pelos metais alcalinos, de forma similar a apresentada na Fig. 1. Assim como os compostos $AB_xW_{3-x}O_9$, como descrito na Seção 2.3, estes dois grupos de cristais exibem alta condutividade iônica em altas temperaturas e propriedades ferroelétricas [7]. Maczka e seus colaboradores [7], no estudo realizado no $RbNbWO_6$, observaram duas transições de fase descontínuas em 356,6 K e 361,6 K, resultado não observado em materiais do tipo $AB_xW_{3-x}O_9$, como por exemplo, no $KNbW_2O_9$ [8].

Outro comportamento importante discutido por Maczka e seus colaboradores [7,9] é o comportamento da condutividade iônica que foi associada à mobilidade dos íons de metal alcalino e/ou aos defeitos da estrutura cristalina. Assim, no estudo do $RbNbWO_6$, Maczka e seus colaboradores [7] concluíram que a condutividade iônica estava associada a mobilidade do Rb^+ . Concluíram também que essa condutividade começa a aumentar significativamente em aproximadamente 200 K.

Materiais com fórmula $AB_xW_{3-x}O_9$ que é a família do composto estudado neste trabalho terá uma seção especial para se tratar e discutir alguns resultados da literatura.

2.1.2 Materiais com fórmula geral $AB_xW_{3-x}O_9$

Materiais do tipo tungstênio bronze têm chamado muita atenção da comunidade científica por suas interessantes propriedades física. Os tungstênios bronze hexagonais do tipo A_xWO_3 (onde $A = K, Rb, Cs$) por exemplo, são supercondutores bem conhecidos.

O $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$, particularmente, pertencem a classe dos bronzes hexagonais de valência balanceada com fórmula geral $AB_xW_{3-x}O_9$ ($A = Cs, K, Rb, Cs, Tl$; $B = Bi, Nb, Ta, Zr, Sc$, etc.). Estes materiais são dielétricos, enquanto que os bronzes A_xWO_3 exibem condutividade tipo metálica [2,3]. Os hexatungstatos têm atraído um grande interesse da comunidade científica por exibirem sucessivas transições de fase, propriedades ferroelétricas, anti-ferroelétricas e geração de segundos harmônicos. No entanto, os dados disponíveis, desta

classe de compostos, são limitados, isto é, pouco se sabe, a respeito destes materiais, além dos parâmetros da rede cristalina obtidos dos estudos de amostras policristalinas por difração de raios-x e das temperaturas de transição de fase obtidas dos estudos de propriedades dielétricas em amostras cerâmicas. Somente em alguns poucos materiais foram realizadas medidas de difração de raios-x a temperatura ambiente e estudos dielétricos da dependência da temperatura de transição de monocristais [1].

Apesar de poucos dados sobre os membros da família de compostos $AB_xW_{3-x}O_9$, sabe-se que os bronzes de tungstênio possuem estruturas formadas por octaedros WO_6 ligados simultaneamente pelo compartilhamento de seus átomos de oxigênio apicais ($O_{ap.}$) (ver Fig. 1a) e de seus oxigênios equatoriais ($O_{eq.}$) (ver Fig. 1c). O compartilhamento dos átomos $O_{eq.}$ formam os anéis hexagonais, $(O_{eq.})_6$, e estes anéis formam os túneis hexagonais ao longo da direção c onde os átomos de metais alcalinos estão localizados (ver Fig. 1c). Uma investigação detalhada dos bronzes A_xWO_3 mostra que os átomos de W no octaedro estão deslocados na direção de uma aresta. Os átomos de W juntamente com os átomos de W dos octaedros adjacentes também formam um anel hexagonal e são inclinados em relação ao eixo principal (ver Fig. 1b e 1c). Uma importante consequência desta inclinação é que os anéis adjacentes $(O_{eq.})_6$ são ligados de forma a adotar uma estrutura de camada (ver Fig. 1b e 1d).

Quando os íons de W^{6+} são parcialmente substituídos por íons maiores (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Zr^{4+} e Bi^{3+}) há uma diminuição do período a e um aumento do período c . Este comportamento indica que as distâncias entre os átomos de tungstênio no plano hexagonal ab torna-se menor, isto é, os octaedros de WO_6 são mais “compactados”. E o aumento do período c indica que as distâncias entre os átomos de tungstênio na direção c aumentam.

Os bronzes $AB_xW_{3-x}O_9$ cristalizam à temperatura ambiente, geralmente em estrutura ortorrômbica [1].

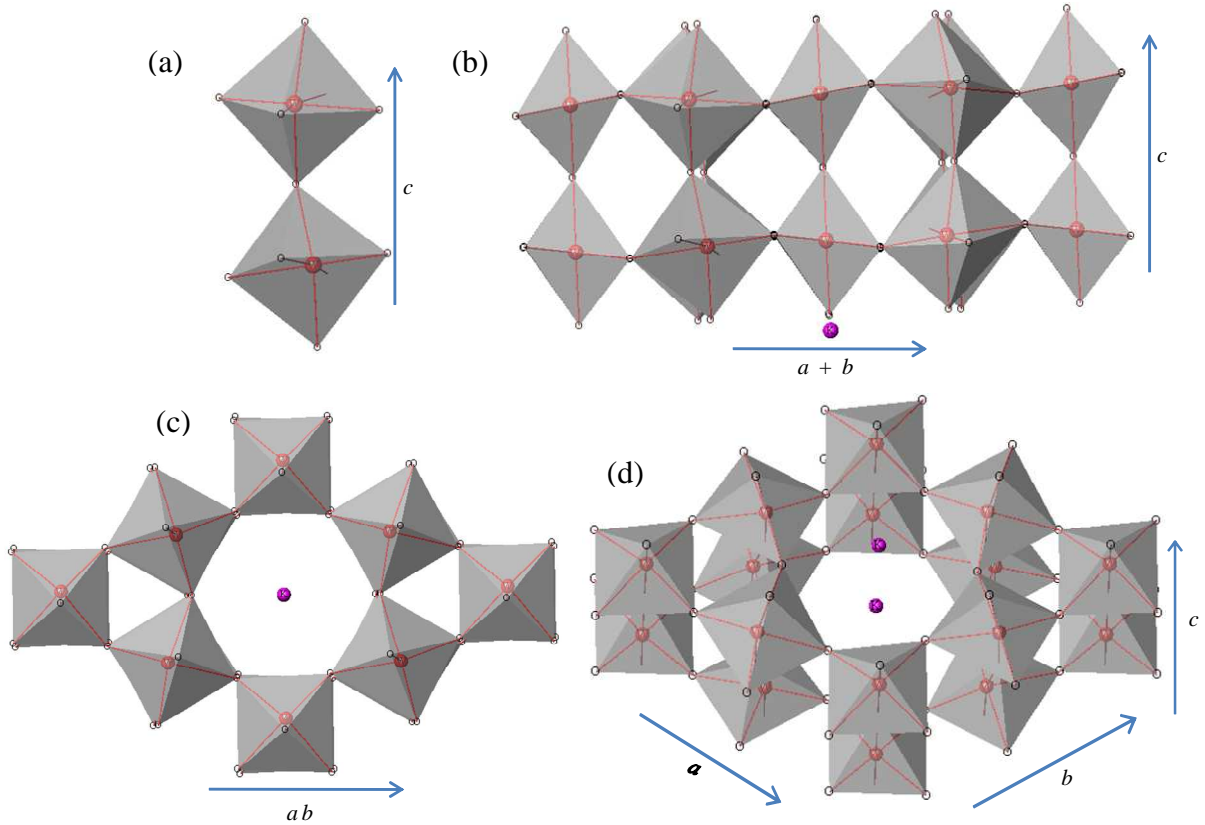


Figura 1. Estrutura dos materiais tipo $AB_xW_{3-x}O_9$, observado de diferentes eixos.

2.1.3 Outros trabalhos relevantes em membros da família de materiais com fórmula geral $AB_xW_{3-x}O_9$

Uma lista de parâmetros a e c (na notação hexagonal) calculados para diferentes materiais, usando difração de pó, estão sumarizadas na Tabela 1 [1]. Estes resultados mostram que os períodos a e c aumentam com o aumento do tamanho dos raios dos íons de metais alcalinos. Este efeito é mais significante para o período c . Comportamento similar tem sido observado para os bronzes A_xWO_3 . A substituição dos átomos de W por outros metais, também provoca um aumento do período c , porém, provoca uma diminuição do período a , esta influência, significativa, em relação aos metais alcalinos é sentida na seguinte ordem ($Cr < Zr < Ta < Nb$), ver tabela [1].

Tabela 1. Parâmetros da célula unitária calculados para diferentes bronzes $AB_xW_{3-x}O_9$ [1].

Composição	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	c/a
$K_{0,26}WO_3^a$	7,373	7,53	1,021
$KCr_{1/3}W_{8/3}O_9$	7,302	7,537	1,032
$KZr_{1/2}W_{5/2}O_9$	7,323	7,638	1,043
$KTaW_2O_9$	7,307	7,665	1,049
$KNbW_2O_9$	7,295	7,746	1,062
$Rb_{0,29}WO_3^a$	7,38	7,56	1,024
$RbCr_{1/3}W_{8/3}O_9$	7,293	7,538	1,034
$RbZr_{1/2}W_{5/2}O_9$	7,366	7,680	1,043
$RbTaW_2O_9$	7,328	7,710	1,052
$RbNbW_2O_9$	7,310	7,781	1,064
$Cs_{0,29}WO_3^a$	7,412	7,600	1,025
$CsCr_{1/3}W_{8/3}O_9$	7,342	7,637	1,040
$CsZr_{1/2}W_{5/2}O_9$	7,404	7,752	1,047
$CsTaW_2O_9$	7,367	7,786	1,057
$CsNbW_2O_9$	7,351	7,864	1,070

Como podemos, observar quanto maior o porcentual de átomos de tungstênio substituídos, maior é a distorção estrutural, exceto para os átomos de Ta e Nb. Tal comportamento deve ser fruto de um maior deslocamento dos átomos de Nb em relação aos Ta no octaedro. Este comportamento é responsável pela diminuição da temperatura de transição nos tantalatos em relação aos niobatos [1].

Maczka e seus colaboradores [3] utilizaram análise de teoria de grupo do grupo fator do $K_{0,26}WO_3$ para analisar os resultados do composto $KNbW_2O_9$, uma vez que os mesmos são da mesma classe de compostos e possuem estruturas cristalinas parecidas, eles perceberam que o número de modos observados é muito menor do que o previsto pela análise do grupo fator, tal efeito foi atribuído ao fato de muitos modos exibirem energia similar resultando em bandas muito largas. Observaram também que, quando a temperatura diminuiu a largura das bandas também diminuiu.

Neste mesmo trabalho Maczka e seus colaboradores [3] utilizaram o fato de que a substituição de átomos de W por átomos de Ga no composto de $Rb_{0,81}Ga_{0,27}W_{2,73}O_9$ formam ligações que podem ser tratadas como osciladores independentes. Estes autores utilizaram esta abordagem para analisar as bandas em torno de 950 cm^{-1} , referentes a estiramentos (W–O–). A observação da pequena largura desta banda Raman e de muitas bandas da rede cristalina

abaixo de 300 cm^{-1} levaram Maczka e seus colaboradores [10] sugerirem que as vacâncias dos átomos de W não são aleatórias.

Macalik e seus colaboradores [2] doparam o KNbW_2O_9 com o íon opticamente ativo Eu^{3+} para analisar as propriedades de fotoluminescência desde composto dopado, o mesmo foi investigado em temperatura ambiente e na temperatura de nitrogênio líquido. Neste estudo Macalik e seus colaboradores concluíram que o Eu^{3+} ocupa duas posições cristalográficas distintas. Estes autores supuseram que devido ao fato da grande diferença entre os tamanhos dos íons de $\text{W}^{6+}(0,6\text{Å})$ e $\text{Eu}^{3+}(0,98\text{Å})$, os íons Eu^{3+} não substituíam os W^{6+} mas sim localizavam-se nos túneis hexagonais, quais possuem tamanho compatível. No espectro infravermelho do KNbW_2O_9 , foi observado a presença de moléculas de água nos túneis hexagonais e na superfície do cristal, uma vez que somente a superfície e os túneis hexagonais do cristal possuem tamanho compatível para a inclusão de moléculas de água. Como também já tinha sido observado moléculas de água no RbNbWO_6 , estes autores supuseram que qualquer tungstênio bronze hexagonal de metal alcalino contém moléculas de água em seus anéis hexagonais. Neste trabalho os autores, realizaram medidas de difração de raios-x e baseados nos resultados destas medidas relatam que, no RbNbWO_6 , o W pode ocupar quatro diferentes posições de simetria local C_{2v} , C_s , C_2 e C_1 , enquanto que o Rb ocupa dois sítios de simetria C_s e C_{2v} . Macalik e colaboradores [2] relataram também que, dentre os bronzes hexagonais, a porcentagem de metal alcalino é menor do que o valor teórico ideal de $x = 0,33$ possibilitando assim que alguns túneis hexagonais fiquem vazios, e reforçando a suposição de que tanto os íons Eu^{3+} quando as moléculas de água ocupam alguns túneis hexagonais. Baseado nestes trabalhos realizamos medidas de fotoluminescência e de infravermelho no $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ para analisar estas propriedades no material em estudo.

As propriedades vibracionais dependem muito pouco da natureza do íon de metal alcalino. Somente poucos modos de baixa frequência mostraram uma dependência significativa de suas frequências com a massa do átomo B substituído no lugar do átomo de W nas estruturas dos bronzes $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$. Tal resultado indica um forte acoplamento entre os modos vibracionais [1].

Sabe-se, também, que as transições de fase nos bronzes e nos óxidos de tungstênio estão normalmente relacionadas com os deslocamentos dos átomos de W do centro do octaedro WO_6 e a inclinação do mesmo. Portanto, os modos vibracionais associados com os movimentos translacionais dos átomos de W, modos em torno de 250 cm^{-1} , e as vibrações externas do octaedro WO_6 , modos em torno de 98 cm^{-1} devem ser os mais sensíveis às transições de fase [1].

Maczka e seus colaboradores [1] em outro estudo sobre bronzes $AB_xW_{3-x}O_9$, onde $A = K, Rb, Cs$ e $B = Nb, Ta, Zr, Cr$, mostraram que as frequências das bandas discutidas são sensíveis a razão c/a . Neste estudo, ficou claro que as frequências dos modos no intervalo de $900-960\text{ cm}^{-1}$ ($-W=O$) e dos modos no intervalo de $570-690\text{ cm}^{-1}$ ($O-W-O$) são modos tipo estiramentos. O número de onda destes modos aumentam enquanto que os números de onda das bandas 800 e 746 cm^{-1} diminuem com a diminuição da razão c/a . Este comportamento foi atribuído a diminuição da compressão dos anéis hexagonais formados por átomos de oxigênios equatoriais com diminuição da razão c/a .

H. Y. Chang e seus colaboradores [5] estudaram os materiais $KNbW_2O_9$, $RbNbW_2O_9$ e o $KTaW_2O_9$ e concluíram que os mesmos são ferroelétricos, ortorrômbicos, isoestruturais e cristalizam-se no grupo espacial $Cmm2$. Os parâmetros de rede deste trabalho são listados na Tabela 2. Esses materiais exibem compartilhamento de vértices MO_6 ($M = Nb^{5+}/W^{6+}$ ou Ta^{5+}/W^{6+}) formando o octaedro, com o K^+ ou Rb^+ ocupando os túneis “hexagonais”, Figura 2. Nestes materiais, os metais de transição d^0 , Nb^{5+} , Ta^{5+} e o W^{6+} são deslocado do centro de seus octaedros, Fig. 3, fato atribuído ao efeito Jahn-Teller de segunda ordem.

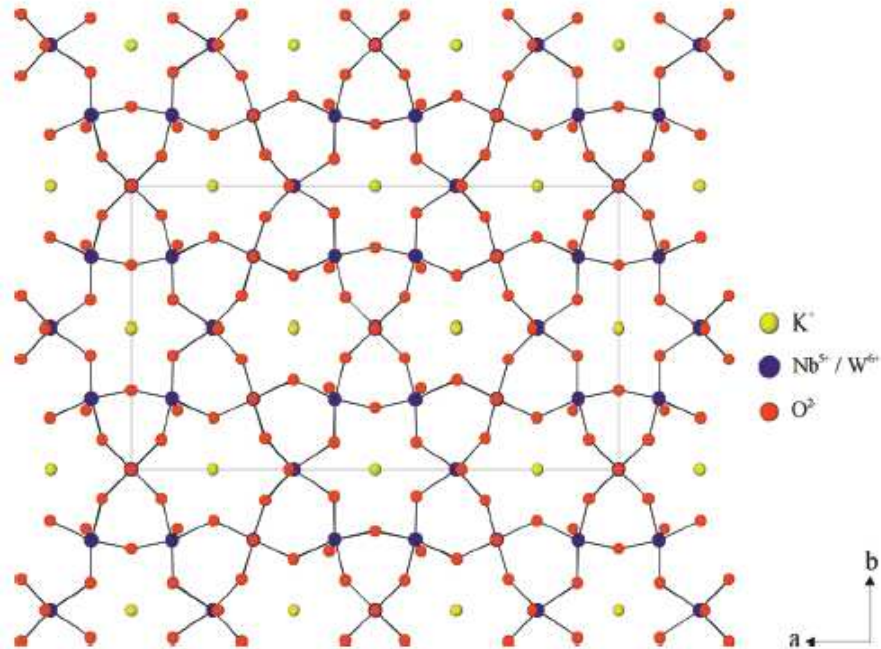


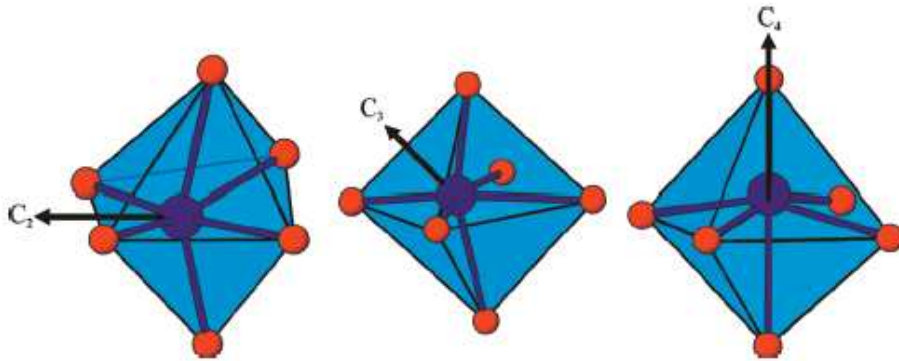
Figura 2. Diagrama esfera e bastão do $KNbW_2O_9$ no plano ab [5].

Tabela 2. Dados cristalográficos dos cristais KNbW_2O_9 , KTaW_2O_9 e RbNbW_2O_9 [5].

Composição	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
KNbW_2O_9	21,9554	12,60725	3,87748
KTaW_2O_9	22,0025	12,68532	3,84456
RbNbW_2O_9	22,00985	12,66916	3,8989

H. Y. Chang e seus colaboradores [5] concluíram também que as magnitudes da eficiência da geração de segundos harmônicos, do efeito piezelétrico, do coeficiente piroelétrico e da polarização ferroelétrica são fortemente dependentes na distorção para fora do centro, dos octaedros, dos metais de transição d^0 .

O efeito Jahn-Teller de segunda ordem ocorre quando os orbitais vazios d do metal misturam-se com os orbitais p preenchidos dos óxidos ligantes. Na extensão da estrutura, esta mistura resulta em uma distorção espontânea dos cátions de metais que removem a degenerescência próxima dos orbitais p e d . O metal d^0 desloca-se do centro do octaedro para uma aresta, face ou vértice. Como visto na Figura 3, assim resultando, em geometrias polares com simetrias locais do tipo 1, 2, $mm2$, 3, $3m$, 4 ou $4mm$ [5].

Figura 3. Distorção intra octaedral do cátion d^0 para uma aresta (C_2), uma face (C_3) e um vértice (C_4) [5].

Tendo em vista estes trabalhos aqui citados realizou-se o estudo do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ que teve como objetivos investigar as propriedades vibracionais do sistema dopado $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, com um foco especial na dependência dos modos vibracionais com variações de pressão hidrostática e temperatura através de espectroscopia Raman, analisar os modos infravermelhos do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, no intuito de investigar a existência de água superficial e estrutural no material e analisar o espectro de emissão do íon de Nd^{3+} no $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, no intuito de observar as transições eletrônicas do Nd^{3+}

bem como o efeito dos ligantes sobre as mesmas, analisar as curvas de DTA-TG e realizar um modelagem das propriedades vibracionais em sistemas correlatos através de dinâmica de rede.

É baseado nestes trabalhos que relatamos e discutimos em nosso trabalho resultados de medidas de espalhamento Raman à altas pressões hidrostáticas, no intervalo de 0,5-6,6 GPa, medidas de espalhamento Raman a baixas temperaturas, no intervalo de 295-38 K, medidas de infravermelho a temperatura ambiente, medidas de DTA-TG, no intervalo de temperatura entre 30 °C e 600 °C, e medidas de fotoluminescência a temperatura ambiente.

2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Tendo em vista que materiais com fórmula geral $AB_xW_{3-x}O_9$ cristalizam-se em estrutura polar, estaremos neste ponto explicando alguns fenômenos físicos relacionados à estas estruturas.

O conceito de momento de dipolo em sistemas simples, por exemplo, H_2O é retilíneo dirigido do elemento eletropositivo para o elemento eletronegativo. Em compostos que exibem estrutura extensa, por exemplo, óxidos metálicos a polaridade é bem mais complicada. Os materiais sólidos considerados polares devem cristalizar em simetrias 1, 2, 3, 4, 6, m, mm2, 3m, 4mm ou 6mm. Onde as direções polares já estão “especificamente” definidas. Estes materiais polares possuem Geração de Segundo Harmônico, Piezoelectricidade, Piroelectricidade e Ferroelectricidade. Portanto, definiremos de forma sucinta a Ferroelectricidade, Geração de Segundo Harmônico (GSH), Piroelectricidade e a Piezoelectricidade [5].

2.2.1 GSH

A GSH ou dobramento de número de onda pode ser definido como a conversão de um comprimento de onda ou número de onda específico de luz em seu valor original pela metade [5].

2.2.2 Piezoeletricidade

Piezoeletricidade é a propriedade do material de torna-se eletricamente polarizado quando submetido a um estresse mecânico [5,11].

2.2.3 Piroeletricidade

O efeito piroelétrico pode ser definido como uma mudança na polarização espontânea, P_s , com função da temperatura. O coeficiente piroelétrico, \mathbf{p} , é um vetor, em unidades de $\mu\text{Cm}^{-2}\text{K}^{-1}$, pode ser definido como

$$\mathbf{p} = \frac{dP_s}{dT} [5]. \quad (1)$$

2.2.4 Ferroeletricidade

A Ferroeletricidade pode ser formalmente definida como um material piroelétrico que tem uma polarização reversível. Portanto, o material para ser polar, deve possuir momento de dipolo permanente e deve ser capaz de ter este momento revertido na presença de um campo elétrico externo [5,11].

2.3 FOLOLUMINESCÊNCIA

Em 1906, J. Becquerel descobriu que as linhas de absorção dos elementos terras raras tornam-se mais intensas e localizadas á medida que a temperatura diminui. Becquerel e seus colaboradores constaram, pela primeira vez, que o espectro de absorção consiste de linhas localizadas igualmente aos gases. Em 1907, Becquerel observou também que algumas linhas espectrais de absorção apresentavam efeito Zeeman em um campo magnético. Em 1929, Bethe observou que a separação das linhas de absorção no campo cristalino está relacionada com a simetria do campo dos ligantes, baseado nesta observação, neste mesmo ano, Becquerel

sugeriu que o íon de um elemento num complexo está sob a influência do campo elétrico originado pelos ligantes. Devido à camada $5s^25p^6$ os elétrons mais internos 4f sentem muito poucos o efeito do campo dos ligantes por causa da blindagem eletrostática. Por isso, o efeito Stark sobre os níveis de energia dos íons terras raras é muito pequeno, poucas dezenas de meV , e estes são tratados em regime de campo cristalino fraco [12].

Um íon de Lantanídeo (Ln^+) excitado, por exemplo, Nd^+ , pode relaxar para o estado inicial através de uma transição radiativa ou por emissão de fônons ou pela transferência de seu excesso de energia para uma Ln^+ mais próximo ou pela combinação de relaxações. Em geral, em baixas concentrações de íons dopantes as interações entre os íons opticamente ativos Ln^+ são desconsideradas e a curva de decaimento fluorescente pode ser ajustada diretamente por uma função exponencial simples para determinar o tempo de vida do nível emitindo. Contudo, quando a concentração é grande se faz necessário considerar as interações entre os íons receptores e doadores, tornando a curva de decaimento não exponencial. Porém, para o íon Nd^+ , o único que mesmo em baixas concentrações deve ser considerada as interações, em nosso caso 2%, e neste caso uma função bi-exponencial pode ajustar a curva de decaimento e o tempo médio de vida da emissão pode ser avaliado [13].

Quando o íon de Nd^+ é excitado de seu estado inicial para níveis de maior energia do que $^4F_{3/2}$, estes decaem não radioativamente para níveis menores a baixo do estado $^4F_{3/2}$ devido aos gaps de energia muito pequenos entre seus níveis adjacentes. Como o gap de energia entre o nível metaestável $^4F_{3/2}$ e seu menor nível é suficientemente grande, aproximadamente 1786 nm, as transições radiativas predominaram no estudo de Balakrishnaiah e seus colaboradores [13], ver Fig. 4, e provavelmente predominaram no presente trabalho.

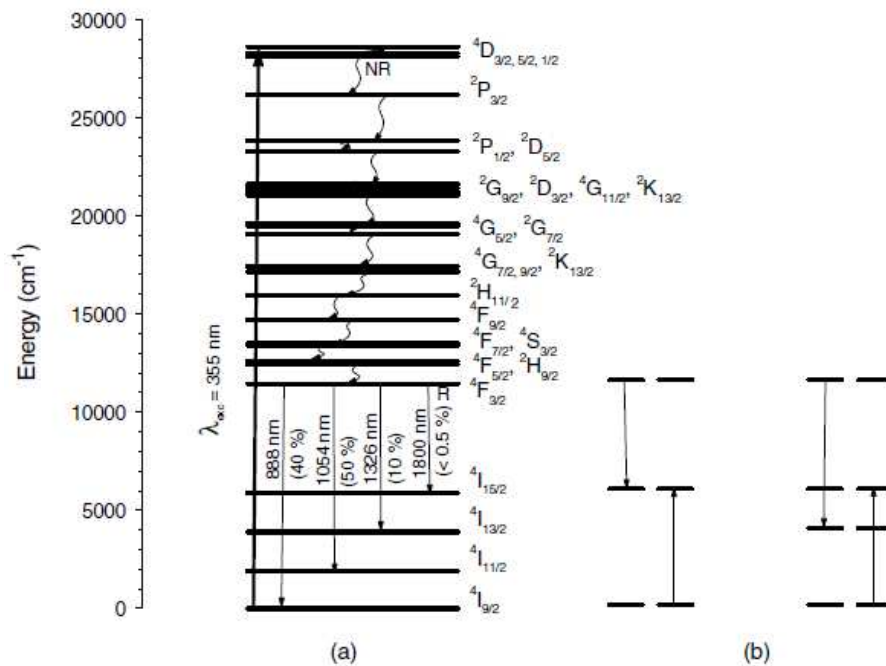


Figura 4. Diagrama dos níveis de energia do íon de Nd³⁺. (a) Transições radioativas, R, mostradas por setas retas e transições não radioativas, NR, mostradas por setas curvas. (b) Canais de cruzamento de relaxação.

Balakrishnaiah e seus colaboradores [13] estudaram vidros fosfatos e fluorfosfatos dopados com diferentes concentrações de íons de Nd³⁺ e observaram que o tempo de vida do nível ⁴F_{3/2} diminui com o aumento da concentração íons de Nd³⁺. Concluíram também que a interação responsável pelo cruzamento da relaxação entre os doadores e os receptores é do tipo dipolo-dipolo.

Jayasankar e seus colaboradores [14] também estudaram vidros fosfatos e fluorfosfatos dopados com diferentes concentrações de íons de Nd³⁺, além das conclusões de Balakrishnaiah e de seus colaboradores [13], concluíram também que a extinção do tempo de vida e o aumento da natureza não exponencial das curvas de decaimento com o aumento da concentração pode ser atribuído a energia de transferência através do cruzamento entre dois íons de Nd³⁺.

2.4 INTRODUÇÃO HISTÓRICA DO EFEITO RAMAN

Em 1922, Leon Brillouin tratou teoricamente o espalhamento de luz considerando a agitação térmica dos átomos em um cristal, e predisse o surgimento de duas bandas de frequências em torno da frequência da luz incidente. Disse que essas bandas de frequências

resultam de um deslocamento Doppler devido á geração de uma onda sonora produzida pela onda de luz quando ela choca-se com as moléculas em seu caminho e mostrou que o deslocamento na frequência é função do ângulo de observação e da velocidade do som no meio [15]. Em 1923, Smekal prévio o denominado efeito Raman que descreve o fenômeno de espalhamento inelástico da luz através da matéria. No entanto, a observação e interpretação correta foi feita pela primeira vez por Chandrasekhara Venkata Raman e Kariamanikkam Srinivasa Krishnan também em 1928, na Índia. Independentemente e simultaneamente na Rússia, Grigory Landsberg e Leonid Mandelstam deram contribuições semelhantes, porém trabalhando com quartzo estudando o espalhamento de luz por um sistema com dois níveis de energia quantizados, notaram a existência de outras bandas no espectro da luz espalhada [16]. A instrumentação disponível na época do descobrimento do efeito Raman era rudimentar e inicialmente apenas, materiais transparentes eram analisadas. C. V. Raman utilizou a luz do Sol como fonte de radiação, um telescópio como coletor e chapas fotográficas como detectores.

A falta de uma fonte de luz coerente dificultava o estudo, o que mudou apenas com a invenção do laser na década de 1960, sendo o físico brasileiro Sérgio P. S. Porto um pioneiro no uso da radiação de lasers na espectroscopia Raman.

Essa área experimental engloba experimentos integrados no tempo ou experimentos com resolução temporal ultra-rápida [6,11]. Mas, foi nas décadas de 70 e 80 que ocorrem os maiores desenvolvimento na utilização dessa técnica [10,16,17].

O grande físico Sérgio Porto foi um grande incentivador do grupo de espalhamento de luz do Departamento de Física da UFC, tendo, inclusive, participado da primeira banca examinadora de dissertação do Departamento, qual aplicava o efeito Raman ao estudo de transições de fase em cristais [17].

2.4.1 O Efeito Raman



Quando um feixe de luz monocromática incide em um dado material ocorre uma interação os fótons da luz incidente e as vibrações da rede, os fônons, que dá origem a um espalhamento de luz, Fig. 5. A maior parte da luz espalhada apresenta o mesmo comprimento de onda da luz incidente e este espalhamento é conhecido como espalhamento Rayleigh. Uma

pequena parcela desta luz espalhada, no entanto, apresenta um comprimento de onda diferente daquele da luz incidente, e a sua existência constitui o efeito Raman.

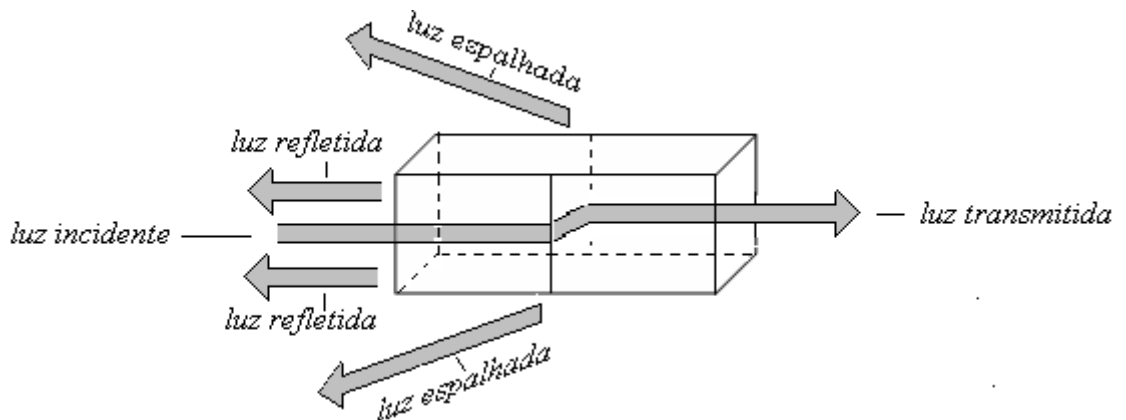


Figura 5. Espalhamento de luz.

Em outras palavras, quando uma luz monocromática de frequência ω_0 incide sobre uma solução homogênea, a maior parte da luz passa diretamente pela amostra. Porém, um pouco dessa luz em torno de 10^{-3} da luz incidente [6,18], é espalhada em todas as direções. Quando a luz espalhada tem a mesma frequência que a luz incidente (ω_0), o fenômeno é chamado de espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico).

Uma pequena fração da luz espalhada (10^{-3}) não tem a mesma frequência que a luz incidente. Em vez disso, essa luz é espalhada com frequência ω tal que:

$$\Delta E = \hbar|\omega_0 - \omega| \quad (2)$$

Qual corresponde à energia que é absorvida pela amostra. Quando a energia é absorvida, correspondendo à criação de vibrações fundamentais do sistema, tal processo é conhecido como efeito Raman.

Uma vez que este processo satisfaz às condições de conservação de energia e de momento total, as seguintes relações devem ser válidas:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega \pm \hbar\omega_k \quad (3)$$

e

$$\hbar\vec{k}_0 = \hbar\vec{k} \pm \hbar\vec{q}, \quad (4)$$

onde ω_k e q são, respectivamente, a frequência angular e o momento da vibração do sistema. Enquanto que k_0 e k são os momentos da luz incidente e da luz espalhada, respectivamente.

Quando a frequência da luz espalhada é menor que a frequência da luz incidente, a radiação Raman espalhada é chamada radiação Stokes, no caso contrário ($\omega > \omega_0$) é chamada radiação anti-Stokes.

Como cada modo normal de vibração tem uma energia própria, conhecendo os modos e suas energias, saberemos muito, sobre a interação dessa molécula com os agentes excitadores. Um deles pode ser a luz que incide sobre a molécula. Quando um feixe de luz (fótons) incide sobre uma molécula a energia do fóton pode ser absorvida pela molécula, fazendo-a vibrar. Nesse caso, o fóton é absorvido e sua energia vira energia de vibração. E a partir desse tipo de análise podemos conhecer as propriedades dessa molécula e conseqüentemente podemos aplicá-la molécula, ou melhor, o composto formado por essa molécula da melhor forma possível.

2.5 DTA-TG

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TG) baseia-se no estudo da variação de massa da amostra, resultante de uma transformação física, como por exemplo, sublimação, evaporação, condensação, ou por uma transformação química, como por exemplo, degradação, decomposição, oxidação.

A variação de massa da amostra em uma função do tempo ou da temperatura.

Assim, podemos definir de TG como sendo um processo contínuo que mede a variação de massa, perda ou ganho, de um material como uma função da temperatura e/ou do tempo [19].

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica térmica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento.

Mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmicas e exotérmicas), sofridas pela amostra, devido a uma mudança de fase, uma fusão, inversões na estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reações e dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e outras reações químicas [19].

2.6 INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV) é um tipo de espectroscopia de absorção a qual usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida desde que sejam atendidos a determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IV, à molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. Em particular, na aproximação de Born-Oppenheimer e aproximações harmônicas, isto é, quando o Hamiltoniano molecular correspondente ao estado padrão eletrônico poder ser aproximado por um oscilador harmônico quântico nas vizinhanças da geometria molecular de equilíbrio, as frequências vibracionais de ressonância são determinadas pelos modos normais correspondentes à superfície de energia potencial do estado eletrônico padrão. Não obstante, as frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação relacionada ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada ponta dela. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, dobramentos, rotação, wag e twist [20].

A fim de se fazer medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passada pela amostra, e a quantidade de energia transmitida é registrada. Repetindo-se esta operação ao longo de uma faixa de comprimentos de onda de interesse (normalmente $4000-400\text{ cm}^{-1}$) um gráfico pode ser construído, com "número de onda" em cm^{-1} no eixo horizontal e transmitância em % no eixo vertical. Este procedimento gerará um gráfico no qual conterà varias informações sobre a substância analisada [20].

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 CRESCIMENTO DO $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ PERTENCENTE A FAMÍLIA DOS MATERIAIS $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$

Os bronzes $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ são normalmente preparados utilizando a técnica, da sigla em inglês, solução de crescimento a altas temperaturas (HTSG), qual consiste no aquecimento em 950 °C, ou em temperaturas mais altas, de misturas apropriadas de óxidos e carbonetos em razões estequiométricas em cadinhos, por exemplo, de platina. A reação das misturas são mantidas nesta temperatura por 40h e então resfriadas em 20 °Ch⁻¹ até a temperatura ambiente.

Tal procedimento pode sofrer alguns ajustes. Uma descrição mais detalhada está nas referências [1,2,3].

O cristal $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ foi crescido por nosso colaborador Miroslaw Maczka qual agradecemos por tal trabalho e pela valiosa colaboração nas discussões que serão aqui apresentadas.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram tomados em geometria de retro espalhamento utilizando-se um espectrômetro triplo, usado em uma configuração de dupla subtração, modelo T64000 da Jobin-Yvon equipado com um sistema de detecção CCD (Charge Coupled Device), para detectar a luz espalhada, refrigerado a nitrogênio (N₂) líquido, Figura 6.

Os espectros foram tirados com um laser de argônio da Spectra Physics como a fonte de excitação na linha ($\lambda =$) 514.5 nm proveniente de um laser de argônio. A potência do feixe na saída do laser foi de 250 mW em todas as medidas Raman, a saber, com pressão hidrostática e a baixas temperaturas. O feixe do laser foi focalizado utilizando-se um microscópio OLYMPUS BH-2 equipado com uma lente objetiva Nikon 20x de distância focal

$f = 20,5$ mm e abertura numérica de 0,35 foi utilizada para focalizar o feixe de laser sobre a superfície da amostra. Consegue-se com esta configuração um *spot* com diâmetro da ordem de $1 \mu\text{m}$. Este diâmetro pode ser calculado utilizando-se a fórmula (5)

$$D = \frac{1,22\lambda}{NA} \quad (5)$$

onde, λ é o comprimento de onda da luz usada no experimento.

Além dos equipamentos citados acima, outros equipamentos periféricos óticos foram utilizados para as medidas de espectroscopia Raman, tais com: polarizadores, diafragmas, sistemas de prismas, espelhos, e rodadores de polarização, etc.

Um computador acoplado ao espectrômetro gravava todos os dados obtidos bem como controlava o mesmo, e em seguida esses dados eram transferidos para um computador de trabalho onde eram analisados com a ajuda dos softwares Origin da OriginLab corporation e PeakFit da SPSS inc. Os espectros foram ajustados por somas de picos, cada um descrito por uma função Lorentziana, de onde foram extraídos dados como posição, intensidade e largura de linha das bandas Raman observadas. Após este processo foi feita a interpretação de todos os dados.



Figura 6. Espectrômetro Raman do Departamento de Física da UFC [10]

3.2.1.1 Raman com Pressão Hidrostática

Nas medidas de altas pressões, além de todos os procedimentos descritos na Seção 3.3.1, foi utilizada uma câmara de pressão hidrostática tipo bigorna, Figura 7, que traz uma representação esquemática do experimento.

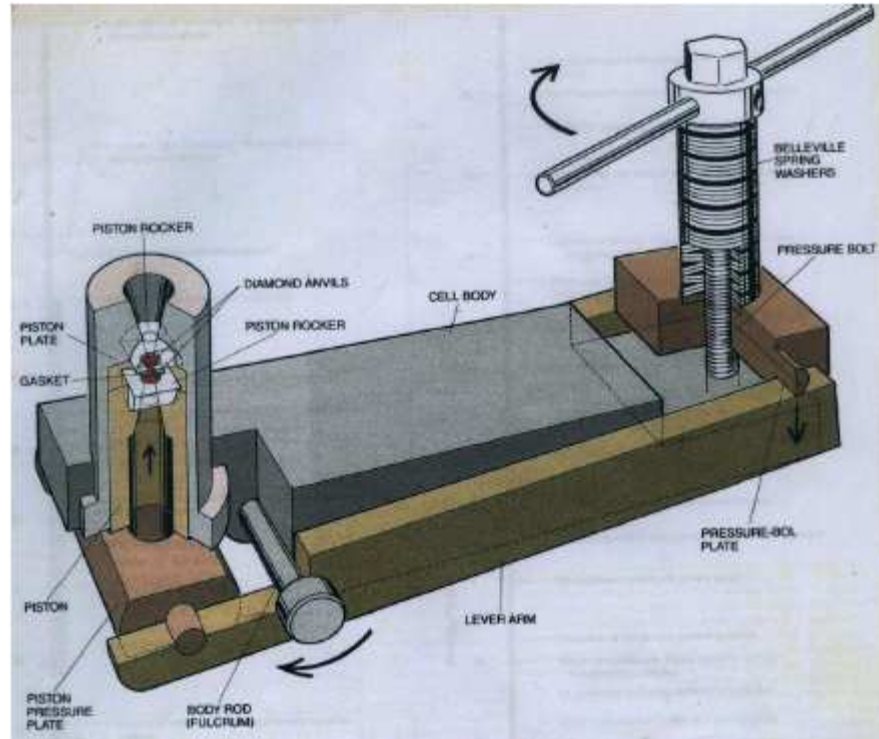


Figura 7. Esquema da célula de pressão hidrostática, tipo bigorna de diamante [11].

O controle da pressão sob a amostra é feito diretamente através do giro das arruelas ligadas no parafuso de porca através do giro da manivela no sentido horário, porém esse controle deve ser cuidadoso, pois a mesma quantidade de giros não produz a mesma pressão sob amostra em análise. As arruelas, o parafuso de porca, a manivela, os diamantes e o fluido transmissor são os principais responsáveis pela transmissão da pressão à amostra.

O fluido transmissor utilizado no experimento de altas pressões foi a mistura de metanol e etanol na proporção de 4:1 metanol:etanol, esta proporcionalidade garante a hidrostaticidade do fluido até 10 GPa a temperatura ambiente. A transparência dos diamantes também é um importante fator que permite que o feixe do laser chegue à amostra sem perdas de intensidades, Figura 8.

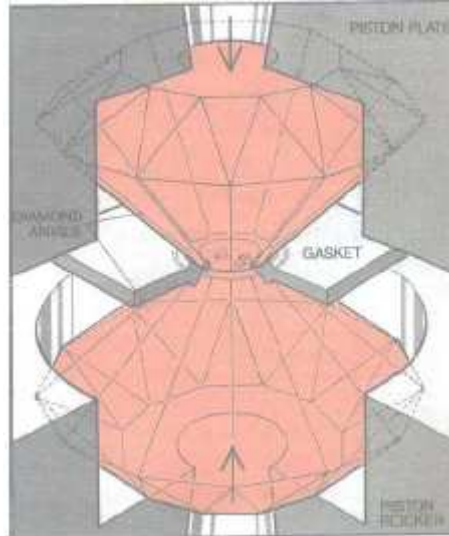


Figura 8. Esquema dos diamantes na célula de pressão de hidrostática [11].

A pressão hidrostática durante o experimento foi medida utilizando o método do deslocamento das linhas de luminescência R_1 e R_2 do rubi, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, o qual é colocado junto com a amostra dentro da gaxeta, entre os diamantes, Fig. 3.3. Sabe-se da literatura que as energias destas linhas R_1 e R_2 do rubi são funções lineares da pressão até o limite de 10 GPa, portanto em unidades de GPa, as pressões sob a amostra podem ser calculadas pela relação empírica

$$P = \frac{w_{R_i} - w_{R_i}^o}{7,535}, \quad (9)$$

onde, R_i pode ser a energia da linha R_1 ou R_2 (em unidades de cm^{-1}), P é a pressão e $w_{R_i}^o$ é a energia da respectiva linha a pressão ambiente [6].

Entre as medidas da luminescência do rubi e a obtenção dos espectros Raman da amostra, gastava-se um tempo de relaxamento de 20 minutos. Este tempo é necessário para acomodação do experimento aos novos valores de pressão. Os espectros foram adquiridos com três aquisições de 60 s. O tungstato $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ foi submetido a pressões que variarão entre 0,5 GPa a 6,6 GPa na compressão e a pressões que variaram entre 6,2 GPa a 0,2 GPa na descompressão.

3.2.1.2 Raman com Baixa Temperatura

Nas medidas de baixa temperatura, além de todos os procedimentos descritos na Seção 3.3.1, foi utilizado um sistema de refrigeração á base de He com ciclo fechado, modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals, Fig. 9, que fornece temperaturas no intervalo de 300 K a 20 K.

A temperatura durante as medidas foi controlada por meio de um controlador Eurotherm modelo 2416, Fig. 9, com precisão da ordem de $\pm 0,1$ K.

O sistema de refrigeração contém um “criostato de dedo frio”. Uma das extremidades do “criostato de dedo frio” está conectada a geladeira, que por sua vez está conectada a um compressor que bombeia o ciclo fechado de He, Fig. 9. Na outra extremidade do “criostato de dedo frio” fica à câmara de vácuo, onde o se coloca a amostra estudada, o sistema de vácuo, consiste em uma bomba mecânica ligada a uma bomba difusora que propicia a chegada de uma pressão de até 10^{-6} mbar, Fig. 9.

A obtenção dos espectros Raman da amostra entre duas temperaturas, foi realizada no intervalo de 20 minutos. Este tempo é necessário para a estabilização da nova temperatura. Os espectros foram adquiridos com duas aquisições de 45 s. O tungstato $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ foi submetido a temperaturas que variarão entre 295 K a 38 K.



Figura 9. Equipamentos do sistema de resfriamento.

3.2.2 Infravermelho (IR)

Os espectros de IR à temperatura e pressão ambiente foram tomados por reflexão total atenuada (do inglês, Attenuated Total Reflection - ATR) na região do IR médio (600 a 4000 cm^{-1}) foram registrados no espectrômetro VERTEX 70 da Bruker, Fig. 10a, utilizando o acessório ATR, Fig. 10b. O sinal foi adquirido usando um detector de DLaTGS, da DigiTect, com pré-amplificador integrado.

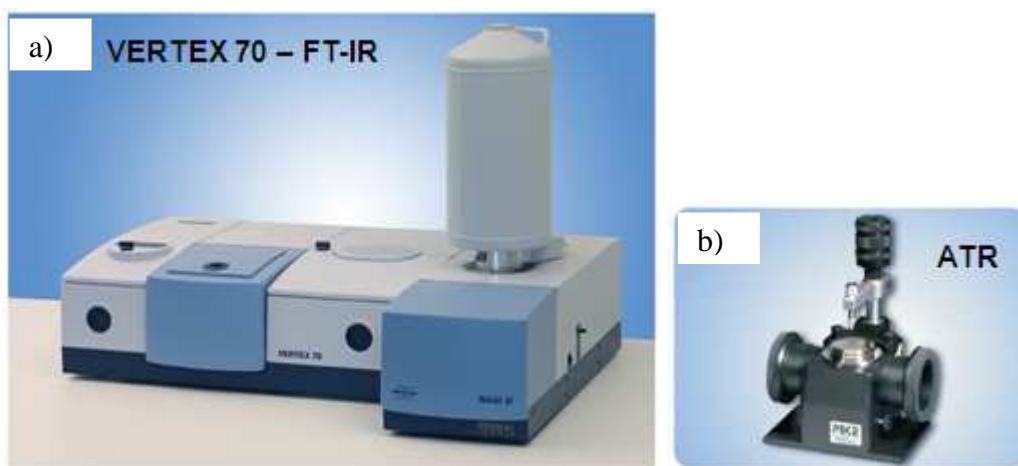


Figura 10. (a) FT-IR VERTEX 70. (b) Acessório ATR.

3.2.3 Fotoluminescência

A medida de fotoluminescência foi realizada a temperatura e pressão ambientes utilizando o NanoLog da Jobin Yvon. Excitação com lâmpada de Xe, comprimento de onda de excitação de 530 nm e detecção com CCD, Fig. 11.



Figura 11. Esquema do NanoLog da Jobin Yvon.

3.2.4 DTA-TG

A Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Análise Termogravimétrica (TG) foi medida através do STA 409 PC *Luxx* da Netzsch, Fig. 12. Esta análise térmica foi realizada no intervalo de temperatura entre 20 °C e 600 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min em uma amostra de 11,420 mg.



Figura 12. STA 409 PC *Luxx* da Netzsch.

3.3 SUMÁRIO DA INFRA-ESTRUTURA UTILIZADA

Nesta dissertação foram utilizadas as instalações da Pós-Graduação em Física da UFC, bem como esses equipamentos.

- Espectrômetro triplo, usado em uma configuração de dupla subtração, modelo T64000 da Jobin-Yvon equipado com um sistema de detecção CCD (Charge Coupled Device), para detectar a luz espalhada, refrigerado a nitrogênio (N₂) líquido, Figura 7.

-Câmara de pressão hidrostática tipo bigorna, Figura 8.

- Sistema de refrigeração á base de He com ciclo fechado, modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals, Fig. 9.

- Controlador Eurotherm modelo 2416, Fig. 9.

- Bomba mecânica ligada a uma bomba difusora que propiciou a chegada de uma pressão de até 10⁻⁶ mbar, Fig. 9.

- Espectrômetro da VERTEX 70 da Bruker, Fig. 10a; dispositivo ATR Fig. 10b.

- NanoLog da Jobin Yvon foi utilizado para as medidas de fotoluminescência, Fig. 11.

- STA 409 PC *Luxx* da Netzsch foi utilizado para as medidas de DTA-TG, Fig. 12.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 FASE DE PRESSÃO E TEMPERATURA AMBIENTE DO MATERIAL $K_{0,26}WO_3$ PARA ANÁLISE DO MATERIAL $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$

Devido a acentuados planos de clivagem e a presença de domínios elásticos as tentativas de resolução da estrutura do $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ através de difração de raios-x não foram bem sucedidas até o momento. No entanto, estudos de difração de raios-x mostraram que os hexatungstos de potássio e rubídio são isoestruturais e as simetrias mais prováveis pertencem ao sistema ortorrômbico com um dos grupos espaciais, $Pbn2_1$, $Pbc2_1$, ou $Cmm2$, e com todos os íons em sítio de simetria local C_1 . Embora a estrutura seja ortorrômbica ela pode ser considerada como uma pequena modificação da estrutura hexagonal protótipo, discutida no Capítulo 2. A forte similaridade entre o espectro Raman dos compostos bronzes tipo hexagonais confirma a similaridade entre as suas estruturas [1,2]. Podemos ver esta similaridade, para diferentes sistemas, na Figura 13, extraída da referencia [1].

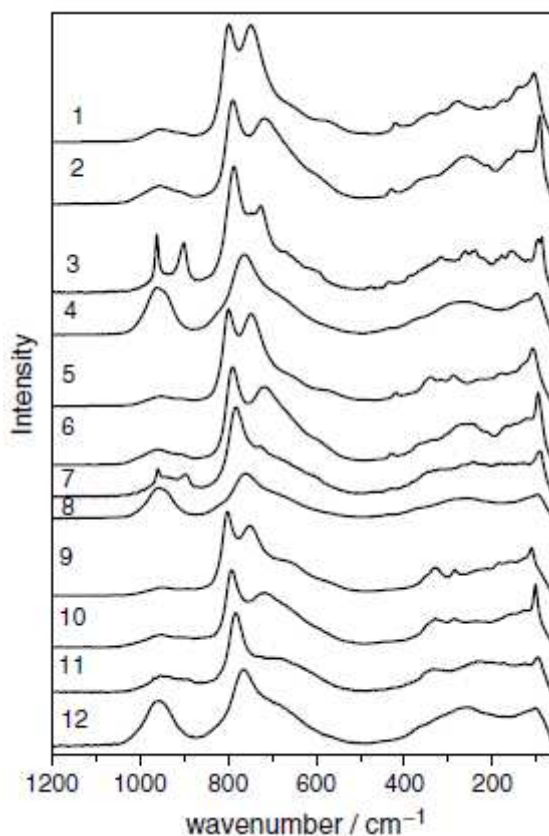


Figura 13. Espectro Raman para diferentes compostos policristalinos da família de materiais $AB_xW_{3-x}O_9$, (1) $KNbW_2O_9$, (2) $KTaW_2O_9$, (3) $KZr_{1/2}W_{5/2}O_9$, (4) $KCr_{1/3}W_{8/3}O_9$, (5) $RbNbW_2O_9$, (6) $RbTaW_2O_9$, (7) $RbZr_{1/2}W_{5/2}O_9$, (8) $RbCr_{1/3}W_{8/3}O_9$, (9) $CsNbW_2O_9$, (10) $CsTaW_2O_9$, (11) $CsZr_{1/2}W_{5/2}O_9$ e (12) $CsCr_{1/3}W_{8/3}O_9$.

Baseado nesta hipótese, cálculos clássicos de dinâmica de rede foram realizados na estrutura hexagonal $K_{0,26}WO_3$, para a qual a estrutura cristalina pode ser bem resolvida, de tal modo que se possa obter uma compreensão da natureza dos modos vibracionais no $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ e da mudança estrutural ocorrida neste material quando submetido à aplicação de pressão hidrostática e variação de temperatura.

Para o sistema $K_{0,26}WO_3$, todos os modos ópticos do centro da zona de Brillouin da fase hexagonal $P6_3$ estão distribuídos da seguinte forma $26A+26B+26E_1+26E_2$. Da Tabela 3 vemos que os modos do tipo A são infravermelho e Raman ativo, os modos do tipo B são silenciosos, os modos do tipo E_1 são infravermelho e Raman ativos e os modos do tipo E_2 são somente Raman ativo. É pertinente afirmar que devido à baixa simetria local da fase ortorrômbica, C_1 , todos estes modos tornam-se Raman ativos na fase ortorrômbica [21].

Tabela 3. Tabela de caracteres do grupo pontual C_6 [22].

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$w = \exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	$(x^2 + y^2, z^2)$
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w \\ w^5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^2 \\ w^4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^3 \\ w^3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^4 \\ w^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^5 \\ w \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} (x, y), \\ (R_x, R_y) \end{array} \right\}$	(xz, yz)
E_2	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^2 \\ w^4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^4 \\ w^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^2 \\ w^4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^4 \\ w^2 \end{array} \right.$		$(x^2 - y^2, xy)$

Os cálculos clássicos de dinâmica de rede foram realizados através do código GULP desenvolvido pelo Prof. Julian J. Gale, [23] para determinar um conjunto de pares de potenciais iônicos clássicos que melhor otimizam a estrutura hexagonal do $K_{0,26}WO_3$. Os parâmetros do conjunto de potenciais obtidos foram então usados para derivar as constantes de forças iniciais que foram refinadas usando o método de matrizes FG de Wilson e o software VIBRATZ desenvolvido por Dowty [24].

O modelo iônico implementado no código GULP considera o material como uma coleção de cargas pontuais interagindo eletrostaticamente e potenciais de curto alcance. O potencial interatômico é calculado através da seguinte expressão:

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + b_{ij} \exp\left[\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right] - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (10)$$

O primeiro termo está relacionado à força de Coulomb para modelagem das interações a longas distâncias. O segundo termo está relacionado à interação repulsiva tipo Born-Mayer para calcular as forças de curto alcance. O terceiro termo é a interação atrativa de van der Waals que modela a interação dipolo-dipolo. z_i e z_j são as cargas efetivas dos íons i e j , respectivamente, separados pela distância r_{ij} . Os parâmetros ρ_{ij} e b_{ij} correspondem aos raios e densidade iônicas, respectivamente.

Os parâmetros iniciais da rede cristalina e das posições atômicas da estrutura hexagonal do $K_{0,26}WO_3$ foram tomados de dados experimentais [25]. As posições atômicas, potenciais e as cargas efetivas foram otimizadas em relação à energia livre. Para este modelo, é usual que somente as interações cátions oxigênios contribuam significativamente para a energia livre; por esta razão, as outras interações são desconsideradas. Os coeficientes do potencial final e as cargas iônicas obtidas durante este processo estão listados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros do potencial e as cargas iônicas usadas nos cálculos de dinâmica de rede.

	b (eV)	ρ (Å)	c (eV Å ⁶)
K-O	1.366	0,326	0
O-W	720,4	0,4386	0
O-O	9.548	0,2192	32
Cargas			
$Z_K = 0,78$; $Z_W = 5,74$; $Z_O = -2,0$			

Usando este conjunto de parâmetros foi obtido um bom acordo entre os resultados dos parâmetros da rede cristalina calculados ($a=b=7,4634$ Å, $c=7,5431$ Å) e os experimentais ($a=b=7,4123$ Å, $c=7,6005$ Å), uma vez que, a diferença entre estes é menor do que 1%.

As constantes de forças iniciais foram obtidas usando a seguinte relação:

$$f_{ij} = -\frac{1}{r} \frac{\partial U_{ij}(r)}{\partial r} \quad (11)$$

onde $U_{ij}(r)$ representa os pares de potenciais clássicos para o $K_{0,26}WO_3$, os índices i e j referem-se aos íons interagentes e r é a distância entre eles. Os valores das constantes de forças W-O_{apical} foram refinados para um melhor ajuste dos dados experimentais. Este refinamento é necessário para corrigir a ausência de interação de covalência no modelo iônico. O valor final da constante de força W-O_{apical} usada nos cálculos foi $3,1$ mdina/Å. Adicionalmente, introduzimos uma força de ligação angular O-W-O de $0,5$ mdina/rad², somente para as situações nas quais o ângulo O-W-O é próximo de 180°.

Discutiremos agora os modos vibracionais calculados para o $K_{0,26}WO_3$ para comparar com nosso material em estudo. Analisaremos primeiro os modos com representação irreduzível A, que estão representados nas Figuras 14 e Figura 15.

Na Figura 14, apresentamos vários modos internos de vibração relacionados à unidade octaédrica. É comum na literatura, descrever as vibrações dos bronzes e materiais semelhantes, como perovskitas, em termos das vibrações das unidades octaédricas (modos internos dos octaedros). No entanto, os resultados de nossos cálculos revelaram um aspecto singular nas vibrações do KW. Observamos que as vibrações deste sistema são dominadas pela natureza tubular das vibrações das cavidades hexagonais. Este resultado é surpreendente e, até onde sabemos inédito na literatura. Estes resultados fizeram necessário dividir a análise dos modos do KW em duas abordagens. A primeira em termos das vibrações octaédricas e a

segunda em termos das vibrações das cavidades hexagonais. Tal divisão de análise se mostra eficaz, uma vez que, existem vibrações bem definidas na análise octaedral, por exemplo, estiramentos e dobramentos, Fig. 14a e Fig. 14f, respectivamente, porém estes modos não estão bem definidos na análise das cavidades hexagonais. Já os modos tangenciais e radiais estão bem definidos na abordagem das cavidades hexagonais, no entanto, isto não acontece quando se olha a abordagem octaedral, Fig. 15c e Fig. 15f, respectivamente. A seguir estaremos definindo os principais conceitos relacionados.

Comumente os movimentos das unidades octaédricas são divididos em dobramentos e estiramentos. Os dobramentos são definidos como movimentos cruzados dos oxigênios equatoriais e/ou apiciais tal movimento lembra o formato de uma tesoura, por este motivo, são também chamados modos tipo “tesoura”, já os estiramentos são movimentos em sentidos opostos dos oxigênios equatoriais e/ou apiciais.

Na Figura 15 apresentamos uma representação da cavidade hexagonal. Estes modos tubulares são divididos em movimentos radiais as cavidades hexagonais e movimentos tangenciais as cavidades.

Nas Figuras 14 e 15, vemos que o modo de mais alto número de onda, está em 960 cm^{-1} , Fig. 14a e Fig. 15a, possui maior contribuição dos oxigênios apiciais, com os oxigênios equatoriais se movimentando com menor amplitude; este modo é um estiramento simétrico dos oxigênios apiciais. O modo com número de onda de 810 cm^{-1} , Fig. 14b e Fig. 15b, é um modo de estiramento assimétrico no plano *ab* dos átomos equatoriais. Neste número de onda são os oxigênios apiciais que se movimentam com menor amplitude. O modo com número de onda de 705 cm^{-1} , Fig. 14c e Fig. 15c, também é um modo de estiramento assimétrico no plano *ab*. A vibração dos oxigênios apiciais para estes dois modos são tangenciais à cavidade hexagonal. Os modos com número de onda de 600 cm^{-1} , Fig. 14d e Fig. 15d, 543 cm^{-1} , Fig. 14e e Fig. 15e, e 500 cm^{-1} , Fig. 14f e Fig. 15f, são dobramentos dos oxigênios, isto é, modos do tipo “tesoura”. Estes modos são radiais as cavidades hexagonais. Tal comportamento é mais evidente e melhor visualizado ao longo do eixo *c*. Os modos com número de onda de 412 cm^{-1} , Fig. 14g e Fig. 15g, e 388 cm^{-1} , Fig. 14h e Fig. 15h, são dobramentos das unidades tetraédricas; estes modos são modos tipo radiais às cavidades hexagonais. Os modos com número de onda de 200 cm^{-1} , Fig. 14i e Fig. 15i, e 154 cm^{-1} , Fig. 14j e Fig. 15j, são principalmente devido às vibrações do tungstênio (W) ao longo do eixo *c* e do plano *ab* acoplados com uma respiração assimétrica do octaedro, este modo, também é devido à

translação radial do tungstênio em volta da cavidade hexagonal, enquanto o modo com número de onda de 122 cm^{-1} , Fig. 14l e Fig. 15l, é uma translação do potássio (K) ao longo dos eixos c e $a+b$, conforme previsto pela teoria de grupo. Finalmente, o modo com número de onda de 94 cm^{-1} , Fig. 14m e Fig. 15m, são devido às fortes librações do octaedro ao longo do eixo $a+b$ acopladas a translações do W^{6+} e K^+ .

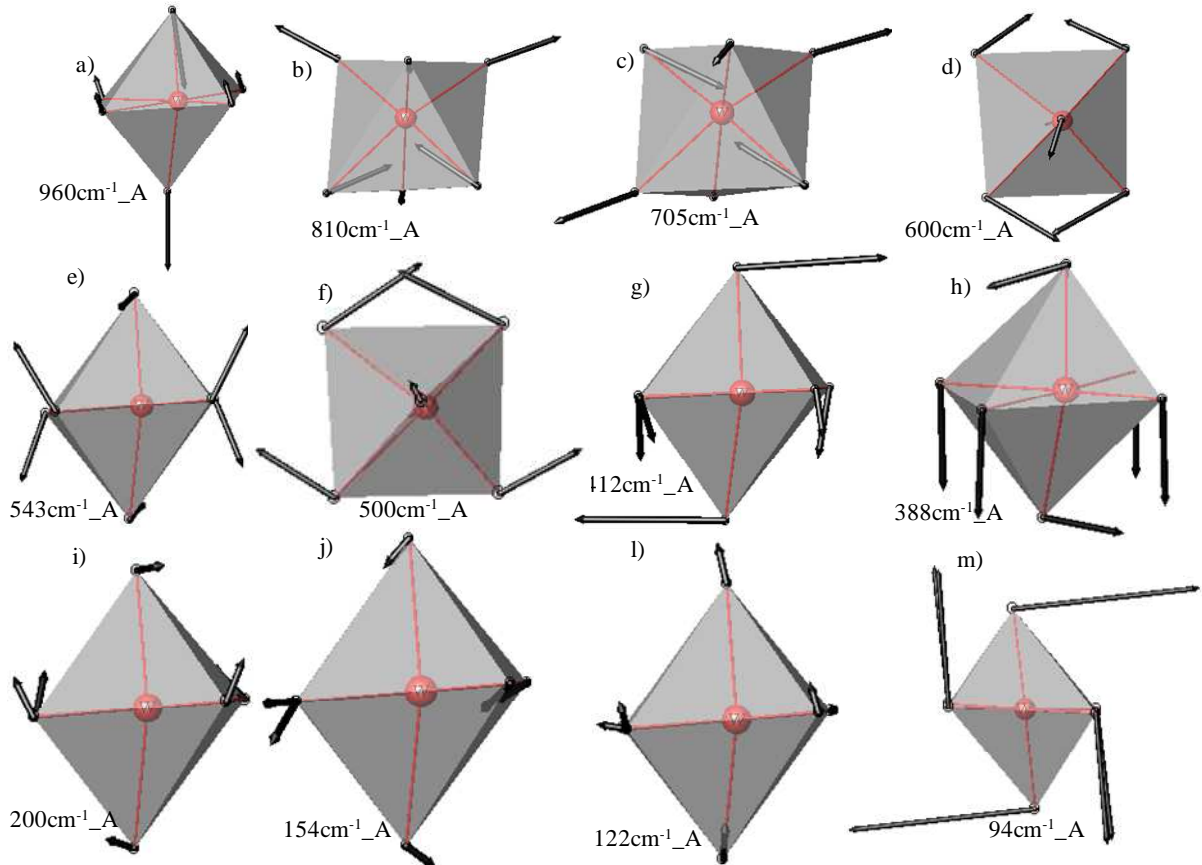


Figura 14. Deslocamentos atômicos e número de onda calculado para um tetraedro do material $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ para uma análise comparativa com o material aqui em estudo o $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ pertencente à família dos compostos $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$. A figura mostra os modos calculados, pertencentes à representação irreduzível A.

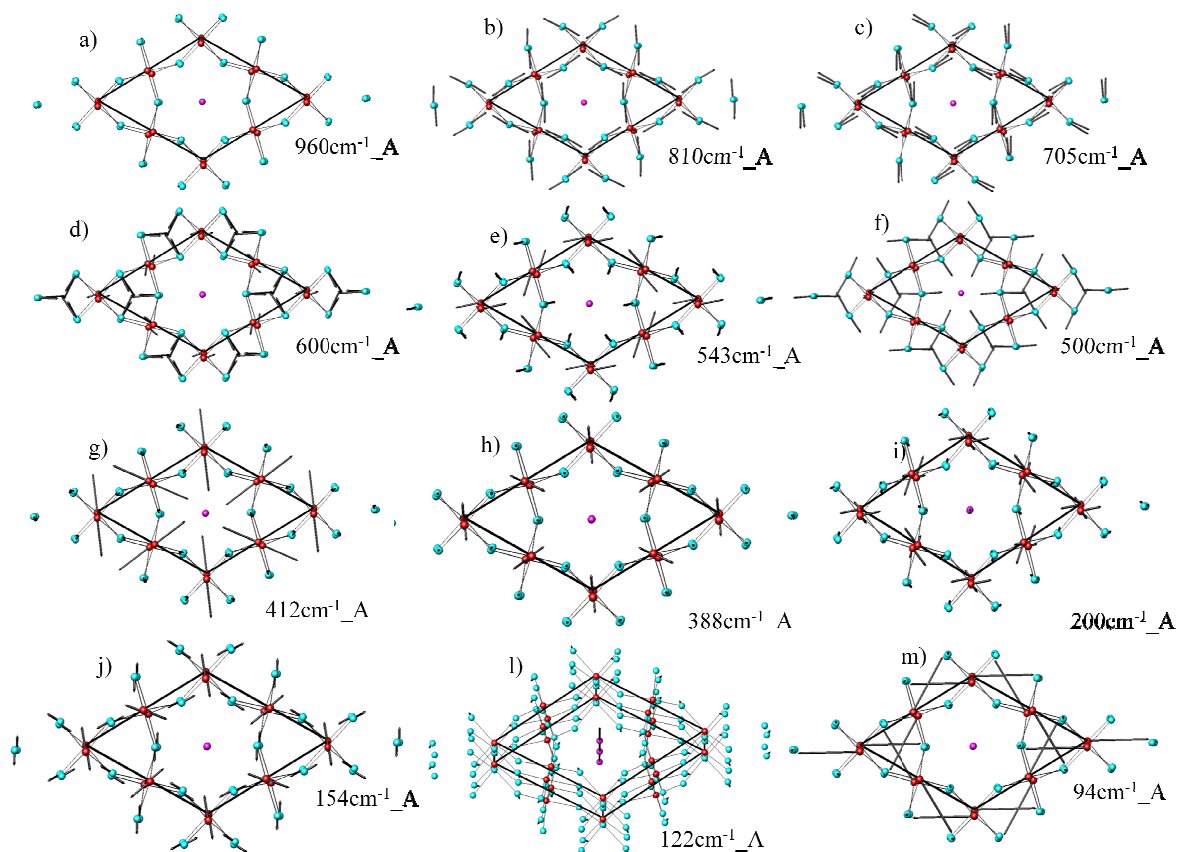


Figura 15. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para um cavidade hexagonal do material $K_{0,26}WO_3$ para uma análise comparativa com o material $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ pertencente à família dos compostos $AB_xW_{3-x}O_9$. A figura mostra os modos calculados, pertencentes à representação irreduzível A.

Os modos da representação irreduzível B, são apresentados nas Figuras 16 e Figura 17. Na Figura 16 é apresentada uma representação tetraédrica e na Figura 17 uma representação da cavidade hexagonal ao longo do eixo c (eixo z). O modo de mais alto número de onda, 925 cm^{-1} , este modo na representação hexagonal, é similar ao modo de 960 cm^{-1} mostrado na Fig. 15a. Este modo possui maior contribuição dos oxigênios apicais sendo considerado um estiramento assimétrico dos oxigênios apicais. O modo com número de onda de 820 cm^{-1} , Fig. 16b e Fig. 17a, é um modo de estiramento assimétrico no plano ab dos oxigênios equatoriais. Neste número de onda, são os oxigênios apicais que se movimentam com menor amplitude. Este modo vibra tangencialmente à cavidade hexagonal. O modo com número de onda de 700 cm^{-1} , Fig. 16c e Fig. 17b, também é um modo de estiramento assimétrico no plano ab com maior contribuição dos oxigênios equatoriais. Neste modo, os oxigênios também vibram tangencialmente à cavidade hexagonal. Os modos com número de onda de 595 cm^{-1} , Fig. 16d e Fig. 17c, 505 cm^{-1} , Fig. 16e e Fig. 17d, são dobramentos dos oxigênios

equatoriais, isto é, modos tipo “tesoura”. Tal comportamento é mais evidente e melhor visualizado ao longo do eixo c . Os modos com número de onda de 425 cm^{-1} , Fig. 16f e Fig. 17e, 417 cm^{-1} , Fig. 16g e Fig. 17f, 390 cm^{-1} , e Fig. 16h e Fig. 17g, 345 cm^{-1} , Fig. 16i e Fig. 17h, são dobramento das unidades tetraédricas. Os modos de 595 cm^{-1} , Fig. 16d e Fig. 17c, a 345 cm^{-1} , Fig. 16i e Fig. 17h, correspondem a vibrações radiais às cavidades hexagonais. Os modos com número de onda de 240 cm^{-1} , Fig. 16j e Fig. 17i, e 200 cm^{-1} , Fig. 17j, são principalmente originado de uma vibração do tungstênio (W) ao longo do eixo c e no plano ab com uma respiração assimétrica do octaedro. Já os modos com número de onda de 130 cm^{-1} , Fig. 16l e Fig. 17l, e 120 cm^{-1} , Fig. 16m e Fig. 17m, são uma mistura de uma translação do potássio (K) ao longo dos eixos c e $a+b$ com vibrações dos oxigênios equatoriais.

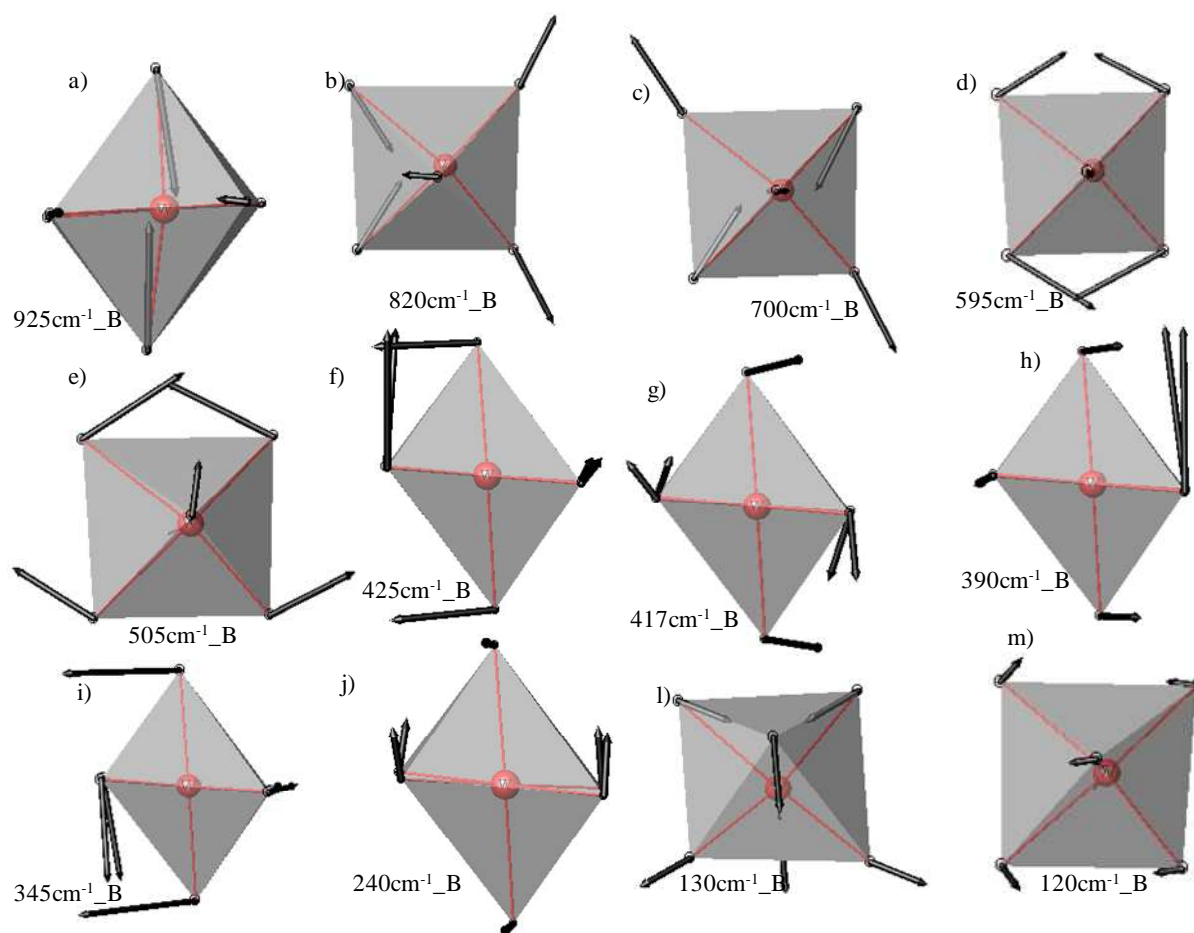


Figura 16. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para um tetraedro do material $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ para uma análise comparativa com o material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ pertencente à família dos compostos $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$. A figura mostra os modos calculados, pertencentes à representação irreduzível B.

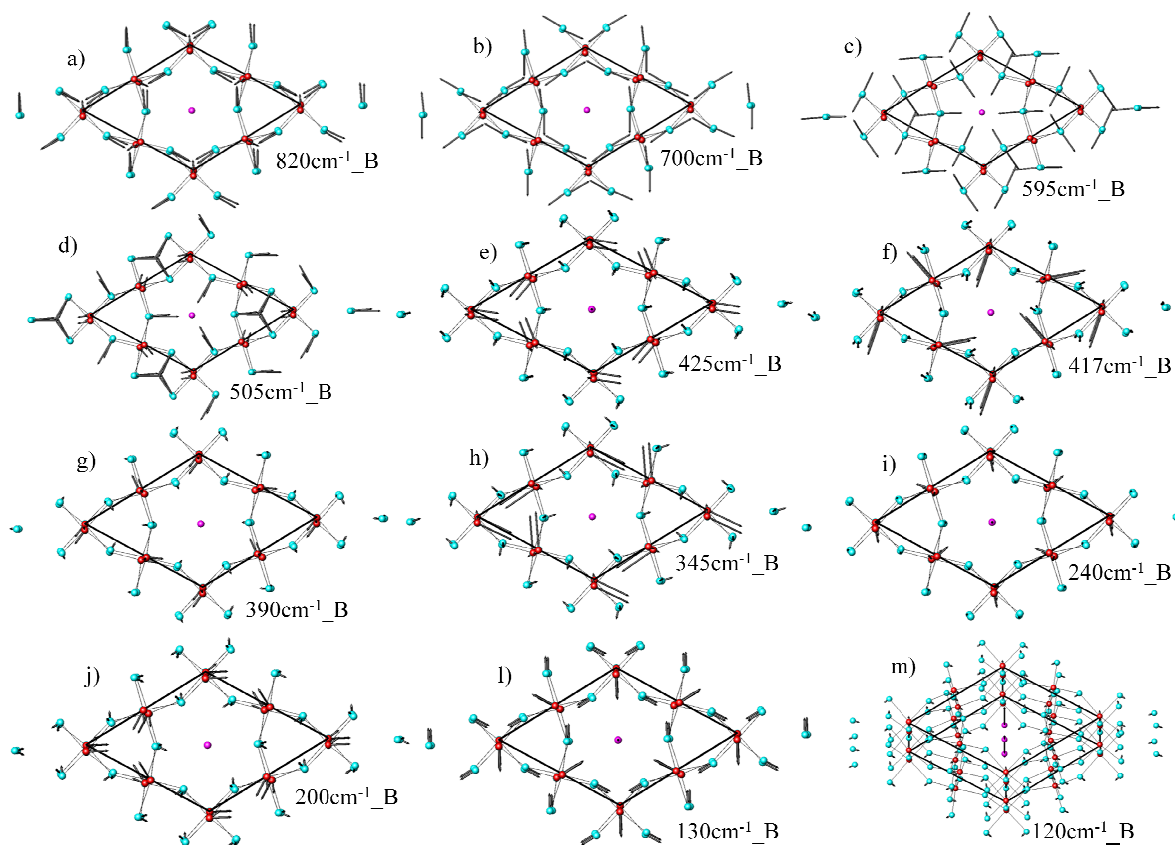


Figura 17. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para uma cavidade hexagonal do material $K_{0,26}WO_3$ para uma análise comparativa com o material $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ pertencente à família dos compostos $AB_xW_{3-x}O_9$. A figura mostra os modos calculados, pertencentes à representação irreduzível B.

Para analisar os modos de representação irreduzível E_1 , Figuras 18 e 19, novamente utilizaremos uma representação tetraédrica e uma representação da cavidade hexagonal. O modo de mais alto número de onda é aquele de 953 cm^{-1} , Fig. 18a e Fig. 19a. Este modo é um estiramento simétrico dos oxigênios apicais. O modo com número de onda de 793 cm^{-1} , Fig. 18b e Fig. 19b, é um estiramento assimétrico, principalmente com respiração dos oxigênios equatoriais; este modo é tangencial à cavidade hexagonal. O modo com número de onda de 764 cm^{-1} , Fig. 18c e Fig. 19c, é um estiramento simétrico; Ele é tangencial à cavidade hexagonal. Os modos com número de onda de 457 cm^{-1} , Fig. 18d e Fig. 19d, 417 cm^{-1} , Fig. 18e e Fig. 19e, 408 cm^{-1} , Fig. 18f e Fig. 19f, 390 cm^{-1} , Fig. 18g e Fig. 19g, 350 cm^{-1} , Fig. 18h e Fig. 19h, e 341 cm^{-1} , Fig. 18i e Fig. 19i, são dobramentos dos oxigênios equatoriais no plano ab e vibram radialmente às cavidades hexagonais com uma pequena translação do potássio. O modo com número de onda de 243 cm^{-1} , Fig. 18j e Fig. 19j, é uma vibração do tungstênio (W) no eixo c e no plano ab juntamente com o dobramento dos oxigênios. Os

modos com número de onda de 180 cm^{-1} , Fig. 18l e Fig. 19l, 150 cm^{-1} , Fig. 18m e Fig. 19m, são translações do potássio (K) e translação do tungstênio (W), mais do potássio (K) do que do tungstênio no plano ab .

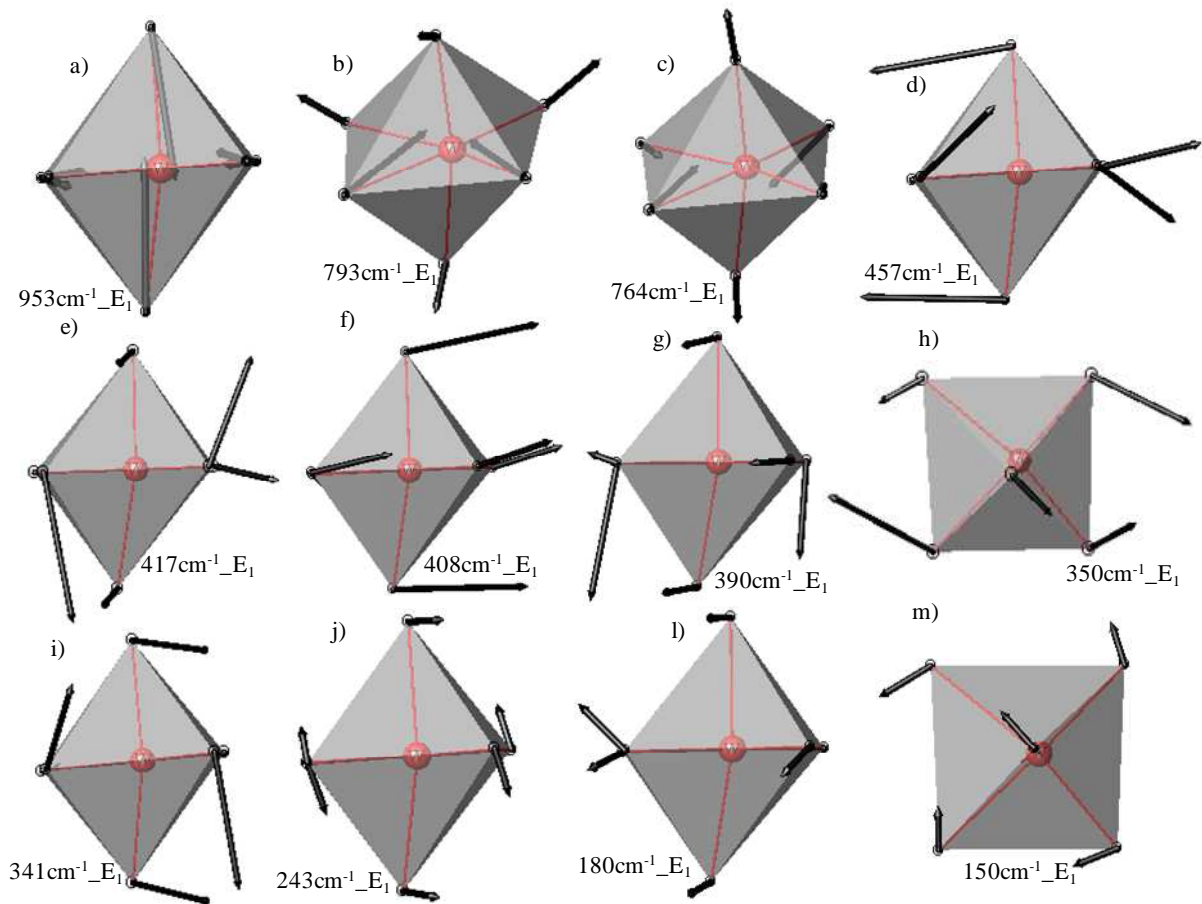


Figura 18. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para um tetraedro do material $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ para uma análise comparativa com o material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ pertencente a família dos compostos $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$. A figura mostra os modos calculados, pertencentes à representação irreduzível E_1 .

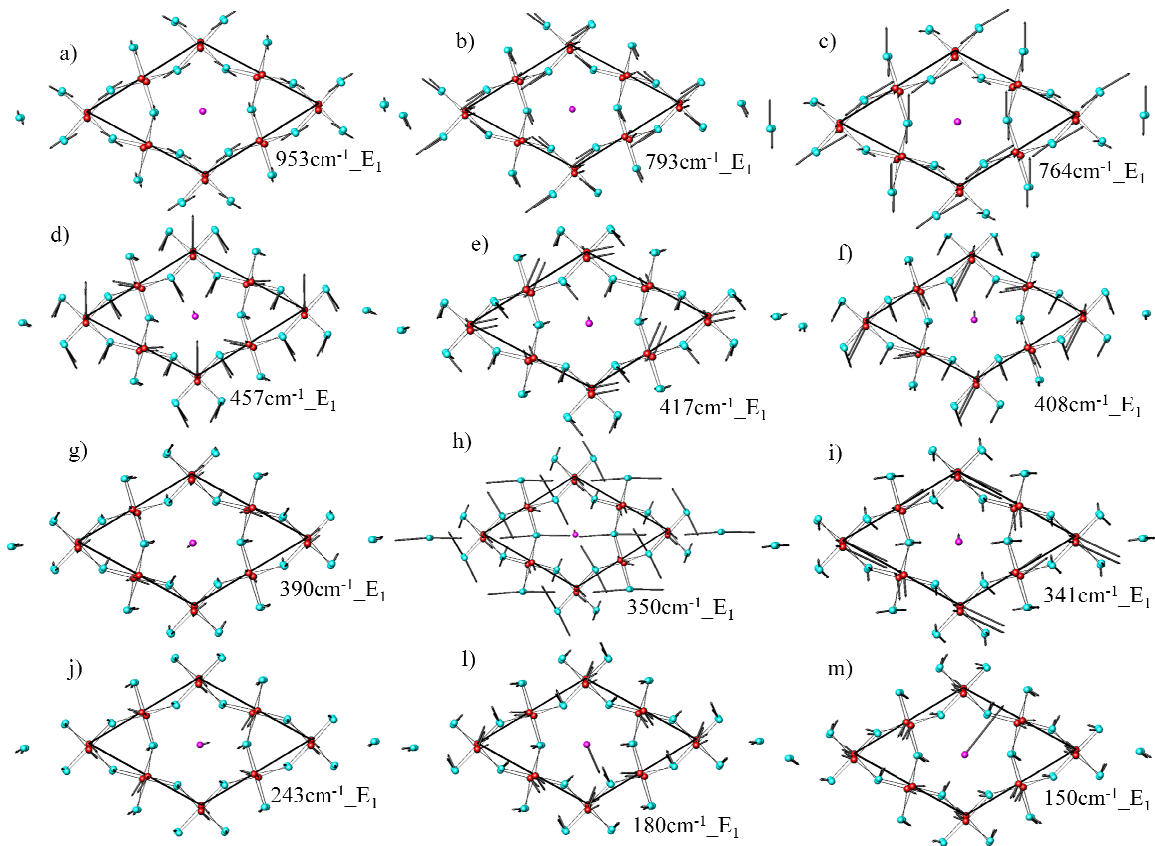


Figura 19. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para uma cavidade hexagonal do material $K_{0,26}WO_3$ para uma análise comparativa com o material $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ pertencente a família dos compostos $AB_xW_{3-x}O_9$. A figura mostra os modos calculados, pertencentes à representação irreduzível E_1 .

Finalmente, analisaremos os modos da representação irreduzível E_2 , Figuras 20 e 21. Novamente, é apresentada uma representação tetraédrica e uma representação da cavidade hexagonal. O modo de mais alto número de onda é esperado em 950 cm^{-1} , Fig. 20a e Fig. 21a; ele é um estiramento simétrico dos oxigênios apicais no eixo c . O modo com número de onda de 800 cm^{-1} , Fig. 20b e Fig. 21b, é um estiramento simétrico, principalmente dos oxigênios apicais, onde os átomos movem-se conjuntamente em um movimento de ida e volta. Este modo é tangencial à cavidade hexagonal. O modo com número de onda de 775 cm^{-1} , Fig. 20c e Fig. 21c, é um estiramento assimétrico; este modo é tangencial à cavidade hexagonal. Os modos com número de onda de 556 cm^{-1} , Fig. 20d e Fig. 21d, 429 cm^{-1} , Fig. 20e e Fig. 21e, 399 cm^{-1} , 390 cm^{-1} , Fig. 20f e Fig. 21f, e 350 cm^{-1} , Fig. 20g e Fig. 21g, são dobramentos muito evidentes com pequena vibração do potássio (K); todos estes modos são radiais à cavidade hexagonal. Já o modo com número de onda de 185 cm^{-1} , Fig. 20h e Fig. 21h, é uma mistura de translações, onde a translação do tungstênio (W) é mais energética do

que a translação do potássio (K). Tais translações são radiais em volta da cavidade hexagonal. O modo com número de onda de 156 cm^{-1} , Fig. 20i e Fig. 21i, também é uma mistura de translações, porém para este modo a translação do potássio (K) é muito superior à translação do tungstênio (W), que está praticamente parado em relação ao primeiro. Tais translações também são radiais em volta da cavidade hexagonal. Os modos com número de onda de 135 cm^{-1} , Fig. 20j e Fig. 21j, e 111 cm^{-1} , Fig. 20l e Fig. 21l, são rotações do tetraedro e translações do tungstênio. Porém para este modo a translação do potássio (K) possui menor energia que a translação do tungstênio (W). Neste número de onda quem possui menor amplitude de vibração é o potássio (K). Estas rotações e translações ocorrem ao longo dos eixos c e $a+b$. Por fim, o modo com número de onda de 98 cm^{-1} , Fig. 20m e Fig. 21m, é uma forte libração octaedral ao longo do eixo $a+b$ acoplado às translações do tungstênio (W) e do potássio (K).

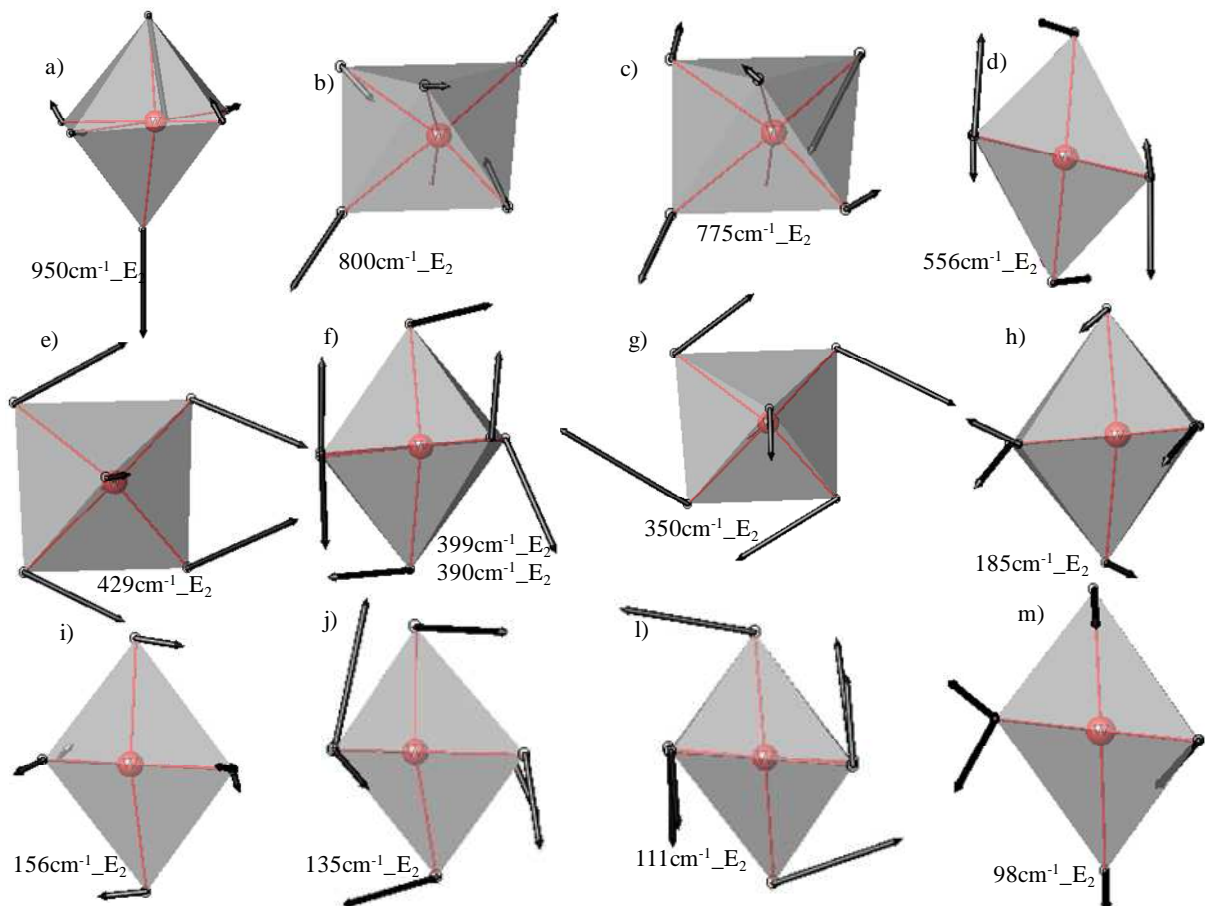


Figura 20. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para um tetraedro do material $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ para uma análise comparativa com o material aqui estudado, o $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, pertencente à família dos compostos $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$. A figura mostra os modos calculados, pertencentes à representação irreduzível E_2 .

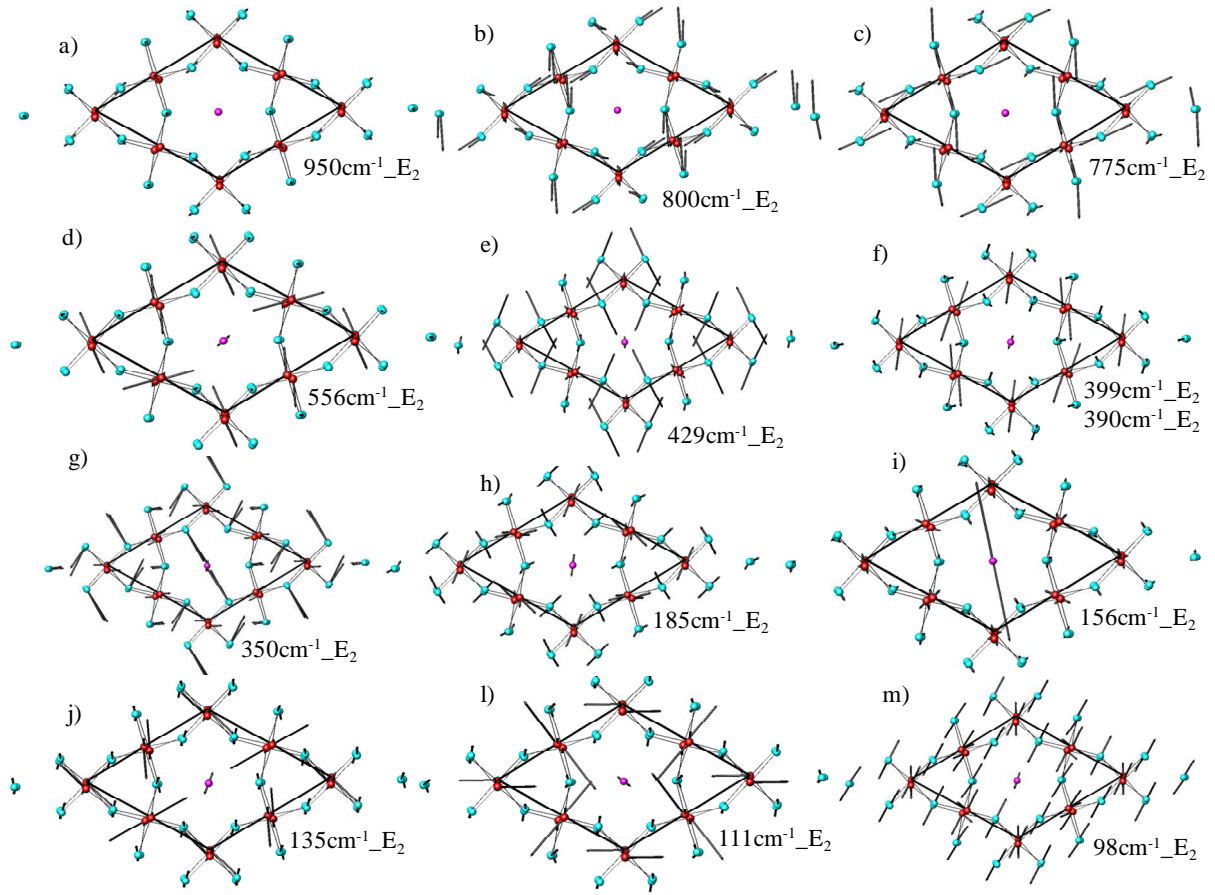


Figura 21. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para sua respectiva vibração do túnel hexagonal do material $K_{0,26}WO_3$ para uma análise comparativa com o material $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$, pertencente à família dos compostos $AB_xW_{3-x}O_9$. A figura mostra os modos calculados, pertencentes à representação irreduzível E_2 .

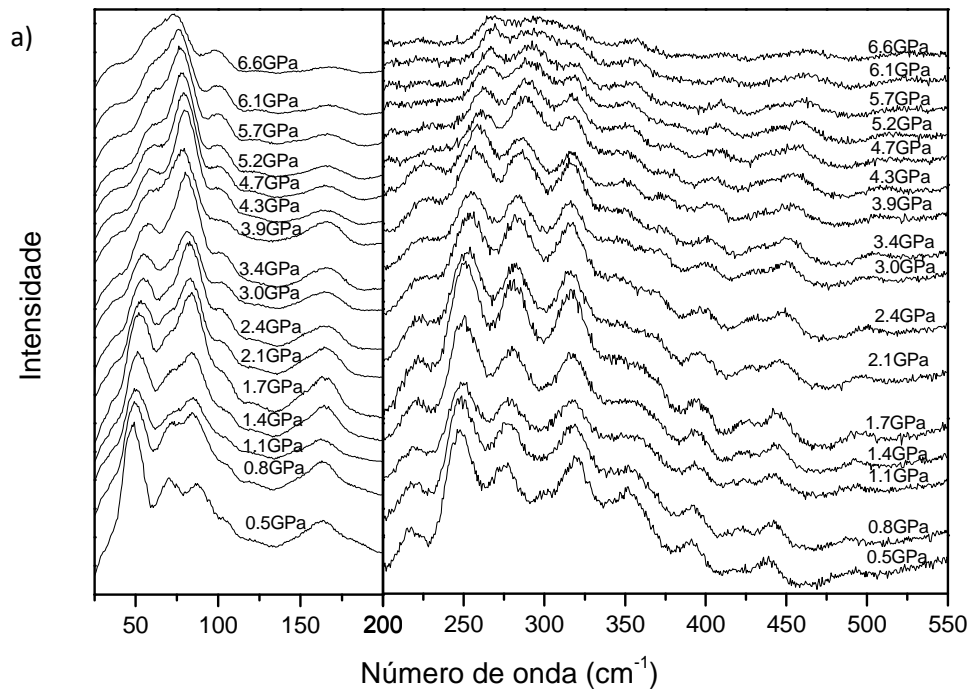
4.2 EFEITOS DA APLICAÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA NO MATERIAL $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$

4.2.1 Efeitos da aplicação da pressão hidrostática no material $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$ em experimento de compressão.

A partir deste ponto passaremos a descrever os resultados observados e interpretar os mesmos baseados nos cálculos de dinâmica de rede apresentados na última seção. Os modos

tangenciais tendem a serem mais estáveis do que os modos radiais. Os números de onda destes modos tipo radial no KW são diretamente proporcionais ao aumento da pressão, uma vez que, este parâmetro aumenta a força ou intensidade do campo cristalino. Em contraste aos modos tipo radial, os modos tipo tangencial não exibirão aumento com a pressão.

A Fig. 22 mostra a evolução dos espectros Raman, das regiões de baixo e médio número de onda, com aplicação de pressão hidrostática no intervalo de pressão de 0,5 GPa a 6,6 GPa. As modificações observadas nesta figura são muito pequenas. Porém, uma análise mais detalhada mostrará modificações, em torno de 4 GPa, que devem estar relacionadas a uma possível transição de fase. As modificações observadas nos espectros Raman podem ser vistas com maior clareza na dependência do número de onda com a pressão aplicada.



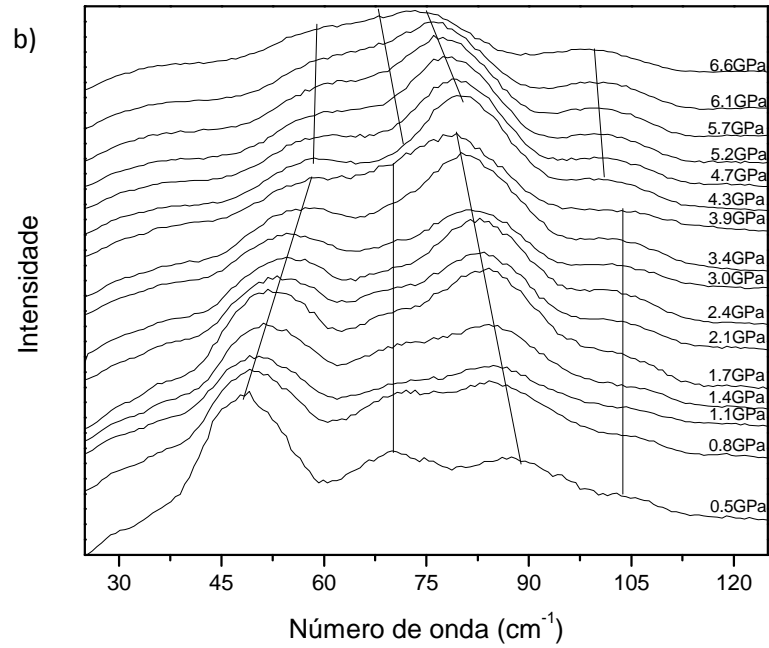


Figura 22. (a) Espectros Raman não polarizados, das regiões de baixo e médio número de onda, do material $\text{RbBi}_{0.313}\text{Nd}_{0.02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes pressões durante a compressão da amostra. (b) Detalhamento da região abaixo de 120 cm^{-1} .

Na Fig. 23 mostramos a dependência, do número de onda com a pressão, no intervalo de número de onda de 25 cm^{-1} a 275 cm^{-1} que compreende as regiões dos modos de baixo número de onda, isto é, modos devido às vibrações e translações do tungstênio, translações do rubídio e librações dos octaedros juntamente com as translações do tungstênio e do rubídio.

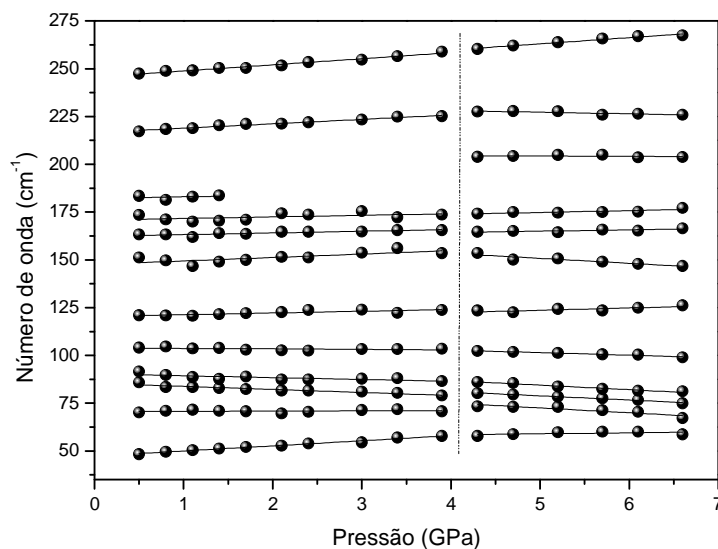


Figura 23. Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman de baixo número de onda, 25 cm^{-1} a 275 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ com o aumento da pressão. As linhas cheias são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. A linha vertical tracejada indica a pressão na qual a transição de fase ocorre.

Podemos ver da dependência do número de onda com a pressão, Fig. 23, um conjunto de modificações de comportamento que ocorrem aproximadamente em torno de 4 GPa. Atribuímos essas modificações a uma transição de fase estrutural sofrida pelo material.

A transição observada provoca uma diminuição sutil no número de onda dos modos vibracionais de menor número de onda, 25 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , porém praticamente todos os outros modos não sofrem essa diminuição no número de onda. Isso elimina a possibilidade de que as modificações observadas sejam resultado de uma rotação abrupta dos octaedros, o que implicaria na diminuição das tensões entre o tungstênio e o oxigênio fazendo com que a estrutura relaxe. Como conseqüência seria esperada uma diminuição conjunta no número de onda dos modos da rede e dos modos internos. Os ajustes através de Lorentzianas também mostram o surgimento de um modo acima de 200 cm^{-1} apesar de tal resultado não ser conclusivo, pois são modos de muito baixa intensidade. Além disso, abaixo de 4 GPa esse modo pode estar escondido no **background** do espectro.

Acima de 4 GPa, os modos vibracionais de menor número de onda, 25 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , amolecem conjuntamente. Todos os outros modos de média (270 cm^{-1} a 570 cm^{-1} ,

Fig. 24) e de alto número de onda (570 cm^{-1} a 1050 cm^{-1}), endurecem conjuntamente, salvo os modos no intervalo de 700 a 850 cm^{-1} , para os quais, há uma diminuição no número de onda dos modos.

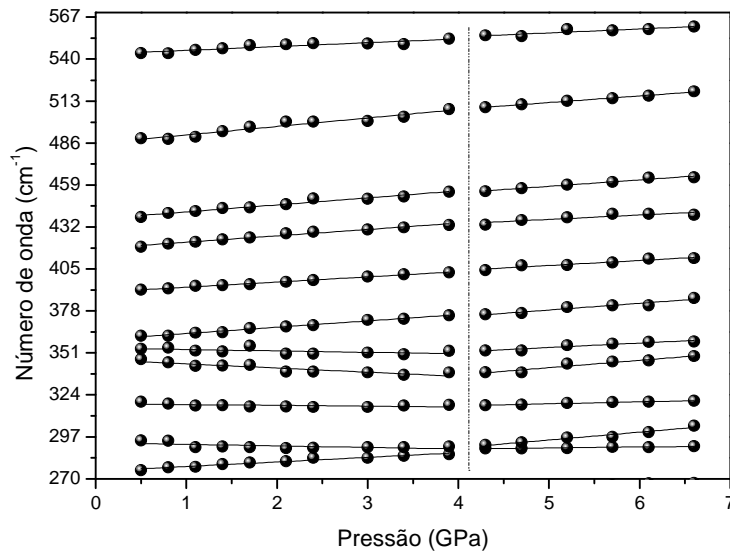


Figura 24. Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman de médio número de onda, 275 cm^{-1} a 570 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ com o aumento da pressão. As linhas cheias são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. A linha vertical tracejada indica a pressão na qual a transição de fase ocorre.

A Fig. 25 mostra a evolução dos espectros Raman na região de altos número de onda, com aplicação de pressão hidrostática no intervalo de pressão de $0,5 \text{ GPa}$ a $6,6 \text{ GPa}$. As mudanças nessa região também não são muito evidentes à primeira vista. No entanto, do mesmo modo que para as regiões de baixo e médio número de onda, o gráfico da dependência do número de onda vs pressão, Fig. 26, deixa claro a ocorrência de uma modificação sofrida pelo material que é devido a uma transição de fase, como dito anteriormente. Nesta região há três comportamentos distintos.

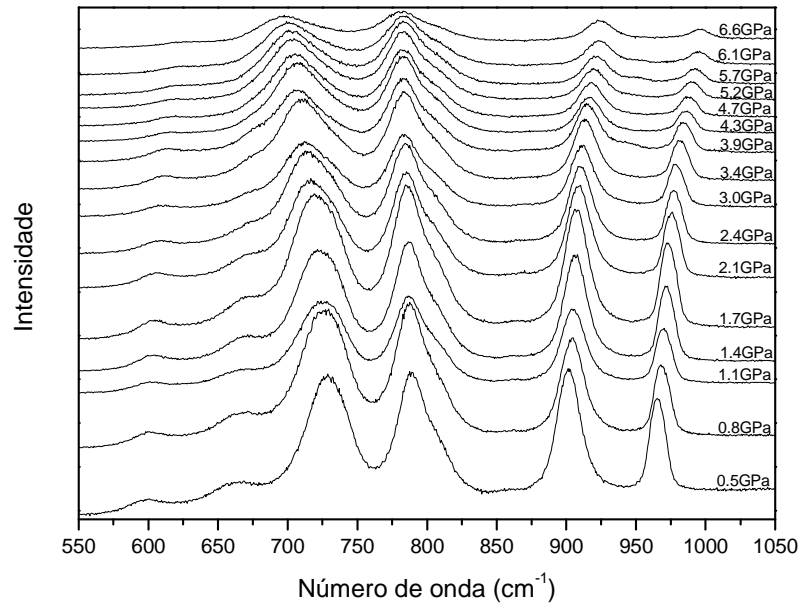


Figura 25. Espectros Raman não polarizados, da região de alto número de onda, do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomadas a diferentes pressões durante a compressão da amostra.

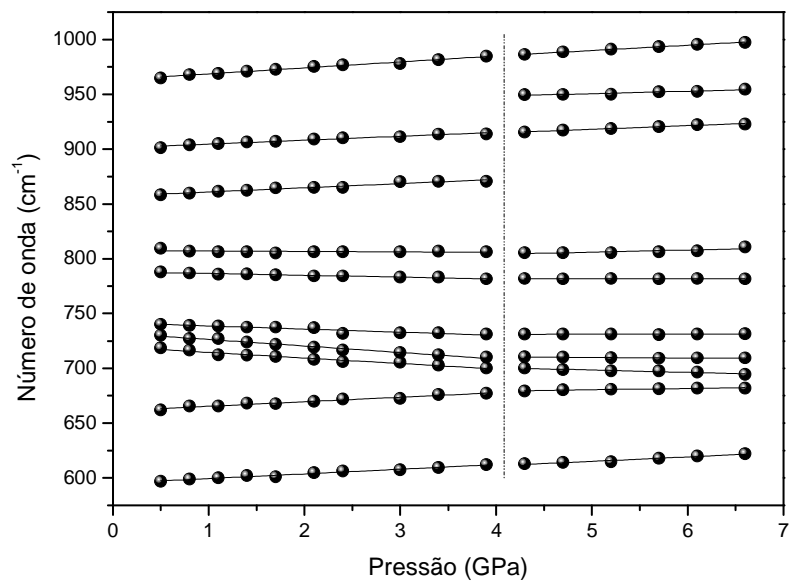


Figura 26. Gráfico da dependência dos números de onda Raman dos modos de alto número de onda, 570 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ com o aumento da pressão. As linhas cheias são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. A linha vertical tracejada indica a pressão na qual a transição ocorre.

Primeiro, os modos com número de onda entre 700 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , que são modos tipo vibrações radiais, passam por um sensível amolecimento antes da transição. Essa diminuição no número de onda destes modos internos é devido à diminuição do parâmetro c . Esta afirmação é mais bem entendida analisando a Figura 27. Nesta figura, vemos que os vetores deslocamento para as vibrações dos oxigênios, para os modos 810 cm^{-1} (com simetria A) e 702 cm^{-1} (com simetria B), devem aumentar por causa da diminuição do parâmetro c . Isto significa que estes modos devem desloca-se para menores números de onda com o aumento da pressão. O modo de 810 cm^{-1} , em contraste com o modo 702 cm^{-1} , envolve movimentos opostos de átomos de oxigênio adjacentes no plano ab . Este fator torna este modo mais estável e menos sensível à diminuição do parâmetro c . Segundo, os modos com número de onda em torno de 600 cm^{-1} e 660 cm^{-1} e os modos com número de onda acima de 850 cm^{-1} passam por um sensível endurecimento. Esse aumento no número de onda desses modos deve ser provocado pelo fato de serem modos radiais às cavidades hexagonais e serem originados de vibrações de oxigênios equatoriais que com a contração do plano ab aumentam as interações das ligações W-O. Uma terceira observação e que constitui a maior evidência da ocorrência da transição de fase, é o desaparecimento do modo em torno de 870 cm^{-1} e o surgimento de um modo em torno de 950 cm^{-1} . No entanto, como o número de modos não é significativamente alterado, não podemos afirmar por esta análise se ouve ou não um aumento ou diminuição de simetria na estrutura do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$.

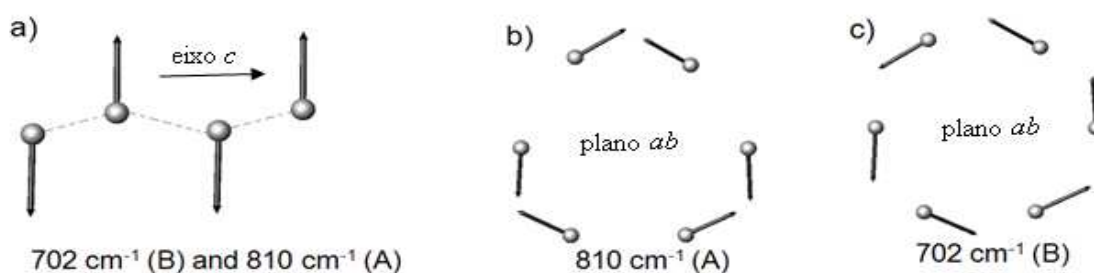


Figura 27. Esquema das vibrações dos oxigênios calculados 702 cm^{-1} e 810 cm^{-1} . (a) Vista das vibrações dos oxigênios equatoriais ao longo do eixo c para ambos os modos. (b) Vista das vibrações dos oxigênios equatoriais no plano ab para o modo simétrico 810 cm^{-1} . (c) Vista das vibrações dos oxigênios equatoriais no plano ab para o modo simétrico B 702 cm^{-1} .

Maczka e seus colaboradores [8] utilizaram o fato de que a substituição de átomos de W por átomos de Ga no composto de $\text{Rb}_{0,81}\text{Ga}_{0,27}\text{W}_{2,73}\text{O}_9$ formam ligações que podem ser tratadas como osciladores independentes. Estes autores utilizaram esta abordagem para

analisar as bandas em torno de 950 cm^{-1} , referentes a estiramentos W–O. No cristal de $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ esta banda também está presente, e na transição sofrida pelo material sob efeito de pressão hidrostática, em torno de 4 GPa, aparece um outro modo em torno de 950 cm^{-1} , como visto nas Fig. 25 e Fig. 26. A pequena largura desta banda Raman e de muitas bandas da rede cristalina abaixo de 300 cm^{-1} sugerem que as vacâncias dos átomos de W realmente não sejam aleatório, como sugerido por Maczka e seus colaboradores [9]. Isto porque vacâncias aleatórias estariam associadas à maior desordem do sistema e, conseqüentemente, ao alargamento das bandas Raman.

Na Tabela 5 é apresentado um resumo dos modos calculados e, observados, assim como seus coeficientes α na compressão do material e suas respectivas identificações.

Tabela 5. Número de onda Raman experimentais do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, número de onda Raman calculadas do $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ e suas respectivas identificações, bem como os coeficientes α nas fases I e II do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ durante a compressão.

$\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$				Modos Calculados do $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$				Identificação
Fase I		Fase II		A	B	E_1	E_2	
ω_0	α	ω_0	α					
963,3	5,4	966,0	4,8	960		953	951	estiramento simétrico do oxigênio apical
		939,6	2,2		925			
901,0	3,6	901,4	3,3					estiramento assimétrico do oxigênio apical
857,1	3,8				823			
807,4	-0,4	796,3	1,9	810		793	803	modo de estiramento simétrico no plano ab e tangencial da cavidade hexagonal
788,2	-1,6	782,2	-0,1			764	775	
741,5	-2,8	730,8	0,1					
732,2	-5,9	712,5	-0,5	705	702			
719,5	-5,1	709,2	-2,2					
661,1	4,2	674,3	1,2					
595,1	4,3	594,7	4,1	600	595			modo tipo dobramento e radial da cavidade hexagonal
543,2	2,5	544,3	2,5	543			556	
485,8	5,4	490,8	4,3	500	507			
437,2	4,5	437,5	4,1			457		
		422,8	2,8		426		429	
418,1	4,1			412	417	417		
						408	399	
389,9	3,3	391,2	3,2	388	394	390	390	
359,4	4,1	357,1	4,3			350	350	
354,1	-0,9							
346,6	-2,7	340,2	2,9		344	341		
318,2	-0,5	318,0	4,7					
293,2	-1,0	312,0	1,3					
		286,9	0,6					
275,0	2,9	269,7	5,1					vibrações do tungstênio ao longo do eixo c e no plano ab
245,6	3,2	246,9	3,2		241	243		
		231,5	-0,8					
216,6	2,3	205,0	-0,1	200	197			
182,1	0,8					180	185	
170,8	0,8	170,0	1,0					translações radiais do tungstênio em volta da cavidade hexagonal
162,3	0,9	161,6	0,7	154			156	
147,6	1,8	163,7	-2,6			150		
					128		135	translações do potássio ao longo dos eixos c e a+b
120,4	0,9	117,5	1,2	122	120			
103,9	-0,3	108,1	-1,3				111	
90,3	-1,0	96,3	-2,4	94			98	fortes librações octaedrais ao longo do eixo a+b acoplado a translações do W^{6+} e K^+
85,4	-1,6	89,8	-2,2					
70,6	0,1	85,2	-2,5					
47,3	2,7	56,5	0,5					

4.2.2 Efeitos da aplicação da pressão hidrostática no material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ durante a descompressão

As modificações observadas no experimento de compressão também são observadas na descompressão, exceto ligeiras diferenças de intensidades relativas de alguns modos relacionados aos efeitos da tensão remanescente. Embora o modo de 870 cm^{-1} não esteja evidente nos espectros, o aparecimento do pico em torno de 950 cm^{-1} é uma demonstração clara que a transição é reversível, Figs. 30 e 31.

A Fig. 28 mostra a evolução dos espectros Raman nas regiões de baixo e médio número de onda na retirada da pressão hidrostática no intervalo de pressão de 6,2 GPa a 0,2 GPa.

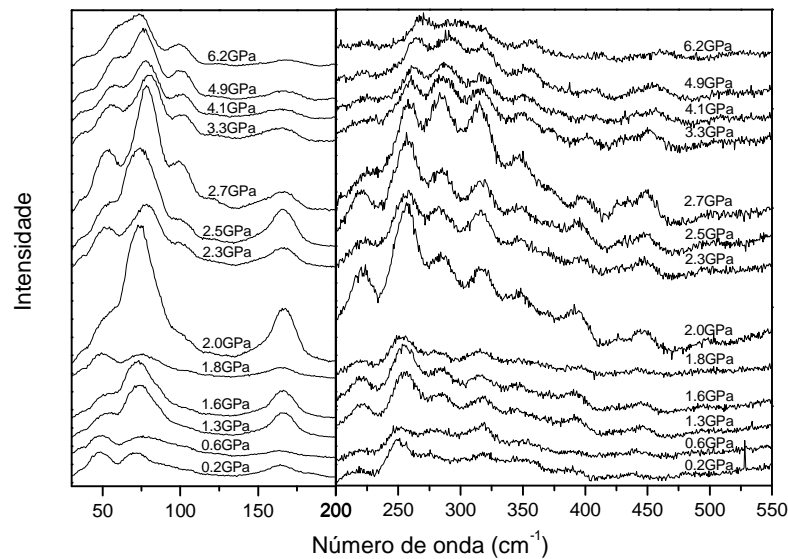


Figura 28. Espectros Raman não polarizados nas regiões de baixo e médio número de onda do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes pressões durante a descompressão da amostra.

Na Fig. 29 mostramos a dependência do número de onda com a pressão no intervalo de número de onda de 25 cm^{-1} a 550 cm^{-1} compreendendo as regiões dos modos de baixo e médio número de onda. Pode ser observado que o comportamento do material é bastante similar ao comportamento durante a compressão.

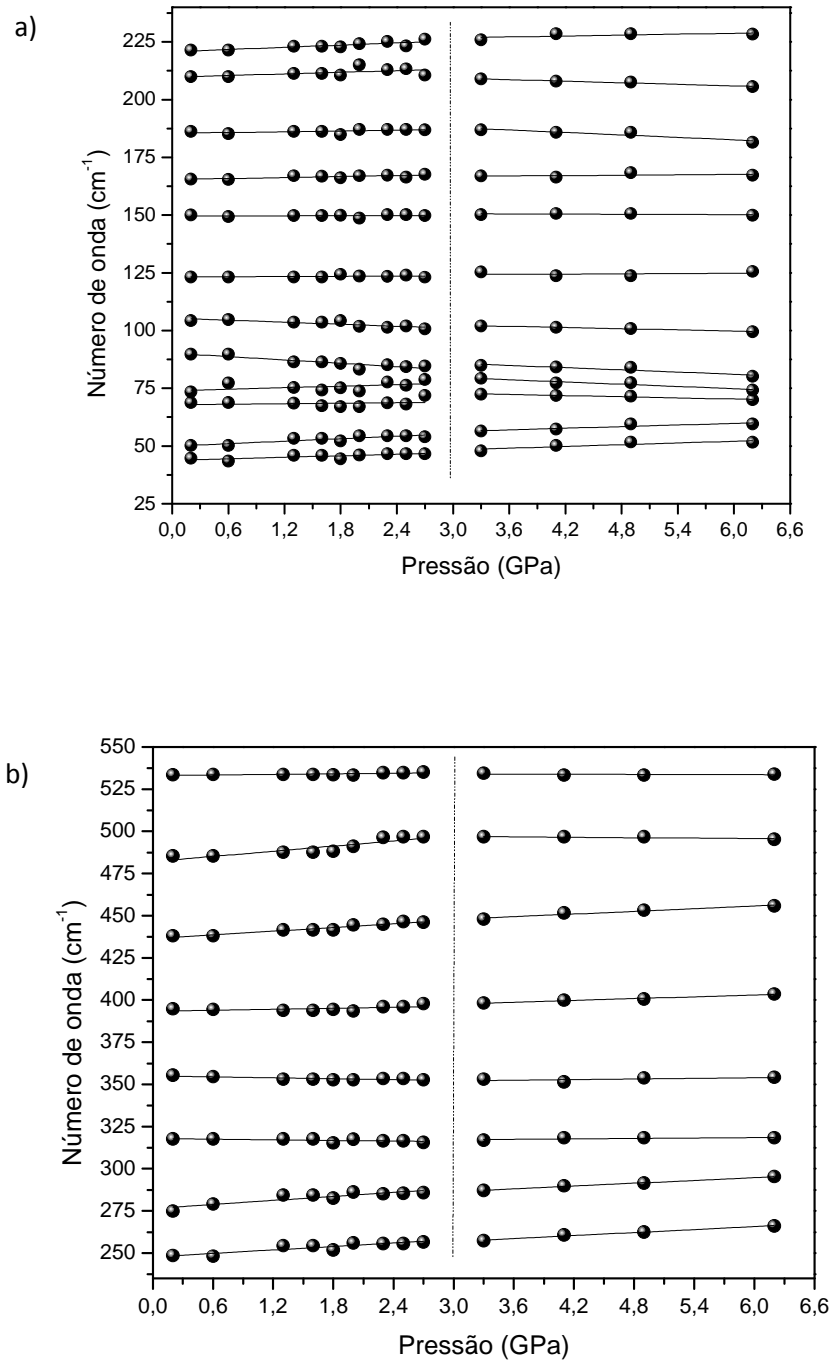


Figura 29. Gráfico da dependência dos números de onda Raman dos modos de baixo e médio número de onda, 25 cm^{-1} a 550 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0.313}\text{Nd}_{0.02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ com a diminuição da pressão. (a) 25 cm^{-1} a 250 cm^{-1} e (b) 250 cm^{-1} a 550 cm^{-1} . As linhas cheias são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. A linha vertical tracejada indica a pressão na qual a transição ocorre.

A Fig. 30 mostra a evolução dos espectros Raman na região de altos número de onda, num experimento de decompressão no intervalo de pressão de 6,2 GPa a 0,2 GPa; enquanto que a Fig. 31 apresenta um gráfico do número de onda dos modos desta região em função da pressão.

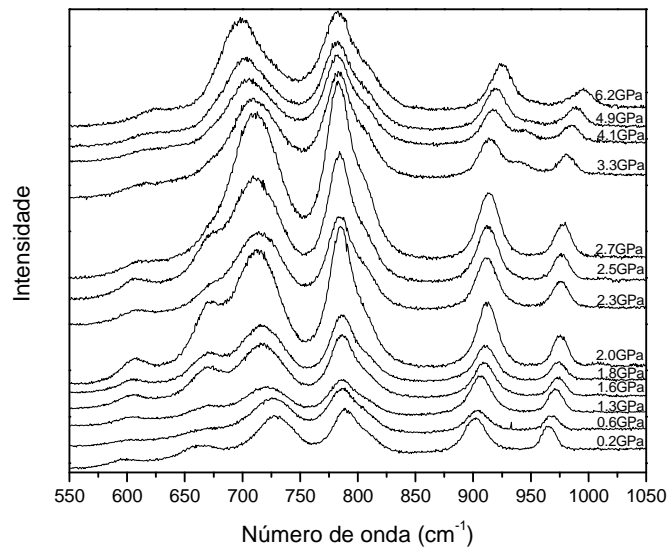


Figura 30. Espectros Raman não polarizados na região de altos número de onda do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomadas a diferentes pressões durante a decompressão da amostra.

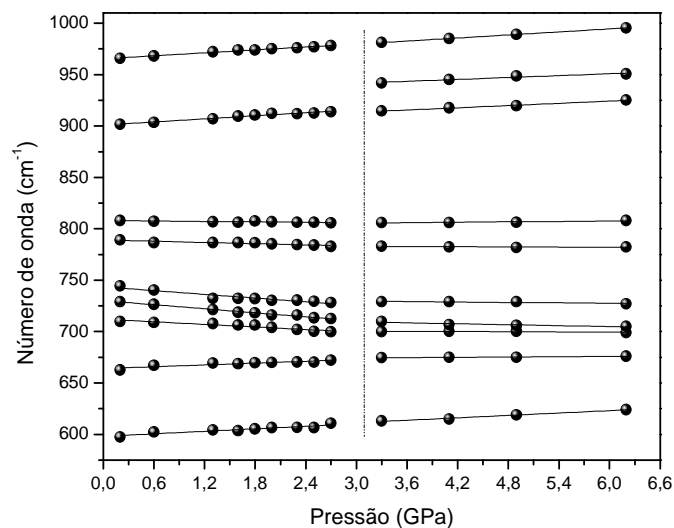


Figura 31. Gráfico da dependência do número de onda dos modos Raman, de alto número de onda, 550 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ com a diminuição da pressão. As linhas cheias são os ajustes dos

dados experimentais à equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. A linha vertical tracejada indica a pressão na qual a transição ocorre.

Como dito anteriormente a transição que ocorre em torno de 4 GPa é reversível e isso está mostrado nas Fig. 32 e Fig. 33.

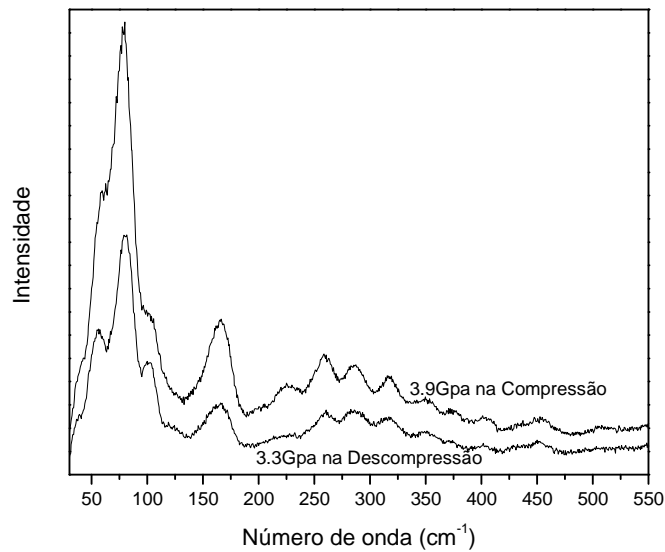


Figura 32. Espectros Raman não polarizados das regiões de baixo e médio números de onda do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes pressões durante a compressão (3,9 GPa) e durante a descompressão (3,3 GPa) da amostra.

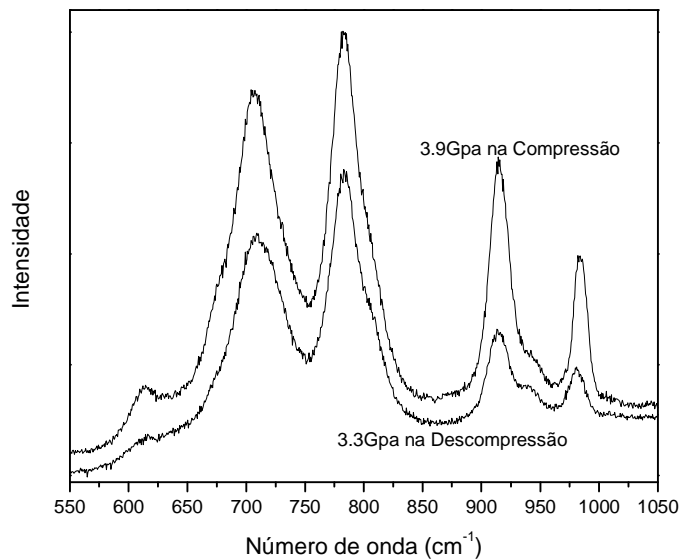


Figura 33. Espectros Raman não polarizados da região de altos número de onda do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes pressões durante a compressão (3,9 GPa) e durante a descompressão (3,3 GPa) da amostra.

Quando comparamos os espectros tomados a 3,9 GPa durante o experimento de compressão com os espectros tomados a 3,3 GPa durante o experimento de descompressão percebemos facilmente que eles correspondem à mesma fase, isto é, os espectros são bem semelhantes exceto ligeiras diferenças de intensidade relativa de alguns modos relacionadas a efeitos da tensão remanescente. Embora o modo em torno de 870 cm^{-1} não seja observado na descompressão, o aparecimento do modo em torno de 950 cm^{-1} é evidente tanto na compressão como na descompressão o que claramente caracteriza a reversibilidade dessa transição.

Na Tabela 6 apresenta-se um resumo dos modos Raman relativos ao processo de descompressão do material.

Tabela 6. Números de onda Raman experimentais do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, Números de onda Raman calculadas do $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ e suas respectivas identificações, bem como os coeficientes α nas fases I e II do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ durante a descompressão.

$\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$				Modos Calculados do $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$				Identificação
Fase I		Fase II		A	B	E_1	E_2	
ω_o	α	ω_o	α					
965,4	5,0	964,9	4,9	959		953	950	estiramento simétrico do oxigênio apical
		932,4	3,1		925			
900,8	4,8	902,5	3,6					estiramento assimétrico do oxigênio apical
808,0	4,1	803,6	0,7	810	823		800	
789,1	2,9					793		modo de estiramento simétrico no plano ab e tangencial da cavidade hexagonal
		783,6	-0,3			764	775	
743,5	-0,7							
730,1	-2,0	731,5	-0,7					
712,0	-4,2	714,2	-1,6					
		701,3	-0,3	705	702			
664,0	-6,1	673,4	0,4	600	595			modo tipo dobramento e radial da cavidade hexagonal
598,1	-6,6	599,8	3,9	543			556	
533,2	0,5	534,4	-0,1					
482,1	5,1	498,6	-0,5	500	507	457		
436,5	3,6	440,1	2,6		426		429	
				412	417	417		
						408	399	
393,4	0,9	392,2	1,8	388	394	390	390	
355,0	-0,9	350,5	0,6			350	350	
					344	341		
318,0	-0,7	316,1	0,4					
276,5	4,0	278,3	2,7					
247,7	3,4	248,1	2,9		241	243		
220,7	1,6	224,7	0,7					
209,7	1,2	212,7	-1,1	200				
		193,2	-1,8		197			
185,4	0,5					180	185	translações radiais do tungstênio em volta da cavidade hexagonal
165,4	0,7	165,8	0,3					
149,7	0,1	150,8	-0,1	154		150	156	translações do potássio ao longo dos eixos c e a+b
					128		135	
123,3	0,1	123,7	0,2	122	120		111	fortes librações octaedrais ao longo do eixo a+b acoplado a translações dos íons de W^{6+} e do K^+
105,4	-1,5	104,9	-0,8				98	
90,2	-2,4	90,6	-1,6	94				
74,0	1,1	84,5	-1,6					
68,0	0,3	75,3	-0,8					
50,0	1,8	52,9	1,2					
43,9	1,1	44,5	1,3					

4.3 EFEITOS DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA SOBRE O MATERIAL $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$

É sabido que a pressão (P) e a temperatura (T) são parâmetros termodinâmicos conjugados, isto é, salvo pela diferença na maior criação de defeitos ocasionados pela variação de temperatura, o efeito principal da variação destes parâmetros (P e T) é modificar as distâncias interatômicas. Portanto, com o objetivo de fazer um estudo mais amplo do polimorfismo do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ assim como da sua dinâmica de transformações de fase, realizou-se experimentos de espalhamento Raman com variação de temperatura neste material. Por isso, a partir deste ponto passaremos a descrever os resultados observados e interpretar os mesmos baseados nos cálculos de dinâmica de rede para o experimento com variação da temperatura.

A Fig. 34 mostra a evolução dos espectros Raman nas regiões de baixo e médio número de onda para temperaturas no intervalo entre 295 K e 38 K.

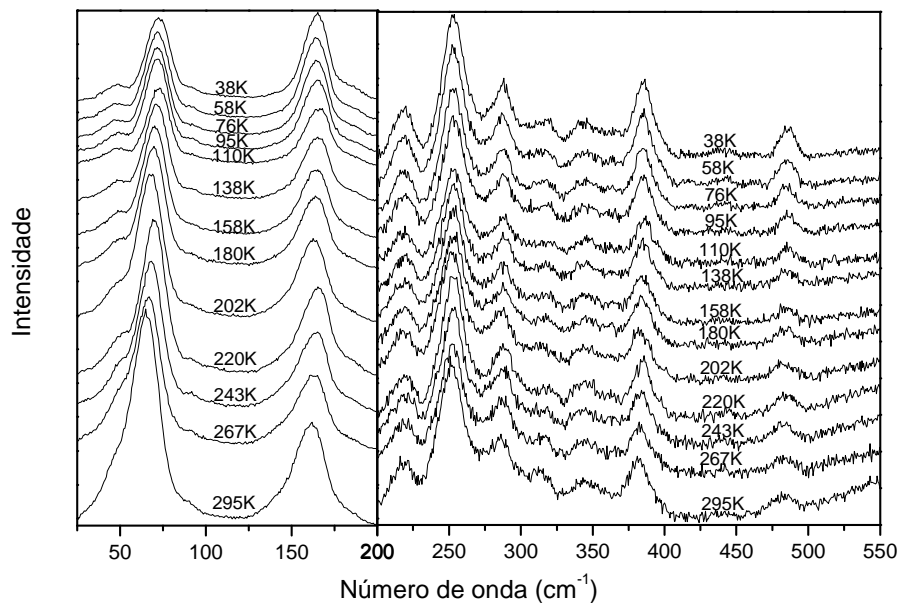


Figura 34. Espectros Raman não polarizados na região de baixo e médio número de onda do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes temperatura.

Apesar das modificações observadas nesta figura serem muito sutis uma análise mais detalhada mostrará que o $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ passa por duas transições de fase estruturais. A primeira, em torno de 200 K, e a segunda, em torno de 100 K. As modificações observadas nos espectros Raman podem ser vista com clareza na dependência do número de onda vs temperatura.

De acordo com Cochran [10] a teoria do “soft mode” ou modos moles foi desenvolvida para explicar as origens e os mecanismos das transições de fase displacivas com caráter de transição de fase de segunda ordem. M. T. Dove [26] defende que ao trabalharmos com transição de fase ferroelétrica devemos considerar a existência de um modo de baixo número de onda, o “soft mode”, que tende a zero quando o sistema se aproxima da temperatura de transição.

Por este motivo, ou seja, na expectativa de encontrar “soft modes”, a partir da Fig. 35, analisamos com maior detalhamento, o espectro Raman do material, bem como, a sua respectiva dependência do número de onda com a temperatura. Assim, na Fig. 35 temos o espectro Raman no intervalo de 25 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , que são os modos devidos às fortes librações octaedrais ao longo do eixo $a+b$ acoplado às translações do W^{6+} e do Rb^+ , e na Fig. 36 apresentamos as suas respectivas dependências do número de onda com a temperatura.

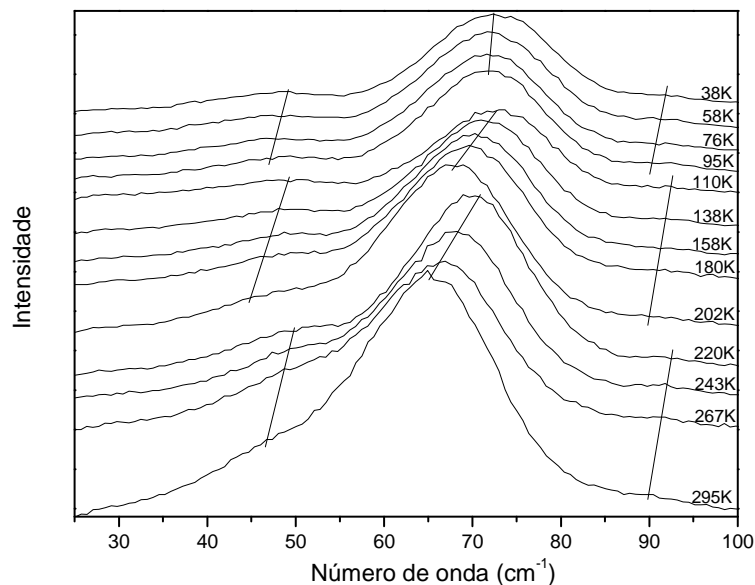


Figura 35. Espectros Raman mostrando o deslocamento de picos na região de baixos números de onda, 25 cm^{-1} e 100 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes temperatura.

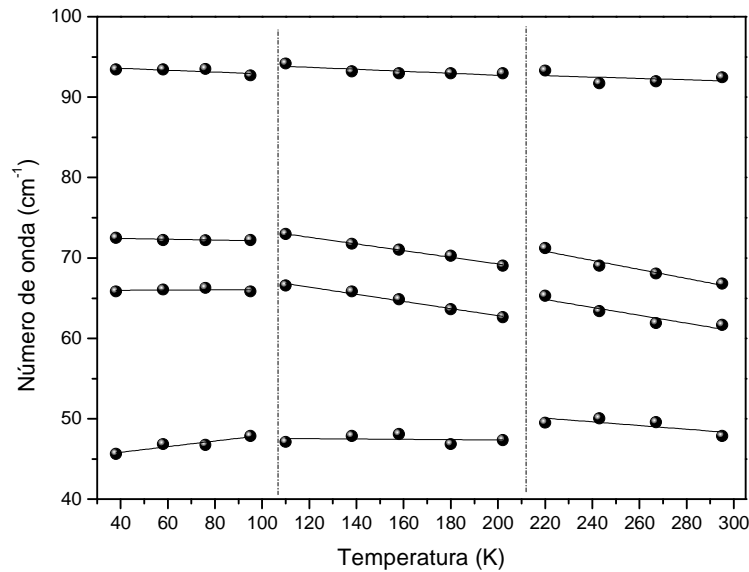


Figura 36. Gráfico da dependência do número de onda dos modos Raman de baixo número de onda, 25 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{10,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ com a diminuição da temperatura. As linhas cheias são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega(T) = \omega_0 + \alpha T$. As linhas verticais tracejadas indicam as temperaturas nas quais as transições ocorrem.

Apesar destes modos no presente material não serem “soft modes”, as Figuras 35 e 36 foram muito importante para mostrar as mudanças no comportamento do número de onda em dois valores de temperaturas, pois podemos ver claramente, da dependência do número de onda com a temperatura, duas modificações que ocorrem aproximadamente em torno de 100 K e 200 K. Atribuímos essas modificações a transições de fase estruturais sofridas pelo material.

Da Fig. 35 vemos que todos os modos passam por um aumento sutil até a primeira transição de fase observada por volta de 200 K. Esta transição, claramente, provoca um deslocamento para menores valores de números de onda na região de baixo número de onda, 25 cm^{-1} a 100 cm^{-1} , e em torno de 200 K são observadas mudanças abruptas nos número de onda destes modos. Em torno de 100 K, um comportamento similar é observado, isto é, os modos continuam aumentando seus números de onda de forma muito sutil entre 200 e 100 K, e em torno de 100 K os modos sofrem um deslocamento abrupto para menores números de onda. Abaixo de 100 K, os modos Raman passam a aumentar seus números de onda até 38 K. Tal comportamento também é observado para o intervalo de número de onda médio de, 100 cm^{-1} a 350 cm^{-1} , Figuras 37 e 38.

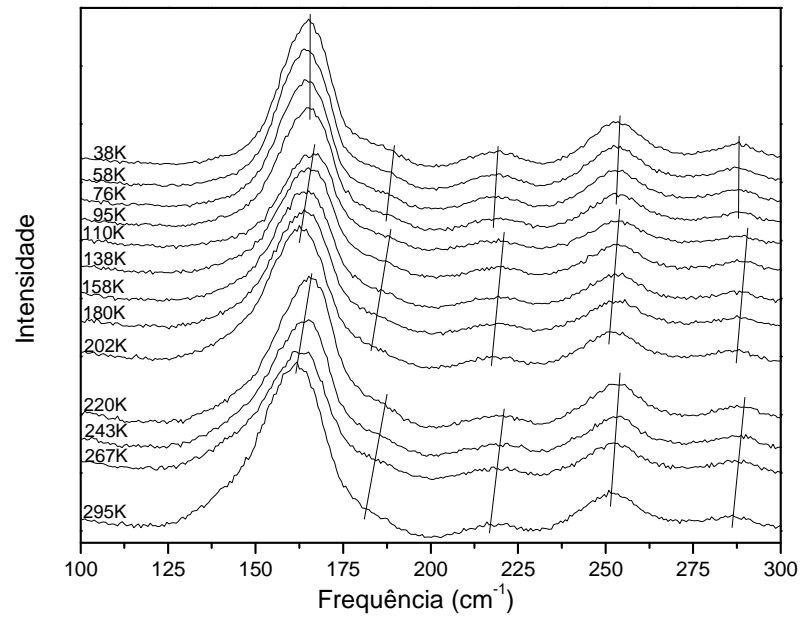
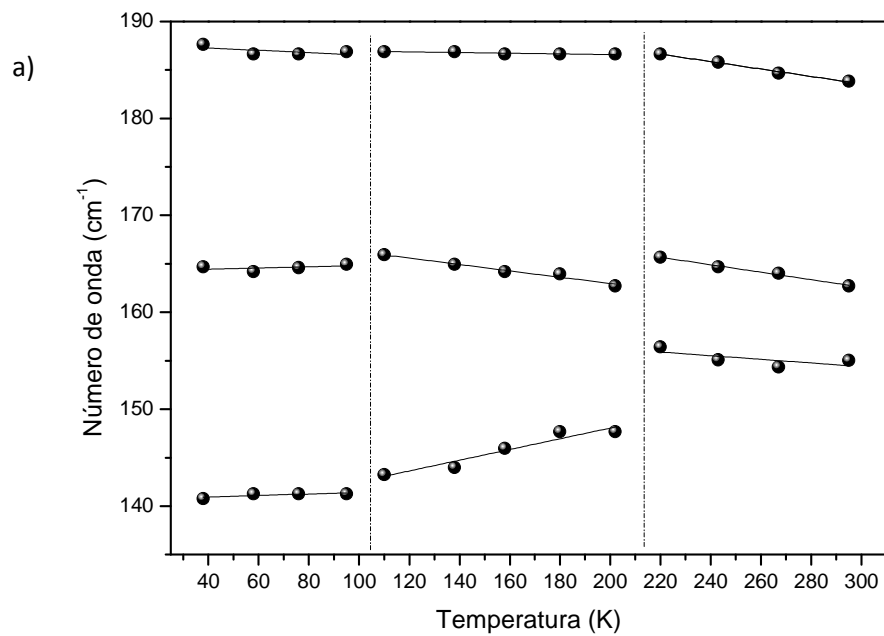


Figura 37. Espectros Raman mostrando o deslocamento de picos na região de médios números de onda, 100 cm^{-1} e 300 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes temperatura.



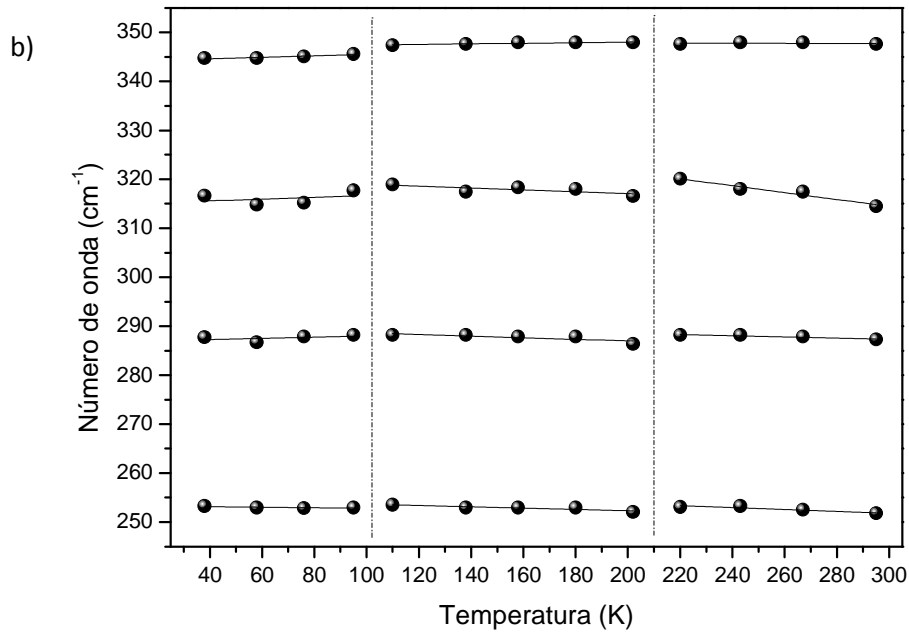


Figura 38. Gráfico da dependência dos números de onda dos modos Raman, de médios números de onda, 200 cm⁻¹ e 350 cm⁻¹, (a) 100 cm⁻¹ a 200 cm⁻¹ e (b) 200 cm⁻¹ e 350 cm⁻¹, do material RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O₉ com a diminuição da temperatura. As linhas cheias são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. As linhas verticais tracejadas indicam as temperaturas nas quais as transições ocorrem.

No intervalo entre 100 cm⁻¹ e 350 cm⁻¹, temos os modos devido às translações do potássio ao longo dos eixos c e $a+b$, 100 cm⁻¹ a 150 cm⁻¹; os modos devidos às translações radiais do tungstênio em volta da cavidade hexagonal, 150 cm⁻¹ a 170 cm⁻¹; os modos devidos às vibrações do tungstênio ao longo do eixo c e no plano ab , 170 cm⁻¹ a 250 cm⁻¹; e os modos devidos aos dobramentos e aos movimentos radiais as cavidades hexagonais, 250 cm⁻¹ a 350 cm⁻¹.

As modificações sofridas por um material quando submetido a condições extremas de pressão e temperatura são melhores visualizadas quando se analisa o deslocamento Raman de alguns picos, principalmente os de baixo número de onda, 25 cm⁻¹ a 200 cm⁻¹. Normalmente são estes modos que mais se alteram em uma transição de fase. Por isso, mostramos o detalhamento destes deslocamentos e suas respectivas dependências no número de onda com a temperatura.

Na Figura 39 temos os espectros de altos números de onda, 550 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . Nesta região de número de onda, encontramos: os modos devidos aos dobramentos e aos movimentos radiais às cavidades hexagonais, 550 cm^{-1} a 700 cm^{-1} ; os modos devidos aos estiramentos simétricos no plano ab e aos movimentos tangenciais às cavidades hexagonais, 700 cm^{-1} a 900 cm^{-1} ; os modos devidos aos estiramentos assimétricos dos oxigênios apicais, 900 cm^{-1} a 950 cm^{-1} ; e os modos devidos aos estiramentos simétricos dos oxigênios apicais, 950 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} .

Vimos que os modos das regiões de baixos, 25 a 100 cm^{-1} , e médios números de onda, 100 a 350 cm^{-1} , do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ possuem comportamentos similares nas temperaturas aqui estudadas, 295 K a 38 K . Porém, para as regiões de altos números de onda, acima de 550 cm^{-1} , tal comportamento não foi observado. Por isso, da mesma maneira que fizemos para as regiões de baixos e médios números de onda, faremos para as regiões de altos números de onda uma análise detalhada do espectro Raman, uma vez que, tal método foi bastante eficaz para analisar o comportamento do material nas temperaturas aqui estudadas.

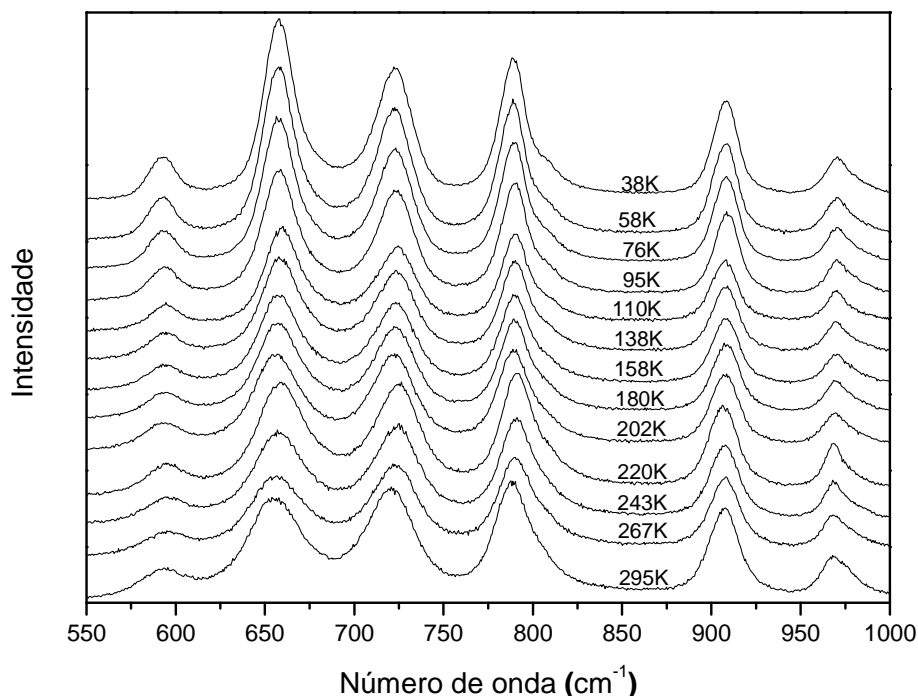


Figura 39. Espectros Raman não polarizados, das regiões de altos número de onda do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes temperatura.

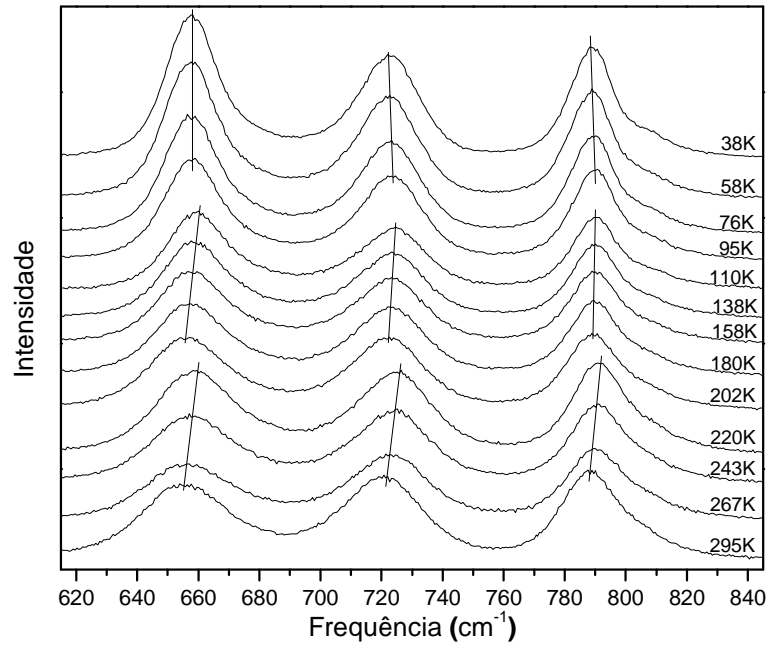
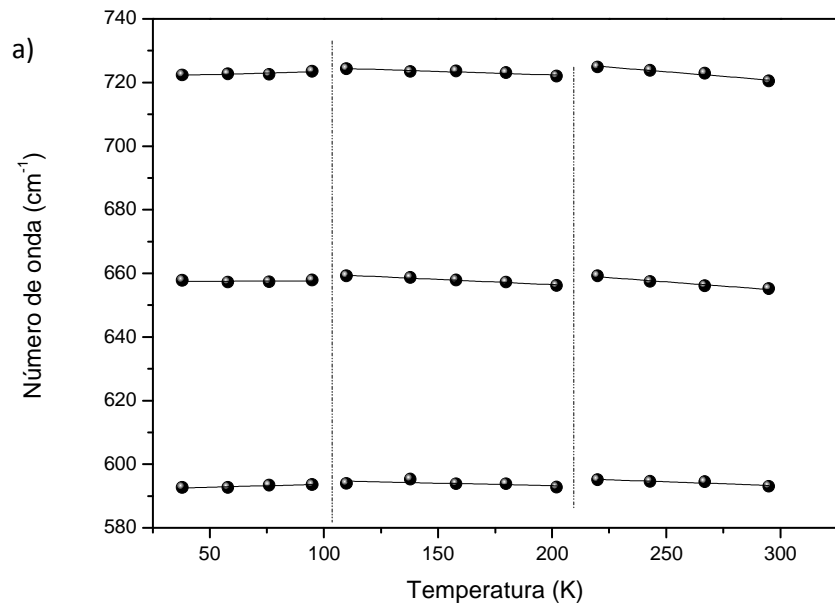


Figura 40. Espectros Raman mostrando o deslocamento de picos na região de médios número de onda, 600 cm^{-1} e 850 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes temperatura.



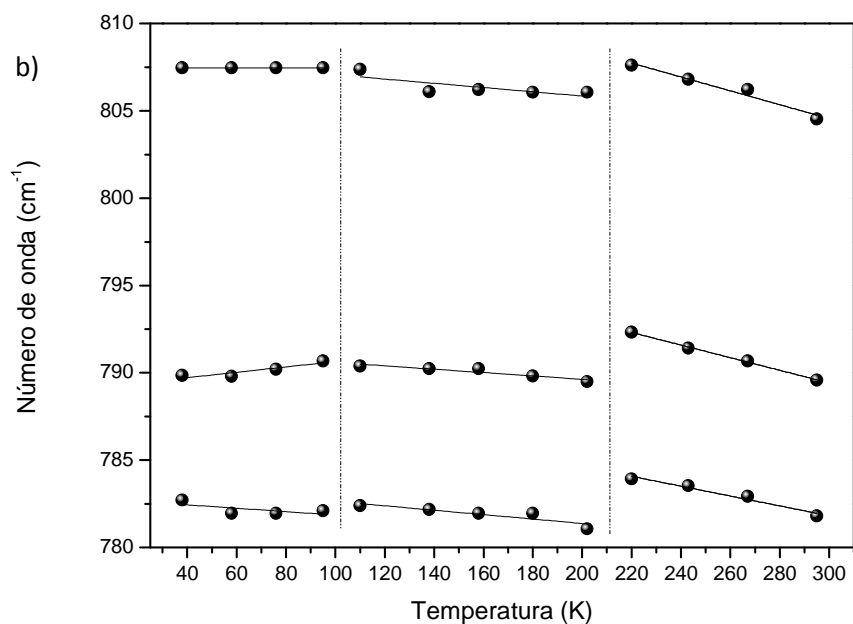


Figura 41. Gráfico da dependência do número de onda dos modos Raman, de altos número de onda, (a) 580 cm^{-1} e 740 cm^{-1} e (b) 780 cm^{-1} e 810 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{83}\text{O}_9$ com a diminuição da temperatura. As linhas cheias são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega(T) = \omega_0 + \alpha T$. As linhas verticais tracejadas indicam as temperaturas nas quais as transições ocorrem.

Na região de número de onda entre 580 a 810 cm^{-1} , veja as Figuras 40 e 41, observamos um comportamento similar ao observado para as regiões de baixos e médios números de onda. Neste intervalo de número de onda os modos aumentam seus números de onda, linearmente com a temperatura, até o ponto da transição, onde sofrem diminuição abrupta do número de onda. Isto ocorre tanto na primeira quanto na segunda transição de fase. Por exemplo, quando o sistema sofre a primeira transição, em torno de 200 K , os números de onda diminuem seus números de onda abruptamente e depois passam a aumentar seus números de onda novamente até a segunda transição, em torno de 100 K , onde voltam a cair abruptamente e voltam a aumentar seus números de onda linearmente com a temperatura até 38 K .

Na Fig. 42 apresentamos os espectros Raman para a região espectral entre 850 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} e na Fig. 43 é apresentado a dependência do número de onda com a temperatura deste intervalo. Nestas figuras como nas anteriores, estão claras as duas transições sofridas pelo material.

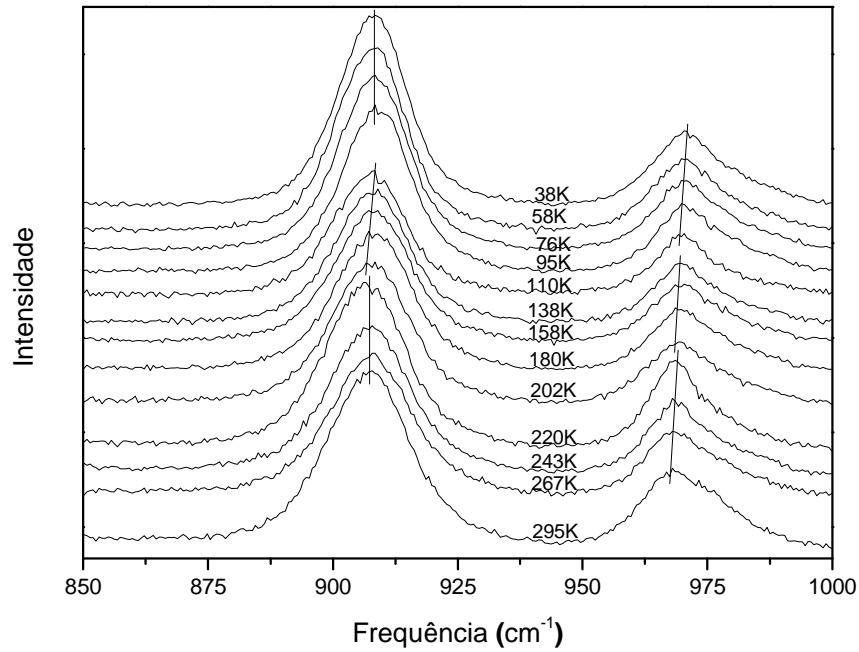


Figura 42. Espectros Raman mostrando o deslocamento de picos na região de altos número de onda, 850 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ tomados a diferentes temperatura.

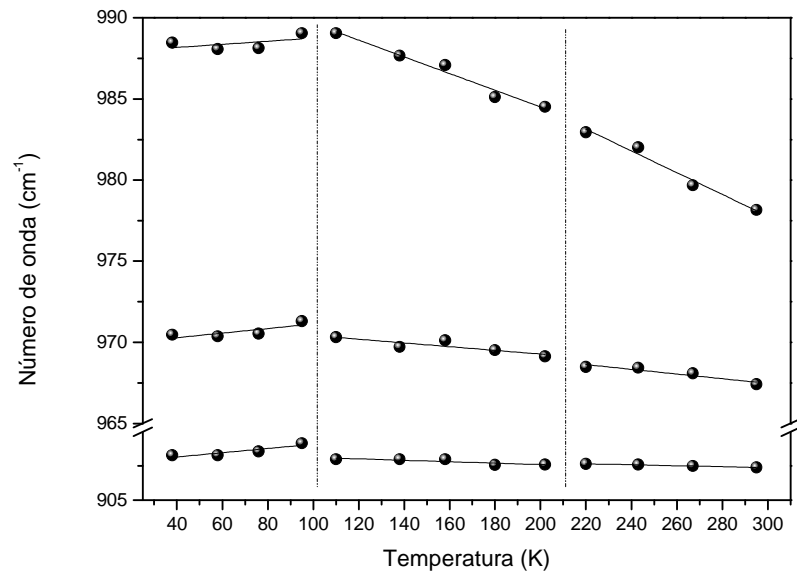


Figura 43. Gráfico da dependência do número de onda dos modos Raman, de altos números de onda, 905 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ com a diminuição da temperatura. As linhas cheias são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega(T) = \omega_0 + \alpha T$. As linhas verticais tracejadas indicam as temperaturas nas quais as transições ocorrem.

No intervalo de números de onda entre 900 a 1000 cm^{-1} , veja Figuras 42 e 43, observamos um comportamento diferente ao observado para as regiões de baixos e médios números de onda e para o intervalo de altos números de onda entre 600 cm^{-1} e 850 cm^{-1} . Neste intervalo, referente aos modos de estiramento, os números de onda experimentam *blue shift* (deslocamento para altos valores de número de onda) linear no intervalo de 300-100 K. Observamos que, assim como na transição de fase observada sob variação de pressão hidrostática, estes modos de altos números de onda, entre 900 a 1000 cm^{-1} , são praticamente insensíveis à primeira transição de fase. Este comportamento é um forte indício que os mecanismos da transição sob pressão e da primeira transição sob baixas temperaturas podem estar correlacionados. Logo, sob esta ótica, a primeira transição da fase com temperatura ($T_c=200$ K) pode estar relacionada a rotações octaédrais em torno do eixo hexagonal.

Na Tabela 7 apresentamos um resumo dos modos calculados, observados, seus coeficientes α e suas respectivas identificações, num experimento de abaixamento de temperatura.

Tabela 7. Número de onda experimental do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, no resfriamento, com os número de onda calculadas do $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ e suas respectivas identificações.

$\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$						Modos Cálculados do $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$				Identificação
Fase I		Fase II		Fase III		A	B	E_1	E_2	
ω_o	α	ω_o	α	ω_o	α					
988	0,01	995	-0,05	995	-0,06					estiramento simétrico do oxigênio apical
970	0,01	972	-0,01	972	-0,01	960		953	951	
							925			estiramento assimétrico do oxigênio apical
908	0,02	908	0,00	905	0,01					
807	0,00	808	-0,01	813	-0,03	810	823	793	803	modo de estiramento simétrico no plano ab e tangencial da cavidade hexagonal
789	0,02	792	-0,01	797	-0,02					
783	-0,01	784	-0,01	791	-0,03			764	775	
721	0,02	727	-0,02	738	-0,06	705	702			
657	0,00	663	-0,03	671	-0,05					modo tipo dobramento e radial da cavidade hexagonal
592	0,02	596	-0,02	601	-0,03	600	595			
						543			556	
488	-0,03	488	-0,02	485	0,00	500	507			
437	0,00	442	0,00	441	0,00			457		
							426		429	
						412	417	417		
								408	399	
385	0,00	389	-0,03	391	-0,03	388	394	390	390	
344	0,02	347	0,01	348	0,00			350	350	
315	0,02	321	-0,02	336	-0,07		344	341		
287	0,01	290	-0,02	291	-0,01					
253	-0,01	255	-0,01	258	-0,02		241	243		
218	0,01	218	0,00	220	-0,01	200	197			vibrações do tungstênio ao longo do eixo c e no plano ab
188	-0,01	187	0,00	186	0,00			180	185	
		170	-0,03	174	-0,04					
164	0,01									translações radiais do tungstênio em volta da cavidade hexagonal
				160	-0,02	154			156	
								150		
141	0,01	137	0,06				128		135	translações do potássio ao longo dos eixos c e a+b
						122	120			
									111	
94	-0,01	95	-0,01	94	-0,01	94			98	fortes librações octaedrais ao longo do eixo a+b acoplado a translações do W^{6+} e K^+
73	0,00	78	-0,04	83	-0,06					
66	0,00	72	-0,04	76	-0,05					
44	0,03	48	0,00	55	-0,02					

Nas regiões de baixo número de onda, as modificações sofridas pelo material nas duas transições de fase são bastante similares, isto é, os mecanismos destas transições podem estar relacionados. Em ambas as transições os parâmetros a , b e c não são fortemente modificados por estas transições de fase. Apesar disso ambas as transições são abruptas, característico de transições de primeira ordem.

Acreditamos que no ponto crítico das transições, em torno de 200 K e 100 K, os octaedros devem se arranjar de forma que as interações da rede diminuam, provocando um amolecimento dos modos da rede, sem, contudo modificar significativamente as distâncias das ligações W-O.

Maczka e seus colaboradores [12,13] associaram a condutividade do RbNbWO_6 a mobilidade do íon Rb^+ e concluíram que tal condutividade começa a aumentar significativamente em aproximadamente 200 K. Este resultado é compatível com nossa interpretação de que as mudanças observadas no presente trabalho resultem em maior relaxamento da rede, corroborando para maior mobilidade dos íons alcalinos. Estas suposições sugerem a necessidade de outras investigações no sistema $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ na busca por alterações em sua condutividade iônica e a relação desta com a mobilidade do Rb^+ , e a criação de defeitos, como por exemplo, a existência de água e de vacâncias na rede.

Maczka e seus colaboradores [8] observaram que, quando a temperatura diminuiu a largura das bandas também diminuiu. Tal comportamento foi observado no presente trabalho em torno de 100 K, além da transição já discutida acima, a divisão de algumas bandas largas foi observada. Este comportamento é especificamente visível para os espectros Raman, ver Fig. 44 e Fig. 45.

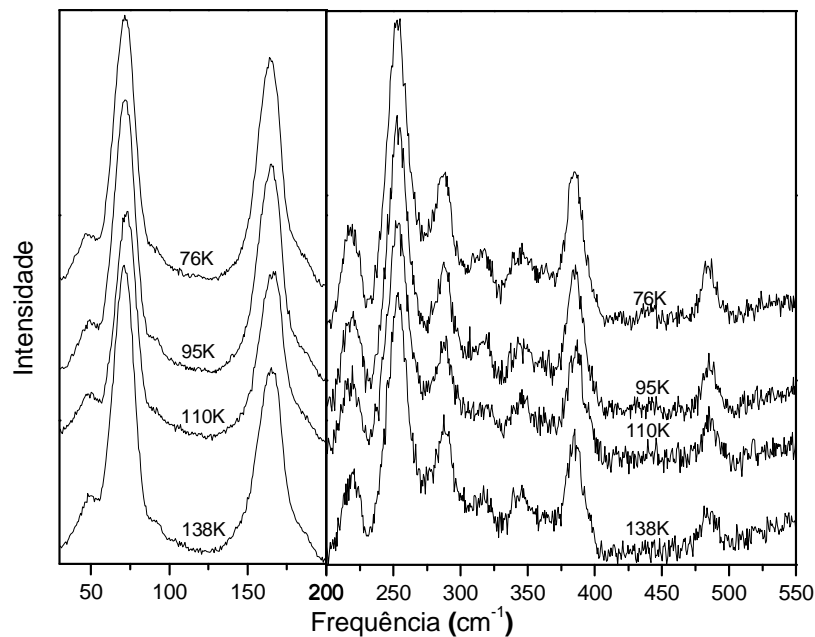


Figura 44. Espectros Raman do cristal $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ em diferentes temperaturas para as regiões de baixo e médio números de onda.

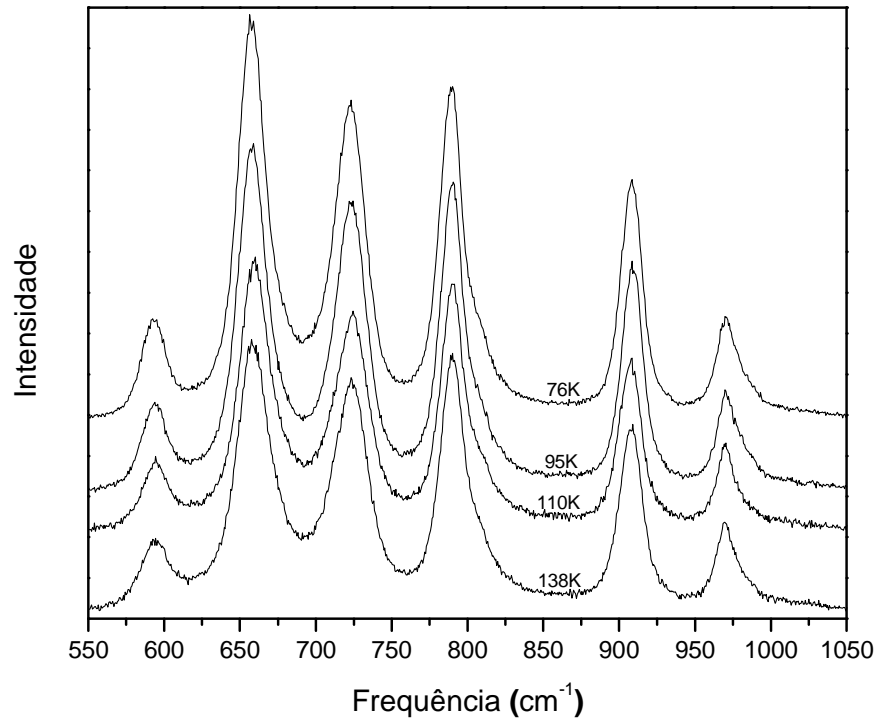


Figura 45. Espectros Raman do cristal $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ em diferentes temperaturas para as regiões de altos números de onda.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DO $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$

Baseado nas discussões de Macalik e seus colaboradores [14] realizamos medidas de infravermelho para verificação da suposição de que qualquer tungstênio bronze hexagonal de metal alcalino contém moléculas de água na superfície e nos anéis hexagonais. Os modos de vibração da molécula de água são observados na região de frequência entre 3500 cm^{-1} e 3750 cm^{-1} (estiramentos) e em torno de 1650 cm^{-1} (dobramentos). A observação destes modos no espectro infravermelho do material RBW, como mostra a Fig. 46, confirma a suspeita da existência de água neste material.

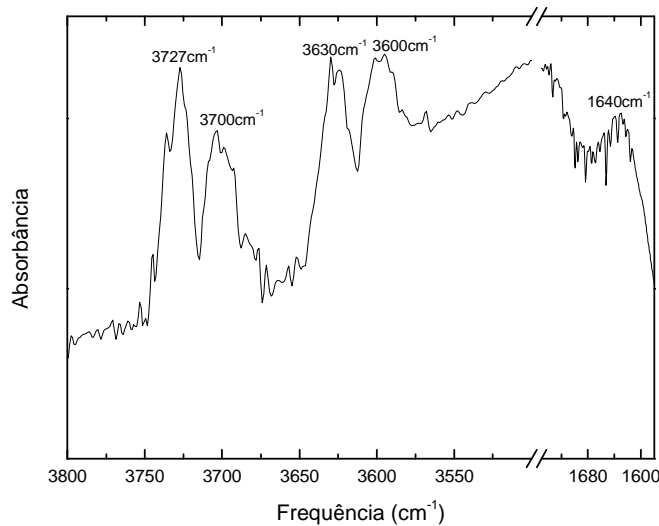


Figura 46. Espectro de Infravermelho do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$.

4.5 LUMINESCÊNCIA DO $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$

Macalik e colaboradores [14] doparam o KNbW_2O_9 com o íon opticamente ativo Eu^{3+} para analisar as propriedades de fotoluminescência desse composto dopado. De forma similar realizamos medidas de fotoluminescência para verificação das propriedades de luminescência do material aqui em estudo. Nestas medidas observaram-se três grupos de picos que estão

associados a três transições eletrônicas do Nd^{3+} , Fig. 47. Estes picos estão relacionados a transições eletrônicas do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ para os níveis ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{I}_{13/2}$ do Nd^{3+} e estão em acordo com as energias previstas na Seção 2.3, Fig. 4, desta Dissertação.

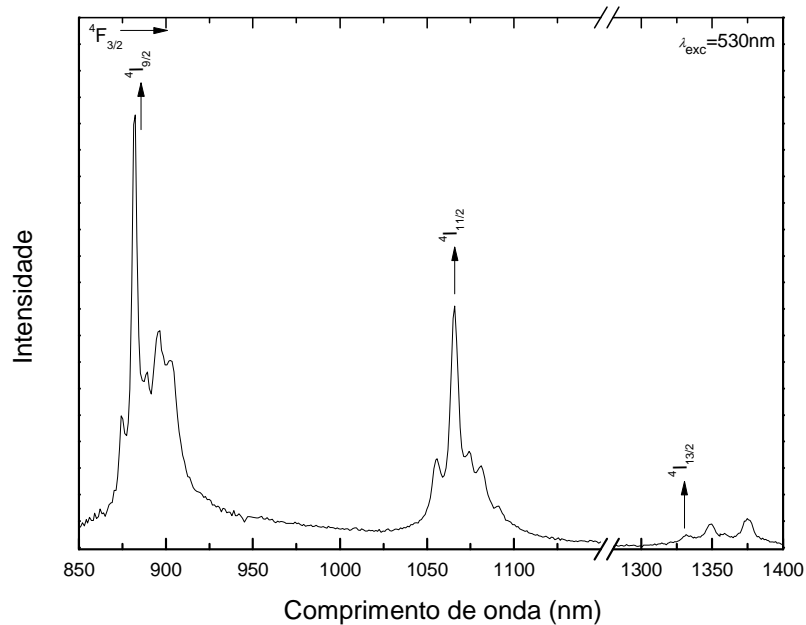


Figura 47. Espectro de emissão do Nd^{3+} à temperatura ambiente no $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$. As transições são do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ para os níveis indicados no espectro.

Para efeito de comparação na Fig. 48 mostramos os espectros de emissão para as transições eletrônicas do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ para os níveis ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Nd^{3+} , no vidro de composição molar $55,5\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{K}_2\text{O} + 6\text{KF} + 14,5\text{BaO} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (PKFBaAlNd10%) [15].

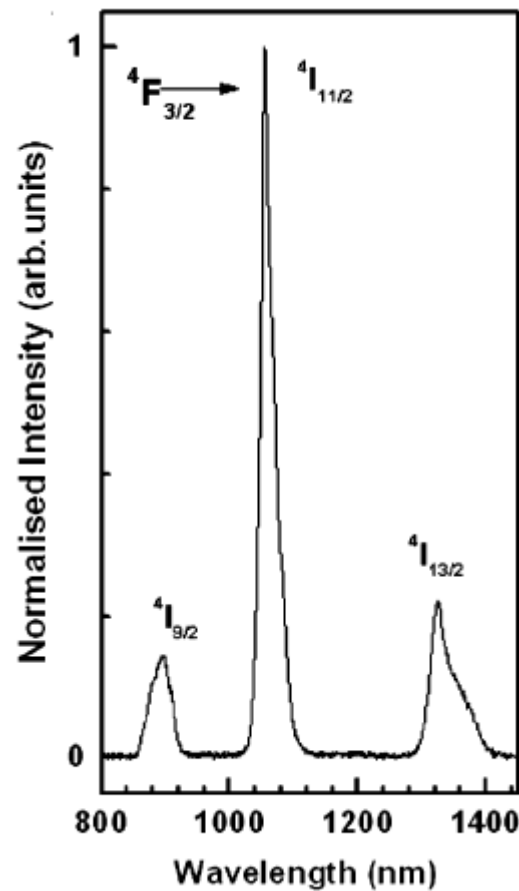


Figura 48. Espectro de emissão dos íons de Nd^{3+} no vidro PKFBaAlNd10% [15].

Na Fig. 49 temos os espectros de emissão para as transições eletrônicas do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ para os níveis ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{I}_{13/2}$ dos íons de Nd^{3+} , nos vidros de composição molar $58,5\text{P}_2\text{O}_5 + 17\text{K}_2\text{O} + 14,5\text{BaO} + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (PKBaAlNd10%), $55,5\text{P}_2\text{O}_5 + 17\text{K}_2\text{O} + 11,5\text{BaO} + 6\text{BaF}_2 + 9\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (PKBaFAlNd10%) e $56,15\text{P}_2\text{O}_5 + 16,75\text{K}_2\text{O} + 14,28\text{BaO} + 8,37\text{Al}_2\text{O}_3 + 3,45\text{AlF}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (PKBaAlFNd10%) [16].

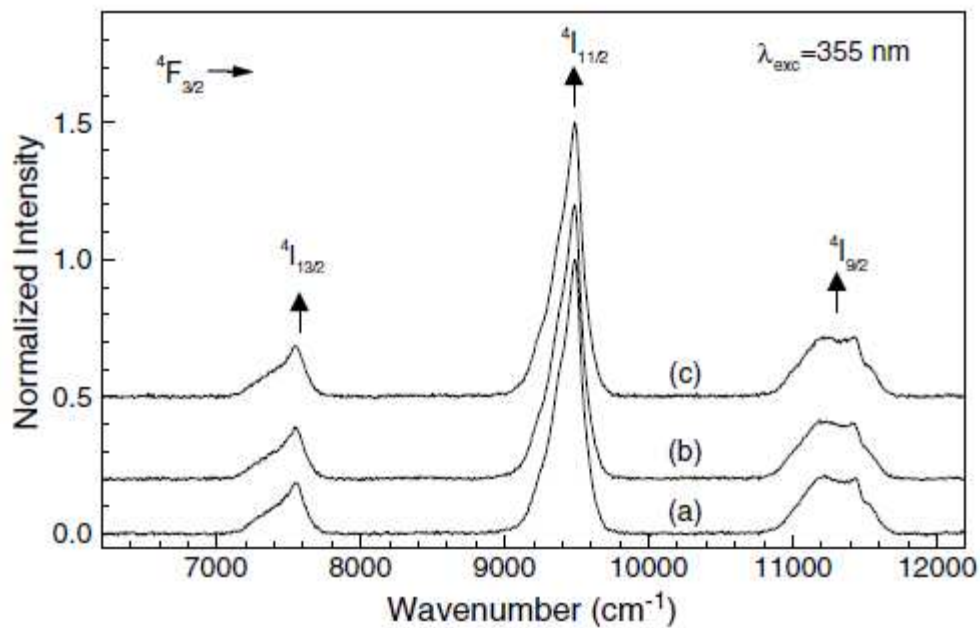


Figura 49. Espectro de emissão dos íons de Nd^{3+} nos vidros (a) PKFBaAlNd10% (b) (PKBaFAlNd10%) (c) PKBaAlFNd10% [16].

Das Figuras 48 e 49 vemos que os espectros de emissão, das transições eletrônicas, dos íons de Nd^{3+} nestes vidros não possuem bandas satélites, uma vez que, em vidros os íons de Nd^{3+} podem ser considerados livres da ação do campo cristalino. Podemos, portanto, concluir que as bandas satélites observadas na Fig. 47 são devidos aos fortes efeitos do campo cristalino do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ sobre os íons de Nd^{3+} .

Assim, baseando-se ainda na Fig. 4.7, e similarmente ao que concluíram Macalik e seus colaboradores [14] que os íons de Eu^{3+} no KNbW_2O_9 ocupam um sítio de baixa simetria, podemos também concluir que os íons de Nd^{3+} também ocupam um sítio de baixa simetria. De fato, vemos que as linhas espectrais das transições eletrônicas sofrem influência do campo dos ligantes e este efeito é uma forte evidência da baixa simetria do sítio ocupado pelo Nd^{3+} no composto aqui estudado.

Na Tabela 8, fornecemos um resumo da identificação das transições eletrônicas e seus respectivos comprimentos de onda e energia.

Tabela 8. Níveis de energia (nm)/(eV).

Transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow$	Comp. de Onda (nm)	Energia (eV)
${}^4I_{9/2}$	880	1,41
${}^4I_{11/2}$	1065	1,16
${}^4I_{13/2}$	1350	0,92

Outro ponto, que merece comentário diz respeito aos sítios ocupados pelo Nd^{3+} . Macalik e seus colaboradores [14] baseados na grande diferença de raio iônico entre os íons de W^{6+} (0,6Å) e Eu^{3+} (0,98Å) que os íons de Eu^{3+} localizam-se nos túneis hexagonais da estrutura. Da mesma forma, uma vez que, a diferença de raio iônico entre os íons de W^{6+} (0,6Å) e de Nd^{3+} (0,99Å), é ainda maior, tornando assim incompatível uma possível substituição direta, também sugerimos que, os íons Nd^{3+} não localizam-se nos sítios dos íons de W^{6+} e sim ocupem os túneis hexagonais, os quais possuem tamanho compatível para a localização destes íons de Nd^{3+} .

4.6 DTA-TG

Com o objetivo de verificar a natureza da água observada no espectro Infravermelho, Fig. 46, do $RbBi_{0,313}Nd_{0,02}W_{8/3}O_9$, realizamos medidas de DTA-TG na amostra. Na Fig. 50 apresentamos as medidas de DTA-TG. Neste experimento a amostra foi submetida ao intervalo de temperatura entre 25 °C e 600 °C. Para analisar tal resultado apresentamos uma discussão de medidas de DTA-TG na Zeólita A [27] e no $KNbW_2O_9$ [14].

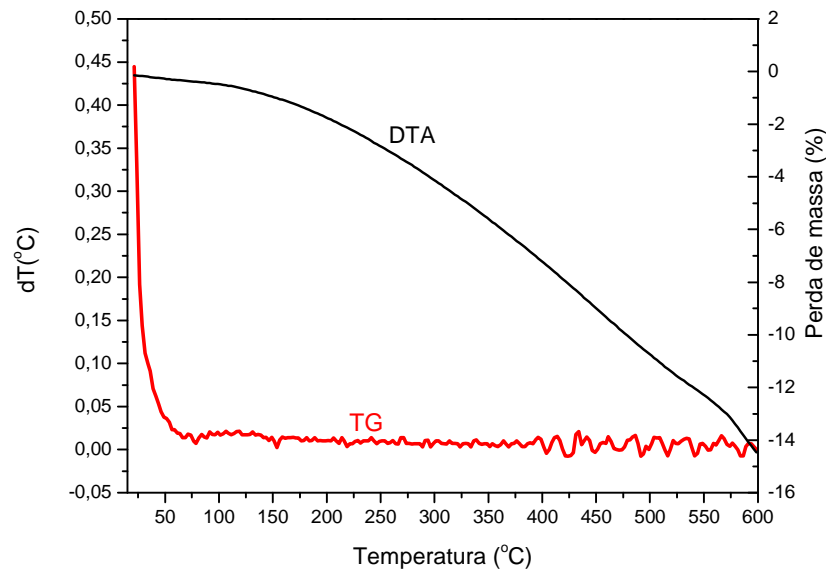


Figura 50. Análise Térmica Diferencial e a Análise Termogravimétrica do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$.

Para efeito de comparação na Fig. 51 mostramos as curvas de DTA-TG na Zeólita chamada tipo A. No DTA foram observados dois picos endotérmicos o primeiro, em torno de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$, relacionado à eliminação da água adsorvida pelo material e um segundo, em torno de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, relacionado à desidratação do material zeolítico. O gráfico TG da Zeólita A indica uma perda de massa endotérmica devido à desidratação do material. Tal perda de massa inicia em torno de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em torno de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ela é quase completa [27]. Embora esse material não tenha muito similaridade estrutural com o material aqui estudado o mesmo também é um cristal com observação de água em sua estrutura, por isso, é um interessante candidato para uma comparação com o nosso material no que diz respeito a medidas de DTA-TG para análise da natureza da água existente em nosso material.

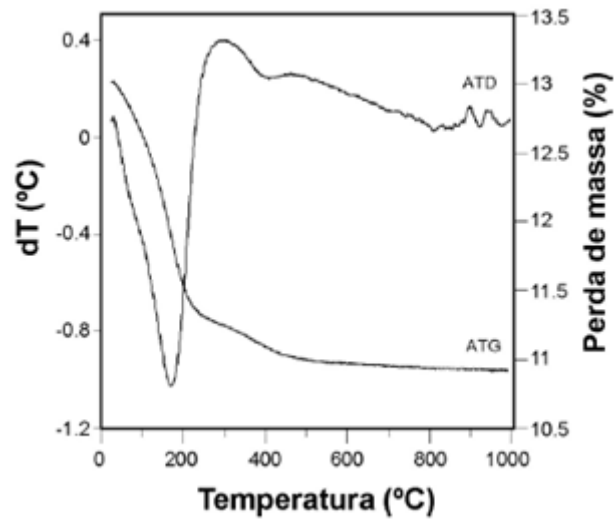


Figura 51. Análise Térmica Diferencial e a Análise Termogravimétrica em Zeólita A [27].

Macalik e seus colaboradores [14] realizaram medidas de DTA-TG no cristal KNbW_2O_9 , Fig. 52, observaram no gráfico DTA-TG duas inclinações. A primeira foi observada em torno de 130°C , relacionada a eliminação de água superficial e a segunda, no intervalo entre 320°C e 470°C , relacionada a eliminação de água estrutural.

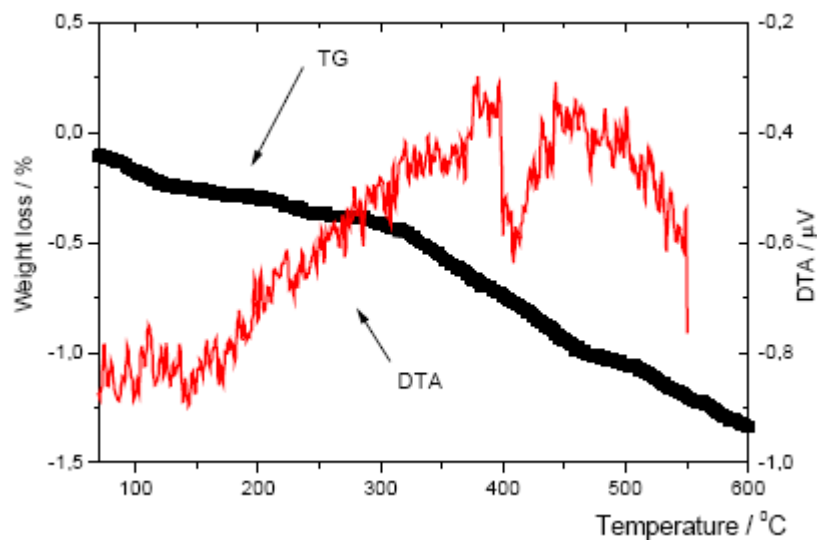


Figura 52. Análise Térmica Diferencial e a Análise Termogravimétrica do cristal KNbW_2O_9 [14].

Na Fig. 50, temos já em torno de 20°C uma perda de massa endotérmica possivelmente devido a eliminação de água superficial e tal eliminação é praticamente

completa em torno de 150 °C, e a partir de tal temperatura o gráfico permanece inalterado até 600 °C.

A perda de massa total no aquecimento a 600 °C é em torno de 8%, possivelmente devido à eliminação da água superficial existente no material, ver Fig. 50. Uma vez que, não há a observação de nenhum pico endotérmico ou inclinações a temperaturas superiores a 150 °C, como observado na Fig. 52, supomos que não exista água estrutural no material aqui estudado.

Da comparação entre as Fig. 52 e 50 fica evidente a diferença de comportamento dos compostos KNbW_2O_9 e $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ em relação aos experimentos de DTA-TG até 600 °C.

Também foram realizadas, para o estudo do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ medidas de calorimetria de varredura diferencial (DSC). Os resultados indicam que o material é estável no intervalo de temperatura entre 30 °C e 600 °C, este resultado é consistente com os resultados de DTA-TG. O KNbW_2O_9 , que é um cristal pertencente a mesma família do material aqui estudado, também apresentou estabilidade quando submetido à altas pressões e também quando submetido à altas temperaturas [10].

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste capítulo estão todas as conclusões obtidas neste trabalho. Onde foi estudado os efeitos da pressão hidrostática, até 6,6 GPa, das altas temperaturas, até 600 °C, e das baixas temperaturas, até 38 K, nas características estruturais e vibracionais do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$. A principal técnica utilizada neste estudo foi o Espalhamento Raman, porém foram utilizadas as técnicas de pressão hidrostática, resfriamento, DTA-TG, infravermelho, fotoluminescência e cálculos de dinâmica de rede. Baseado nos capítulos anteriores conseguiu-se concluir.

5.1 CONCLUSÕES A PRESSÃO E TEMPERATURA AMBIENTE

- 1- O espectro Raman do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ é bastante similar aos outros membros da família, $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$, por exemplo, KNbW_2O_9 ;
- 2- Os íons de Nd^+ localizam-se nos túneis hexagonais do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$;
- 3- Os cálculos de Dinâmica de Rede no $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ foram bastante eficazes na discussão dos modos do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$.

5.2 CONCLUSÕES DA PRESSÃO

- 1- Nenhum modo soft foi observado nas pressões que o material em estudo foi submetido;

- 2- O cristal $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ é sensível à pressão e deve, provavelmente, passar por uma transição de fase estrutural em torno de 4 GPa;
- 3- Esta possível transição está relacionada a rotações das unidades octaédricas a longo do eixo c , porém nenhuma mudança significativa é observada no parâmetro c ;
- 4- A possível transição dependente da pressão parece ser reversível.

5.3 CONCLUSÕES DA TEMPERATURA

- 1- Nenhum modo soft foi observado nas temperaturas que o material em estudo foi submetido;
- 2- O cristal $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ é sensível a baixas temperaturas, passando por duas transições de fase conformacionais a primeira em torno de 210 K e a segunda em torno de 100 K;
- 3- Tal como o KNbW_2O_9 , o $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ parece também não ser sensível a altas temperaturas como indica a medida de DTA-TG realizada no material;
- 4- A transição sofrida pelo material em torno de 200 K, possivelmente está relacionada a rotações octaédricas em torno do eixo hexagonal.

5.4 CONCLUSÕES DO INFRAVERMELHO

- 1- Os modos de vibração da molécula de água são observados na região de frequência entre 3500 cm^{-1} a 3750 cm^{-1} (dobramentos) e em torno de 1650 cm^{-1} (estiramentos). Confirmando assim, a existência de água no material.

5.5 CONCLUSÕES DA FOTOLUMONESCÊNCIA

- 1- Observou-se as três transições eletrônicas do íon de Nd^+ , do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para os níveis $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$, no composto aqui estudado;
- 2- O espectro destas três transições eletrônicas, do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para os níveis $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$, sofrem fortes efeitos dos campos cristalinos;
- 3- A observação dessas transições eletrônicas, do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para os níveis $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$, do íon Nd^+ no $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$, demonstra que estes íons estão em sítios de baixa simetria;
- 4- Os comprimentos de ondas assim como as energias das transições eletrônicas encontradas em nosso estudo estão em bom acordo com a literatura.

5.6 CONCLUSÕES DO DTA-TG

- 1- Há uma perda de massa total no aquecimento a $600\text{ }^\circ\text{C}$ é em torno de 8%, possivelmente devido à eliminação da água superficial existente no material.
- 2- Uma vez que, não há a observação de nenhum pico endotérmico a temperaturas superiores a $150\text{ }^\circ\text{C}$, supunha-se que não exista água estrutural no material aqui estudado.
- 3- O $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ é estável até a temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$.

5.7 TEMOS COMO PRINCIPAIS PERSPECTIVAS PARA FUTUROS TRABALHOS

- 1- Realizar medidas de difração de raios-X e definir a estrutura do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$;
- 2- A realização de medidas de Espalhamento Raman com pressões hidrostáticas acima de 6,6 GPa;
- 3- A realização de medidas de Espalhamento Raman com temperaturas a baixo de 38 K e acima de 300 K;
- 4- Analisar o efeito do átomo de Nd na estrutura do material;
- 5- Analisar o efeito do átomo de Nd na estrutura do material com a variação da porcentagem do mesmo no material e de outras terras raras, por exemplo, Sm, Eu, Er, etc;
- 6- Analisar a fotoluminescência do $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ a baixas temperaturas e a altas pressões;
- 7- Estudar o tempo de vida das transições eletrônicas observadas no experimento de fotoluminescência do material;
- 8- Analisar as larguras de linha dos espectros Raman do material sob pressão e temperatura.
- 9- Realizar medidas dielétricas no $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$.

APÊNDICE A – Principais contribuições científicas

1. **J. Santos Coelho**, W. Paraguassu, M. Maczka, A. G. Souza Filho, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, and J. Hanuza. Vibrational studies of hexagonal bronze systems: phonon calculation and high pressure induced phase transformation. *Journal of Raman spectroscopy*. 40, xx-xx (2009).
2. Estudo das transições de fase do material $\text{RbBi}_{0,313}\text{Nd}_{0,02}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ submetido a variações de pressão hidrostática e temperatura através de espectroscopia Raman. XXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste realizado em Recife-PE, 2008. Apresentação Oral.

AQ1

Vibrational studies of hexagonal bronze systems: phonon calculation and high pressure induced phase transformation

J. Santos Coelho,^a W. Paraguassu,^{b*} M. Maczka,^c A. G. Souza Filho,^a P.T.C. Freire,^a J. Mendes Filho^a and J. Hanuza^d

Hexagonal bronzes and valence-balanced hexatungstates (VBHT) have attracted great attention for presenting rich polymorphism and displaying superconductor or ferroelectric properties. In the present work, structural and vibrational properties of $\text{RbBi}_{1/3}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ (RBW) crystal (VBHT type) were investigated by high-pressure Raman scattering experiments. The results suggest the existence of a reversible pressure-induced structural phase transition at about 4 GPa. This transformation is most likely related to rotations of octahedral units along the *c*-axis with no abrupt changes of apical O–W–O bonds length. In order to get further understanding of RBW vibrational properties, we performed phonon calculations, by using classical lattice dynamics, in the related hexagonal structure of the $\text{K}_{0.26}\text{WO}_6$ system. These calculations revealed that most of vibrational properties of $\text{K}_{0.26}\text{WO}_6$ are governed by tubular 'like' vibrations of the hexagonal cavity, which resemble similar vibrations of tubular nanostructures. The pressure dependence of Raman modes is understood in terms of calculated phonon eigenvectors at ambient pressure. Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: Raman scattering; valence-balanced hexagonal bronzes; ferroelectric; phonon calculation; hydrostatic pressure

Introduction

$\text{RbBi}_{1/3}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$ (RBW) belongs to the class of valence-balanced hexagonal bronzes with general formula $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ (A = Cs, K, Rb, Cs, Tl; B = Bi, Nb, Ta, Zr, Sc, etc.). The atomic structure of this family of materials is related to that of prototype hexagonal tungsten bronze materials A_xWO_3 (A = alkali metal) which have attracted attention of the scientific community owing to interesting physical properties such as superconductivity.^[1] $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ compounds can be regarded as obtained by partial substitution of the tungsten atoms in the A_xWO_3 structure by atoms with lower valence state. In contrast to conventional hexagonal bronzes which present essentially metallic conductivity, these charge-balanced compounds are dielectrics. These materials undergo a number of phase transitions and display ferroelectric or anti-ferroelectric properties.^[2] Furthermore, some members of this family exhibit second harmonic generation.^[3,4] It has been shown that for an A : W ratio at about 1 : 3, these tungstates crystallize in the hexatungstate structure.^[5] This structure consists of vertex-linked WO_6 octahedra with large A cations in the hexagonal channels oriented in the *c* direction.^[4]

The available structural information for these complex compounds is very limited. In particular, the structure of RBW has not yet been solved by x-ray diffraction, and no information on structural stability is found for this system. Only for a few members some ambient-temperature x-ray diffraction and temperature-dependent dielectric studies of single crystals have been published.^[4,6,7]

The aim of this work is to investigate vibrational properties of RBW, with special focus on the high-pressure dependence of vibrational modes, in order to obtain information on mechanisms of pressure-induced structural transformations. Although the

crystal structure of RBW has not yet been solved, it is known that this class of compounds crystallizes in layered orthorhombic structure with pronounced cleavage planes. This orthorhombic structure can be regarded as a slightly distorted modification of the hexagonal structure P6_3 .^[8,9] This property along with detailed structural information available for of $\text{K}_{0.26}\text{WO}_6$ stimulate us to perform lattice dynamics calculations in this prototype structure aiming to track back the obtained information for RBW material system in order to shed light on the understanding of vibrational and phonon instability properties of the hexagonal and related systems under high pressure.

Experimental

The synthesis of the RBW crystals was described elsewhere.^[10] The Raman spectra were obtained with a triple-grating spectrometer

* Correspondence to: W. Paraguassu, Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA 65085-580, Brazil.
E-mail: wparaguassu@pq.cnpq.br

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Ceara, P.O. Box 6030, Fortaleza, CE 60455-970, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA 65085-580, Brazil

^c Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław 2, Poland

^d Department of Bioorganic Chemistry, University of Economics, 53-345 Wrocław, Poland

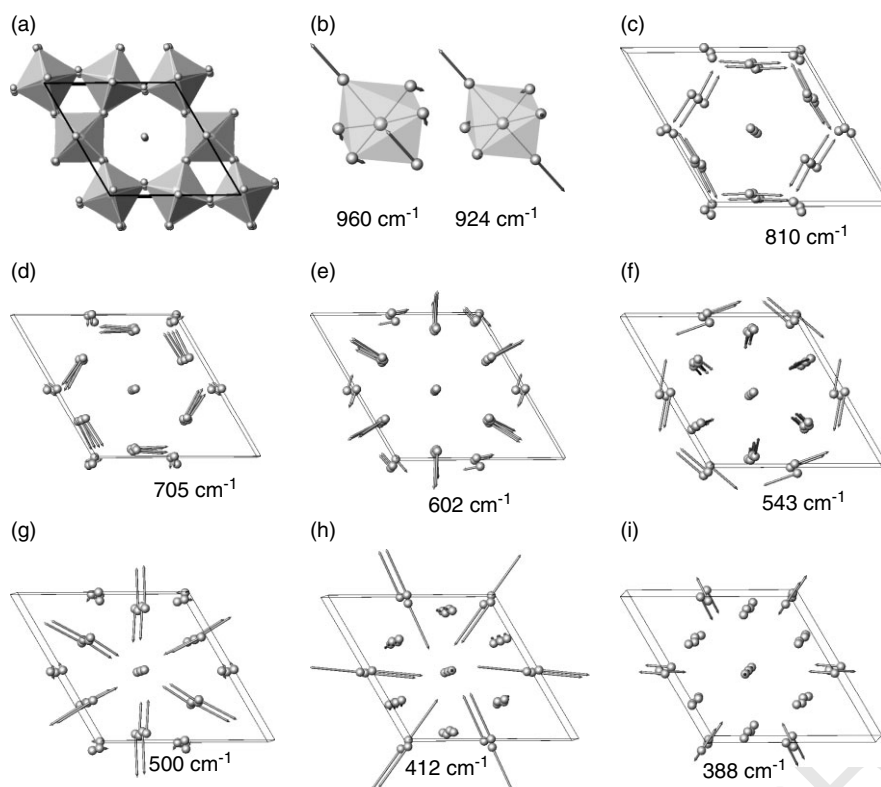


Figure 1. Selected vibrational modes (A symmetry) of $K_{0.26}WO_6$ system. View of bc plane of the hexagonal $P\bar{6}_3$ structure.^[14]

Jobin Yvon T64000, which is equipped with an N₂-cooled charge-coupled device detection system. The 514.5-nm line of an argon ion laser was used as excitation. An Olympus microscope lens with a focal distance of 20.5 mm and a numerical aperture of 0.35 was used to focus the laser beam on the sample surface. The high-pressure experiments were performed using a diamond anvil cell with a 4:1 methanol:ethanol mixture as the transmission fluid. The spectrometer slits were set for a resolution of 2 cm⁻¹.

Results and Discussion

Structure and Lattice Dynamics $K_{0.26}WO_6$

The atomic structure of RBW has not yet been solved to the best of our knowledge. Our attempts to solve the structure was also not successful since because of pronounced cleavage of the crystals, their softener and the presence of elastic domains prevent to find a crystal with suitable size for getting good x-ray diffraction data suitable for refining the structure. However, x-ray studies show that the potassium and rubidium hexatungstates are isostructural and the possible symmetry is orthorhombic, $Pbn2_1$, $Pbc2_1$ or $Cmm2$, with all the ions occupying C_1 site symmetry.^[8,9] Although the structure is orthorhombic, it can be regarded as a slight modification of the prototype hexagonal structure. This prototype structure consists of corner-linked WO_6 octahedra-forming hexagonal cavities oriented along [001] (Fig. 1(a)), along with the alkali metal ions placed inside these cavities. Pronounced similarities between the Raman spectra of hexagonal bronze-like compounds are due to significant similarities in their structures.^[11–13] With this assumption, we have performed lattice dynamics calculations for the \bullet KW system,

for which crystal structure is well defined. The understanding of phonon dynamics in this system will help us to understand the nature of the observed vibrational modes in RBW and its structural changes upon applying hydrostatic pressure.

For the KW system, the total Brillouin zone center optical modes of the $P6_3$ hexagonal phase are distributed among irreducible representations as follows: $26A + 26B + 26E_1 + 26E_2$ (see Table 1 for more details). The B modes are silent; A and E_2 modes are Raman active, and E_1 modes are simultaneously Raman and \bullet IR active. It is pertinent to say that because of low symmetry site (C_1) occupied by the atoms in of the orthorhombic phase, all modes become Raman active in the orthorhombic phase.^[8]

In order to perform lattice dynamic calculations, the GULP code developed by Gale,^[15] has been used to determine a set of classical ionic pair potential that better optimize the KW hexagonal structure. The obtained set of potential parameters has been then used to derive the initial force constants that were refined using Wilson's FG matrix method and the software package VIBRATZ developed by Dowty.^[16]

Table 1. Distribution of vibrational modes into the irreducible representations for $K_{0.26}WO_6$ systems ($P6_3$ space group) according to group theory predictions

Ion contrib.	Site sym.	A	B	E_2	E_1
6 W	6c	3	3	6	6
18 O	18c	9	9	18	18
2 K	2a	1	1	2	2

The ionic model used in the GULP code treats the material as a collection of point charges interacting to each other through electrostatic and short-range classic potentials. The following inter-atomic potential is taken into account

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + b_{ij} \exp \left[\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}} \right] - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

The first term is related to the Coulomb forces for modeling the long-range interactions. The second term is related to the Born–Mayer type repulsive interaction for accounting the short-range forces. A van der Waals attractive interaction (third term) models the dipole–dipole interaction. z_i and z_j are the effective charges of the i and j ions, respectively, separated by the distance r_{ij} . The parameters ρ_{ij} and b_{ij} correspond to the ionic radii and ionic stiffness, respectively.

The initial lattice parameters and atomic positions for the KW hexagonal structure were taken from the experimental data.^[14] The atomic positions, potentials and the effective charges were optimized with respect to free energy. In this model, it is usual to assume that only cation–oxygen interactions contribute significantly to the free energy, so the remaining interactions can be neglected. The optimized potential parameters and ionic charges obtained after free energy minimization are listed in Table 2. By using this set of parameters, a good agreement between the calculated ($a = b = 7.4634$, $c = 7.5431$ Å) and experimental ($a = b = 7.4123$, $c = 7.6005$ Å) lattice parameters was obtained (deviations were smaller than 1%).

The initial force constants were obtained by using the relation:

$$f_{ij} = -\frac{1}{r} \frac{\partial U_{ij}(r)}{\partial r} \quad (2)$$

where $U_{ij}(r)$ represent the classical pair potential for KW, the indices i and j refer to interacting ions and r is the distance between them. The W – O_{apical} force constant values were refined in order to better fit the experimental data. This refinement is necessary in order to correct the lack of covalence in the ionic model. The final W – O_{apical} force constant values used in the calculations was 3.1 mDyn/Å. Additionally, we have introduced one octahedral angular O – W – O bond force of 0.5 mDyn/rad² (only for O – W – O bonds where θ is close to 180°).

Following the standard notation, the KW vibrational modes can be grouped in internal vibrations of the WO_6 octahedra and translations of the W^{6+} and K^+ ions as well as librations of the WO_6 octahedra. The internal vibrations can be subdivided into O – W – O stretching and bending vibrations. For this system, according to our calculations, the highest wavenumber Raman modes ($\omega \sim 960$ cm⁻¹) can be assigned to O – W – O symmetric

stretching modes of the apical oxygen atoms and the modes at slightly lower wavenumbers ($\omega \sim 920$ cm⁻¹) are asymmetric stretching modes. Both modes involve vibrations of atoms along the c -axis of the hexagonal unit cell (Fig. 1(b)). The modes near 810 and 700 cm⁻¹ are stretching vibrations in the ab plane. These motions involve equatorial oxygen atoms (Fig. 1(c–d)). In the 340–600 cm⁻¹ range, we predicted a quite complex set of bending vibrations (Fig. 1(e–i)). The 150–250 cm⁻¹ modes can be predominantly assigned to translational motions of the W^{6+} ions along the c -axis and within the ab plane (the in plane vibrations are softer). The modes near 100–140 cm⁻¹ involve translational motions of K^+ ions along the c and $a + b$ axes. Finally, the modes below 100 cm⁻¹ are clearly strong octahedral librations along the $a + b$ axis coupled with W^{6+} and K^+ translations. A detailed list of calculated modes and its symmetries appear in Table 3.

These results are important because they reveal detailed aspects of tentative descriptions of degrees of freedom reported elsewhere for this kind of system.^[10,11] However, novel features could be noticed while we were analyzing the KW vibrational modes. We have predicted that especially the bending vibrational modes are better described taking into account internal vibrations of the whole hexagonal cavity. Fig. 1(a) shows the KW unit cell view along the c -axis. Fig. 1(c–i) shows selected oxygen vibrations in the unit cell. It can be clearly seen that these vibrations present atomic displacements which resemble tangential (T) and radial motions (R), observed for tubular carbon nanostructures.^[17,18] The 602 cm⁻¹ (A symmetry) mode, for instance, is similar to the radial breathing modes (RBM) observed in such nanostructures (Fig. 1(e)), so we labeled this mode as RBM. This observation is particularly interesting because we see that the vibrations in KW structure are mainly influenced by the hexagonal tubular symmetry in spite of the existence of the WO_6 units, i.e. some bending vibrations depart from the well-known WO_6 internal vibrations in order to preserve the radial and tangential vibrations, that are clearly pointed out in our calculations. Another interesting feature which came out from our calculations is that the tubular vibrations (T and R vibrations) are subdivided into those involving apical oxygen (Fig. 1(f, h and i)) and equatorial oxygen vibrations (Fig. 1(c–e and g)). We can see that, in a general way, the bending vibrations of equatorial atoms are blue shifted with respect to the apical ones. See for instance the 500 and 412 cm⁻¹ radial modes (Fig. 1(g and h)) that correspond to alternate layers of oxygen atoms vibrating out of phase. Fig. 1 shows clearly that the equatorial atoms vibrate with higher wavenumber.

Another point is that the tangential modes tend to be harder than the radial motions. It is expected that wavenumber of this radial-like mode in KW will be directly proportional to the increase of pressure since this parameter will increase the crystal field strength. In contrast to the radial-like mode, the tangential-like modes will not exhibit hardening upon increase in pressure. In particular, we expect that the displacement vector for some oxygen vibrations, like the 810 cm⁻¹ (with A symmetry) and 702 cm⁻¹ (B symmetry) modes, would increase by decreasing the c parameter (Fig. 2(a)). This means that these modes would shift toward smaller wavenumbers as pressure increases. Indeed, this is what we observed in our Raman experiments for the modes in the 700–811 cm⁻¹ range, as discussed in the next section for RBW. The last point which we would like to emphasize is that the 810 cm⁻¹ mode, in contrast to the 702 cm⁻¹ mode, involves opposite motions of adjacent oxygen atoms in the ab plane (Fig. 2(b and c)). This fact leads this mode to be harder and less sensitive to a decrease of the c parameter (the reader should

Table 2. Potential parameters (see Eqn in the text) and ionic charges used in the lattice dynamics calculation

	b (eV)	ρ (Å)	c (eV Å ^[6])
K–O	1365.507	0.326	0
O–W	720.4	0.4386	0
O–O	9547.96	0.2192	32
Charges	$Z_K = 0.78; Z_W = 5.74; Z_O = -2.0$		

Table 3. Experimental (calculated) wavenumber for RBW (KW) together with the proposed (calculated) assignments

RBW(experimental)				KW (calculated modes)				Assignment mode
Phase I		Phase II		A	B	E ₁	E ₂	
ω_0	α	ω_0	α					
962	7.9	965	4.8	960		953	951	Symmetric axial stretching of apical oxygen
899	5.6	902	3.6		925			Asymmetric axial stretching of apical oxygen
859	2.6	856	4.8					
811	-1.2	811	-0.5	810	823	793	803	Hexagonal cavity tangential mode
791	-3.4	790	-2.0					
736	-4.5	735	-5.4					
725	-8.2	715	-2.2	705	702	764	775	
660	6.0	664	3.1	600	595		556	Hexagonal cavity radial breathing mode
				543	507			
442	0.0	487	1.3	500	426	457		Other radial modes
421	1.8	432	2.7	412	417	417	429	
392	-0.6	415	1.3	388	394	408	399	
354	3.3	385	1.5			390	390	
338	2.1	352	2.6		344	350	350	
323	-3.2	341	-1.4			341		
298	7.1	318	-3.1					
		309	-2.7					
274	4.0	272	0.8			243		
249	0.3	239	1.9		241			Tungsten vibrations along the <i>c</i> -axis and in the <i>ab</i> plane
218	0.4	214	-0.3	200	197		185	
190	-7.3				197	180		
167	-4.7	162	0.7				156	Radial tungsten translation around hexagonal cavity
148	-2.2	154	0.8	154		150		
		140	1.7				135	Potassium translations along the <i>c</i> - and <i>a + b</i> axis
125	-4.4	118	-1.7	122	128			
107	-2.1				120		111	
93	-7.3	97	-0.9	94			98	Strong octahedral librations along the <i>a + b</i> axis coupled to W ⁶⁺ and K ⁺ translations
73	-1.9	81	-2.8					
		64	-1.3					
49	1.0	43	0.6					

compare the α coefficients in Table 3 in order to follow this point). More details of the calculated wavenumbers, symmetries and assignments are summarized in Table 3.

High-pressure Raman scattering studies in RBW

The lattice dynamic calculations presented in the previous section for KW crystal allow us to discuss the effects of hydrostatic pressure on the structural and vibrational properties of RBW

compound in detail. The pressure-dependent Raman spectra of RBW crystal are presented in Figs 3 and 5(a). We have reached pressures up to 6.6 GPa. Figs 4 and 5(b) present the wavenumber *versus* pressure plots of the Raman modes observed in RBW crystal during compression experiments. The solid lines are linear fits on the data to $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. The observed modes and pressure coefficient α are listed in Table 3.

The general trend in the wavenumbers *versus* pressure plot is that as the pressure increases the wavenumbers of most of

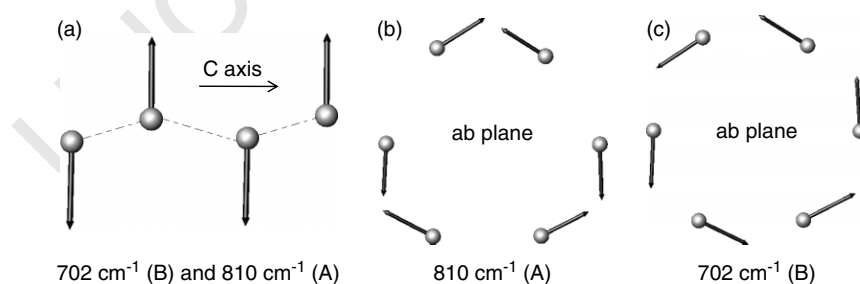


Figure 2. Scheme of calculated 702 and 810 cm⁻¹ oxygen vibrations. (a) View of equatorial oxygen vibrations along *c*-axis for both modes. (b) View of equatorial oxygen vibrations in the *ab* plane for the 810 cm⁻¹ A symmetry mode. (c) View of equatorial oxygen vibrations in the *ab* plane for the 702 cm⁻¹ B symmetry mode.

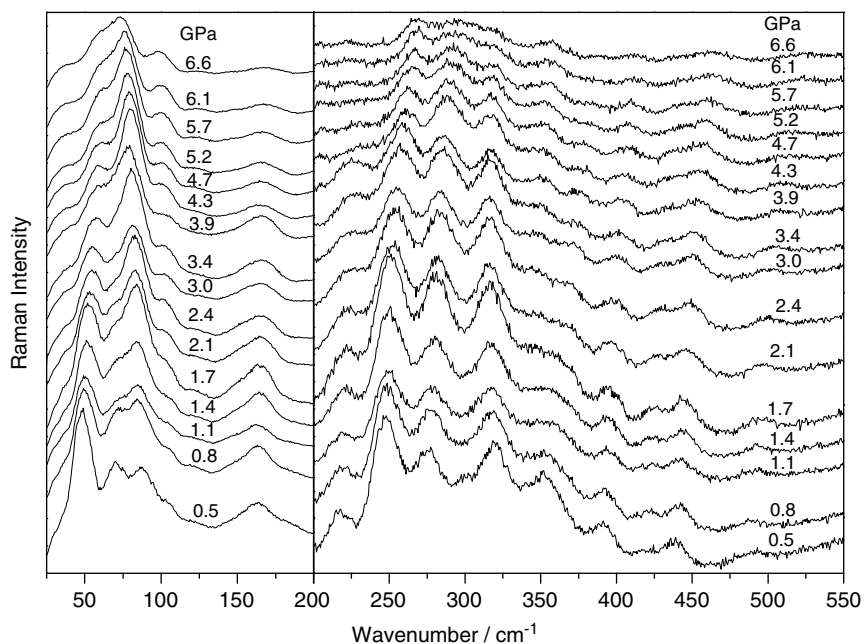


Figure 3. Raman spectra of RBW recorded at different pressures during compression experiments (low wavenumber region). The numbers over the spectra are the respective pressures in GPa.

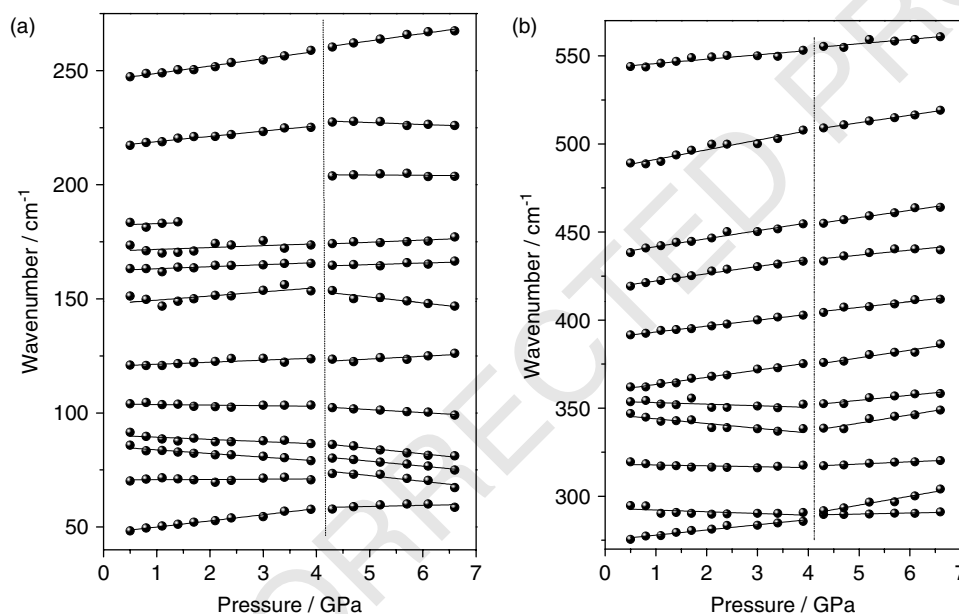


Figure 4. Wavenumber versus pressure plots of the Raman modes observed in RBW crystal [(a) 50–270 cm^{-1} range and (b) 270–570 cm^{-1} range] for compression experiment. The vertical line indicates the pressure at which RBW undergoes the phase transition. The solid lines are linear fits on the data to $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$.

modes increase. Only for a few vibrational modes, the slope $\alpha = \partial\omega/\partial P$ is negative (Figs 3–5). In particular, the pressure coefficients for all modes in the 350–670 cm^{-1} range (attributed to the WO_6 bending modes) have positive α values. According to our calculations this wavenumber range is essentially related to radial-like modes of the hexagonal cavity. The observation that the pressure coefficients α are positive for these modes is consistent with the lattice dynamic calculation previously discussed for KW. The set of vibrational modes in the 700–820 cm^{-1} range can be attributed to tangential-like modes of the hexagonal cavity

(Fig. 1(c and d)). The pressure coefficients α are negative, which is consistent with our previous discussion and with contraction of the c -axis upon increasing pressure. The modes in the 850–1000 cm^{-1} range are related to apical oxygen stretching (axial motions) along the hexagonal cavity axis, and the positive values of α coefficients for these modes are also consistent with contraction of the unit cell along the c direction upon applying pressure.

All these features remain up to 4 GPa. However, above 4-GPa significant changes in pressure coefficients α are observed for some modes (Figs 4 and 5). Clear changes in slopes at 4 GPa are

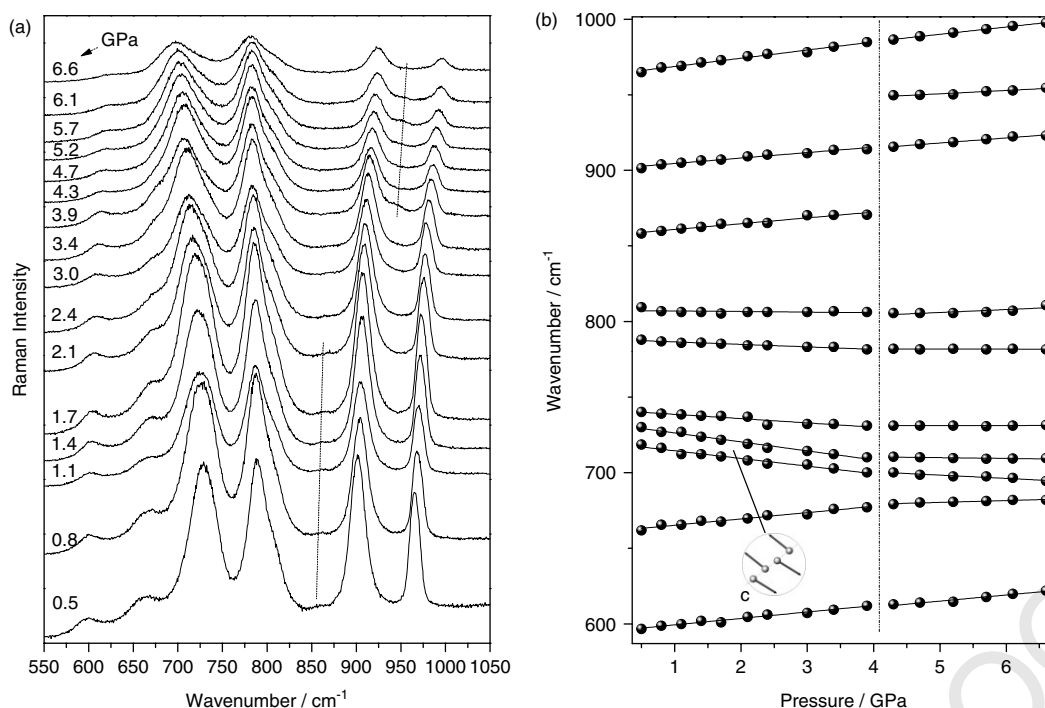


Figure 5. (a) Raman spectra of RBW (550–1050 cm^{-1} range) recorded at different pressures during compression experiments (high wavenumber region). The numbers on the spectra are the respective pressures in GPa. (b) Wavenumber versus pressure plots of the Raman modes observed in RBW crystal (600–1000 cm^{-1}) for compression experiment. The vertical line indicates the pressure at which RBW undergoes the phase transition. The solid lines are linear fits on the data to $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. The inset in the panel (b) shows equatorial oxygen vibrations along c -axis.

observed for the modes below 100 cm^{-1} . Two vibrational modes near 351 and in the $650\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ range also experiment changes. Moreover, we observe that the mode near 850 cm^{-1} disappears, and a new mode appears at 950 cm^{-1} at 4 GPa (Fig. 5). No soft mode at low wavenumbers and no other significant changes are observed for the high wavenumber modes, which have been assigned to axial vibrations of apical oxygen. We attribute all the observed changes in the Raman spectra to the onset of a pressure-induced structural phase transformation at about 4 GPa . Relatively weak changes in the Raman spectra indicate that this phase transition is abrupt. In particular, since the high wavenumber modes experience weak changes at the phase transition, it is most likely associated with weak rotations of the octahedral units along an axis located within the ab plane, with no abrupt change in the c parameter.

In order to get more insight on the mechanism of the pressure-induced phase transition in RBW, we have also performed Raman studies of the RBW crystal during decompression runs. Upon releasing pressure, the spectrum of the starting orthorhombic phase was recovered, as can be observed in the Fig. 6(a and b), thus indicating the reversibility of the process.

However, intensities of some bands of the starting phase are different before increasing the pressure and after releasing the pressure. This difference is due to some slight reorientation of the sample during the pressure releasing and the creation of defects in the studied sample. In some cases the defects induced by pressure produce irreversible structural disorder, as previously observed on $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ pyrochlore^[19] and ZrV_2O_7 ,^[20] just to cite a few examples. This disorder, eventually, can reach an extreme condition when the material lost translational symmetry and it undergoes a crystal–amorphous phase transition.^[20–23] For RBW the pressure reached in our work was not enough to induce

amorphization, although certainly some defects were created as revealed by few differences in the intensity of Raman bands.

Conclusion

The orthorhombic RBW system was investigated by high-pressure Raman scattering studies up to 6.6 GPa . The observation of several modifications in the Raman spectra suggests that this material undergoes one structural phase transition at about 4 GPa . This transition is related to rotations of octahedral units along an axis located within the ab plane, and it is associated with weak changes in the c parameter. No soft mode was observed.

We have also assigned Raman modes of RBW on the basis of lattice dynamics calculations performed for related KW system. These calculations reveal the existence of tubular-like vibrations that govern the vibrational properties of hexagonal tungsten bronzes and related bronze-like materials. The observed modifications in the pressure dependence of RBW Raman modes are well explained by the calculated vibrational features of KW. This indicates that the classical model used is suitable for hexagonal bronzes and related materials. We hope that this work will encourage further works on vibrational properties of these systems at different pressure aiming to confirm the existence of these tubular vibrational features and their role in the phonon instabilities in hexagonal bronzes and related structures.

Acknowledgements

The Brazilian authors acknowledge financial support from CNPq, CAPES, FUNCAP and FINEP agencies. W. Paraguassu acknowledge CENAPAD – Campinas for allowing the use of its computational facilities.

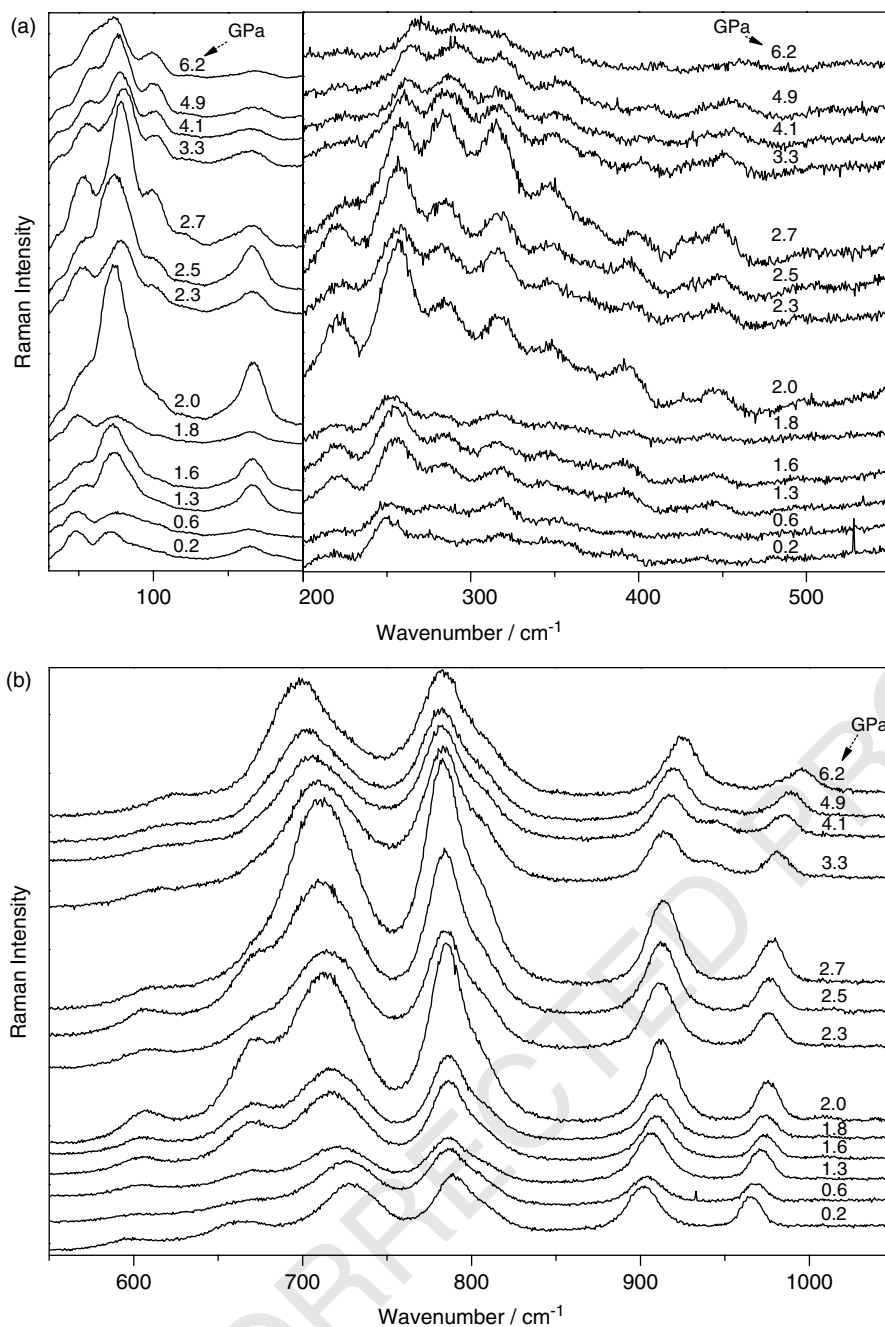


Figure 6. Raman spectra of RBW recorded at different pressures during decompression experiments in the (a) low and (b) high wavenumber region. The numbers over the spectra are the respective pressures in GPa.

References

- [1] P. Labbe, *Key Eng. Mater.* **1992**, 68, 293.
- [2] V. A. Isupov, *Ferroelectrics* **1985**, 65, 181.
- [3] G. N. Minaeva, V. I. Voronkova, V. K. Yanovskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1979**, 24, 157.
- [4] V. K. Yanovskii, V. I. Voronkova, S. Y. Stefanovich, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1977**, 22, 731.
- [5] A. Klug, *Mater. Res. Bull.* **1977**, 12, 837.
- [6] I. P. Klimova, V. I. Voronkova, S. A. Okonenko, S. Y. Stefanovich, V. K. Yanovsky, *Kristallografiya* **1980**, 25, 1.
- [7] R. Mattes, U. Leimk, A. Nagel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 131.
- [8] S. F. Solodovnikov, N. V. Ivannikova, Z. A. Solodovnikova, E. C. Zolotova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1998**, 34, 1011.
- [9] H. Y. Chang, T. Sivakumar, K. M. Ok, P. S. Halasyamani, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8511.
- [10] M. Maczka, J. Hanuza, A. Waskowska, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, 15.
- [11] M. Maczka, J. Hanuza, S. Kojima, A. Majchrowski, J. H. van der Maas, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, 32, 287.
- [12] M. Maczka, J. Hanuza, A. Majchrowski, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, 32, 929.
- [13] T. A. Harrison, L. L. Dussack, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6043.
- [14] J. A. Schultz, H. Horiuchi, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1986**, 42, 641.
- [15] J. D. Gale, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 93, 629.
- [16] E. Dowty, *Phys. Chem. Miner.* **1987**, 14, 67.
- [17] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, A. Rubio, P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **1999**, 59(19), (1): 12 678.

14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26

7

- [18] J. Kurti, G. Kresse, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 14.
- [19] F. X. Zhang, J. Lian, U. Becker, R. C. Ewing, L. M. Wang, L. A. Boatner, J. Z. Hu, S. K. Saxena, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 174 116.
- [20] T. Sakuntala, A. K. Arora, V. Sivasubramanian, R. Rao, S. Kalavathi, S. K. Deb, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 174 119.
- [21] W. Paraguassu, M. Maczka, A. G. Souza, P. T. C. Freire, J. Mendes, F. E. A. Melo, L. Macalik, L. Gerward, J. S. Olsen, A. Waskowska, J. Hanuza, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 094 111.
- [22] A. S. Pereira, C. A. Perotoni, J. A. H. da Jornada, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, 34, 578.
- [23] J. Catafesta, J. Haines, J. E. Zorzi, A. S. Pereira, C. A. Perotoni, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 064 104.

63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124

UNCORRECTED PROOFS

REFERÊNCIA

- [1] M. Maczka, J. Hanuza and A. Waskowska. *Journal of Raman Spectroscopy*. **32**: 929-936: (2001).
- [2] L. Macalik, M. Maczka, J. Hanuza, A. Bednarkiewicz, D. Hreniak, W. Strek and A. Majchowski. *Journal of Alloys and Compounds*. **380**: 248-254: (2004).
- [3] M. Maczka, J. Hanuza and A. Waskowska. *Journal of Raman Spectroscopy*. **32**: 287-291: (2001).
- [4] M. Maczka, J. Hanuza and A. Waskowska. *Journal of Raman Spectroscopy*. **34**: 432-437: (2003).
- [5] H. Y. Chang, T. Sivakumar, K. M. Ok and P. Shiv Halasyamani. *Inorganic Chemistry*. **47** (19): 8511-8517: (2008).
- [6] W. P. Feio, Estudo de propriedades estruturais e vibracionais de molibdatos e tungstos em função da pressão hidrostática, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2004.
- [7] M. Maczka, J.-H. Ko, D. Wlosewicz, P. E. Tomaszewski, S. Kojima, J. Hanuza and A. Waskowska. *Solid State Ionics*. **167**: 309-315: (2004).
- [8] M. Maczka, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, S. Kojima, J. Hanuza and A. Waskowska. *Journal of Raman Spectroscopy*. **34**: 199-204: (2003).
- [9] M. Maczka, J.-H. Ko, S. Kojima, J. Hanuza and A. Waskowska. *Journal of Applied Physics*. **94**(6): 3781-3784: (2003).
- [10] [http:// pt.wikipedia.org/wiki/Efeito_Raman](http://pt.wikipedia.org/wiki/Efeito_Raman) / Acesso em 22 de maio de 2008.
- [11] Machado, Marco Antonio Cunha, Estudo por Espalhamento Raman de Efeitos Anarmônicos e Transição de Fase do $\text{PbTiO}_3:\text{Sm}^{3+}$ Induzidos por Pressão Hidrostática e Variação de Temperatura, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos: 2007.

- [12] Souza Filho, Antonio Gomes de, Propriedades Térmicas, Luminescentes e Estruturais dos Vidros Fluorboratos de Chumbo Dopados com Sm^{3+} , Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 1999.
- [13] R. Balakrishnaiah, P. Babu, C. K. Jayasankar, A. S. Joshi, A. Speghini and M. Bettinelli. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **18**: 165-179: (2006).
- [14] C. K. Jayasankar, R. Balakrishnaiah, V. Venkatramu, A. S. Joshi, A. Speghini and M. Bettinelli. *Journal of Alloys and Compounds*. **451**: 697-701: (2008).
- [15] A.V. Andrade Neto. *Sitientibus Série Ciências Físicas*. 1: 19-24 (2005).
- [16] Bento, Ricardo Rodrigues de França, Propriedades Vibracionais de Cristais de Pilocarpina. HCL, Pilocosina e Epiisopilosina por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e Cálculos Ab Initio, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2007.
- [17] [http:// www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman4.htm](http://www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman4.htm) / Acesso em 20 de maio de 2008.
- [18] Bento, Ricardo Rodrigues de França, Propriedades vibracionais de cristais de seselina por espectroscopias Raman e FT-Raman, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2007.
- [19] Mothé, Cheila Gonçalves, Azevedo, Aline Damico de. *Análise Térmica de Materiais*. Rio de Janeiro: iEDITORIA, 2002.
- [20] [http:// pt.wikipedia.org/wiki/Infravermelho](http://pt.wikipedia.org/wiki/Infravermelho) / Acesso em 12 de fevereiro de 2009.
- [21] Solodovnikov SF, Ivannikova NV, Solodovnikova ZA and Zolotova EC. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **34**: 1011: (1998).
- [22] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A. *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Cambridge: SPRINGER, 2007.
- [23] Gale JD. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**: 629: (1997).
- [24] Dowty E. *Phys. Chem. Miner.* **14**: 67(1987).

[25] Schultz JA and Horiuchi H. *Acta Crystallographica C*.42: 641-644;(1986).

[26] Suellen Maria Valeriano Novais, Ronaldo Santos Silva, Antonio Carlos
Hernandes, Zélia Soares Macedo. *Scientia Plena*. 2(7): 30-34 (2006).

[27] A. A. B. Maia, E. Saldanha, R. S. Angélica, C. A. G. Souza e R. F. Neves. *Cerâmica*. **53**:
319-324: (2007).