

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 NOS SISTEMAS $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ E
 $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ SUBMETIDOS A VARIAÇÕES DE TEMPERATURA**

Fortaleza
2015

JANILSON DOS SANTOS COELHO

**ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE NOS SISTEMAS $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ E $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$
SUBMETIDOS A VARIAÇÕES DE TEMPERATURA**

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

Orientador: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.

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

Fortaleza
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

C617e Coelho, Janilson dos Santos
Estudo das transições de fase nos sistemas $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ submetidos a variações de temperatura / Janilson dos Santos Coelho. - 2015.
92 f.: il. algumas color.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2015.
Orientador: Prof. Dr. Josué Mendes Filho.
Coorientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.
Inclui bibliografia e artigo publicado em periódico estrangeiro.

1. Espectroscopia Raman. 2. Propriedades estruturais.
3. Propriedades Vibracionais. 4. Infravermelho. 5. Temperatura. I. Mendes Filho, Josué.
II. Freire, Paulo de Tarso Cavalcante. III. Título.

CDD 535.846

JANILSON DOS SANTOS COELHO

**ESTUDO DAS TRANSIÇÕES DE FASE NOS SISTEMAS $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ E $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$
SUBMETIDOS A VARIAÇÕES DE TEMPERATURA**

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

Aprovada em 06 / 3 / 2015 .

BANCA EXAMINADORA

Dr. Josué Mendes Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Dr. Waldeci Paraguassu Feio
Universidade Federal do Pará (UFPA)

Dr. Francisco Ferreira de Sousa
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (UNIFESSPA)

Ao 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, a minha madrasta, cunhados e cunhadas 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 querida amiga Aparecida Do Ó Nascimento e à minha amada esposa Ana Patrícia dos Santos Coelho.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Josué Mendes Filho pela confiança, apoio e Orientação deste trabalho e ao Prof. Dr. Paulo de Tarso pela paciência, compreensão, dedicação e Co-Orientação deste trabalho.

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

Ao Dr. Mirosław Maczka da Polish Academy of Science e ao Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio 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, doutorandos e doutores da UFC e em especial Cleanio, Clenilton, José Alves, Hudson, Saulo, Robson Maia, César, Francisco Filho, Katiane, Janete, Agmael e Gustavo Gusmão 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, Reginaldo, Tales Rangel e Francisco Luzardo.

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

Aos meus amigos de Fortaleza Simone Chayn, Yamna Chayn, Jane, Najara, Fábio, Izaul Neto, Isabel Maria (Dona Nenem), Conceição, Carol do Ó, Cyntia do Ó e Talita do Ó e em especial a Wilman Eduardo Italiano.

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 e doutorado.

À minha querida amiga Aparecida Do Ó Nascimento pela paciência, apoio e compreensão.

À minha amada esposa Ana Patrícia dos Santos Coelho pela paciência, apoio e compreensão.

A UFMA e em especial ao CAMPUS de Pinheiro por ter-me concedido todos os afastamentos necessários para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas e amigos do CAMPUS de Pinheiro pelo apoio e confiança e em especial ao Colegiado do Curso de Licenciatura em Ciências Naturais na pessoa dos professores Luiz Soledade, Hilton Louzeiro, Antonio José, Alessandro Wagner e Rosenverck Estrela.

A CAPES pelo apoio financeiro.

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

(Isaac Newton)

RESUMO

Os compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ pertencem à classe dos bronzes hexagonais de valência balanceada com fórmula geral $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ ($A = \text{Cs, K, Rb, Cs, Tl}$; $B = \text{Bi, Nb, Ta, Zr, Sc, etc.}$). Estes materiais dielétricos têm atraído um grande interesse, uma vez que eles exibem sucessivas transições de fase, propriedades ferroelétricas e geração de segundos harmônicos. Embora as estruturas dos cristais $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ não sejam conhecidas ainda, estudos de difração de raios-x mostraram que os hexatungstos de potássio e rubídio são isoestruturais e a simetria mais provável é a estrutura ortorrômbica, $Pbn2_1$, $Pbc2_1$, $Cmm2$. A difração de raios-x também mostrou que os compostos KNbW_2O_9 , RbNbW_2O_9 e KTaW_2O_9 são isoestruturais de estrutura ortorrômbica, $Cmm2$ polar sem centro de inversão. O objetivo do presente trabalho é investigar as propriedades vibracionais dos compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ com um foco especial na dependência dos modos vibracionais em baixas temperaturas através de espectroscopia infravermelha. Apresentamos medidas de infravermelho à temperatura e pressão ambiente, de fotoluminescência e cálculos clássicos de dinâmica de rede. Relatamos ainda neste trabalho resultados de medidas de espectroscopia Raman a baixas temperaturas no intervalo de 295-38 K e comparamos com medidas de infravermelho no intervalo de 473-73 K. O $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ foi dopado com um pequeno percentual, em torno de 2%, do metal de transição Eu^{3+} com o objetivo de usá-lo como íon sonda para a realização de medidas de fotoluminescência. Com este procedimento, observamos que o Eu^{3+} , ocupa um sítio de baixa simetria. O $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ apresenta duas transições de fase a baixas temperaturas, uma em torno de 200 K e outra em torno de 100 K, quando analisado por espectroscopia Raman e infravermelho. O $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ também apresenta duas transições de fase a baixas temperaturas, uma em torno de 165 K e a outra em torno de 110 K, porém, tais transições são visíveis somente na espectroscopia Raman; muito provavelmente os modos que sofrem ação destas transições são infravermelho inativos. Pelo fato da estrutura destes materiais ainda não serem totalmente definidas na literatura utilizamos cálculos clássicos de dinâmica de rede no $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ (KNbW_2O_9), para analisar o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ ($\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$). Uma vez que, tais compostos são hexatungstos e os mesmos possuem assinatura Raman muito similar, e o fato desses cálculos possuírem uma boa concordância com os dados experimentais, o entendimento dos principais aspectos das propriedades vibracionais dos hexatungstos de $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ e KNbW_2O_9 , possibilitou uma melhor compreensão das modificações estruturais observadas por meio das mudanças nos espectros

Raman e infravermelho dos compostos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ durante os experimentos com variação de temperatura. Um aspecto importante dos resultados dos cálculos vibracionais foi a previsão de modos vibracionais tipos tubulares relacionados às cavidades hexagonais dos compostos $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ e KNbW_2O_9 .

Palavras-chaves: Propriedades estruturais, Propriedades vibracionais, Infravermelho, Temperatura.

ABSTRACT

The $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ compounds, belongs to the valence balanced hexagonal tungsten materials with $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ stoichiometry (with $A = \text{Cs, K, Rb, Tl}$, and $B = \text{Bi, Nd, Ta, Zr, Sc}$, 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 structures, $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, of that systems (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. In addition, X-ray diffraction showed that the KNbW_2O_9 , RbNbW_2O_9 , KTaW_2O_9 compounds are isostructural, crystallizing in the polar noncentrosymmetric space group *Cmm2*. The aim of this study was to investigate the vibrational properties of the compounds $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ with special focus on the dependence of vibrational modes with low temperature via infrared spectroscopy. We report in this work results light scattering low temperature experiment in the 295-38 K temperature range and comparing the measures in the infrared range 473-73 K. Also present IR spectra and photoluminescence investigation at room temperature and pressure and lattice dynamics phonons calculation in parent structure. The $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ was doped with a small percentage, 2%, Eu^{3+} transition metal aiming to use it as a probe to perform measurements of photoluminescence ion. With this procedure, we see that Eu^{3+} , occupies a site of low symmetry. The $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ presents phase transitions at low temperatures, around 200 K and the other around 100 K when analyzed by light scattering and IR spectra. The $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ also present two phase transitions at lower temperatures, around 165 K and the other around 110 K, however, such transitions are visible only light scattering, the modes most likely to suffer action of these transitions are inactive IR. Because the structure of these materials are not known in the literature. We have utilized lattice dynamics phonon calculations on network $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ (KNbW_2O_9) to analyze $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ ($\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$), since such hexatungstates have very similar Raman signature such calculations have good agreement with experimental data. The objective of this study was to understand the main aspects of the vibrational properties of $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ and KNbW_2O_9 . These results allowed us to interpret the transformation mechanisms of the observed 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, IR, Temperature.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 MOTIVAÇÕES.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	15
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	15
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
2.1 TUNGSTATOS.....	16
2.1.1 Os Hexatungstos.....	16
2.1.2 Materiais com formula geral $AB_xW_{3-x}O_9$	17
2.1.3 Outros trabalhos relevantes em membros da família de materiais com fórmula geral $AB_xW_{3-x}W_9$	19
2.1.4 Trabalhos realizados nos compostos $Rb_4W_{11}O_{35}$ e $Cs_4W_{11}O_{35}$	24
2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	28
2.2.1 Geração de Segundos Harmônicos - GSH.....	29
2.2.2 Piezoelectricidade.....	29
2.2.3 Piroelectricidade.....	30
2.2.4 Ferroelectricidade.....	30
2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	32
2.4 EFEITO RAMAN.....	36
2.5 INFRAVERMELHO.....	39
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	42
3.1 CRESCIMENTO DOS COMPOSTOS $Cs_4W_{11}O_{35}$ E $Rb_4W_{11}O_{35}$	42
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	42
3.2.1 Espectroscopia Raman.....	42
3.2.2 Infravermelho e Raman a Baixa Temperatura.....	45
3.2.3 Fotoluminescência	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 DINÂMICA DE REDE PARA OS COMPOSTOS $KNbW_2O_9$ E $K_{0,26}WO_3$ PARA ANÁLISE DOS COMPOSTOS $Cs_4W_{11}O_{35}$ E $Rb_4W_{11}O_{35}$ RESPECTIVAMENTE.....	50
4.2 EFEITOS DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA SOBRE OS COMPOSTOS $Rb_4W_{11}O_{35}$ E $Cs_4W_{11}O_{35}$	62
4.3 LUMINESCÊNCIA DOS COMPOSTOS $Rb_4W_{11}O_{35}:Nd^{3+}$ E $Cs_4W_{11}O_{35}:Eu^{3+}$	67

5 CONCLUSÕES.....	71
APÊNDICE – Principais contribuições científicas	74
ANEXO – Pastilhador de alta temperatura	75
REFERÊNCIAS	84

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 de sua simetria. O gradiente destas mudanças está relacionado com o tempo de exposição, a faixa de temperatura e/ou pressão e, principalmente, com 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 tecnológicas como em equipamentos eletrônicos, cintiladores, acopladores térmicos de baixa temperatura, catalisador da indústria petroquímica, baterias recarregáveis. Por exemplo, os 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. Os tungstatos também servem como matrizes para incorporação de íons de metais de transição e lantanídeos; este é o caso dos materiais estudados nesta tese, que foram dopados com os metais de transição da série dos Lantanídeos o Neodímio, Nd, e Európio, Eu. Alguns tipos de tungstatos também podem apresentar expansão térmica negativa, como tungstatos do tipo $A_2(WO_4)_3$ (onde A = Cr, Co, Sc, Al, V;).

Os compostos $Rb_4W_{11}O_{35}$ e $Cs_4W_{11}O_{35}$ pertencem à 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 da comunidade científica, 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. Estes compostos, $Rb_4W_{11}O_{35}$ e $Cs_4W_{11}O_{35}$, foram analisados em diversas condições de temperatura

e pressão, através de espalhamento Raman, no entanto, ainda não foram analisados através de espectroscopia infravermelha, por isso a importância deste trabalho.

Todas as características aqui listadas justificam nosso interesse em estudar os compostos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. A seguir listamos os objetivos deste trabalho.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi investigar as propriedades vibracionais, térmicas e estruturais através da espectroscopia de infravermelho, assim como a dinâmica das transições de fase sofridas pelos compostos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ quando submetidos a condições extremas de temperaturas abaixo de 300 K. Analisar o comportamento dos compostos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ quando submetidos a baixas temperaturas através de espectroscopia de infravermelho. Observar o espectro de emissão do íon de Eu^{3+} no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, com o intuito de observar as transições eletrônicas do Eu^{3+} bem como o efeito dos ligantes sobre as mesmas. Analisar e discutir a modelagem por dinâmica de rede as propriedades vibracionais de sistemas de estrutura similar.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está dividida em cinco capítulos. No segundo capítulo apresenta-se um resumo de estudos de materiais da família $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ bem como realizados nos compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ para comparação e/ou explicação de alguns dos resultados aqui encontrados, e um outro resumo da fundamentação teórica das técnicas investigativas utilizadas neste trabalho. No terceiro capítulo são apresentadas todas as técnicas de investigação e os procedimentos utilizados nessa pesquisa. No quarto capítulo temos um detalhamento dos resultados e as discussões dos mesmos. E no quinto e último capítulo estão as principais conclusões e perspectivas do estudo por nós realizado.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 TUNGSTATOS

2.1.1 Os Hexatungstatos

Tungstatos são basicamente óxidos de tungstênio, por exemplo, $K_{0,26}WO_3$. Dentre os tungstatos existe a família dos hexatungstatos, família a qual pertence os compostos $Cs_4W_{11}O_{35}$ e $Rb_4W_{11}O_{35}$, os quais foram estudados neste trabalho. Os hexatungstatos 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 a família dos compostos estudados 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 segundos harmônicos, condutividade iônica, supercondutividade, etc. Devido a estas propriedades, tais materiais possuem varias aplicações tecnológicas, 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 os tungstatos de $Cs_4W_{11}O_{35}$ e $Rb_4W_{11}O_{35}$.

Os tungstatos também servem como matrizes para incorporação de íons de metais de transição e lantanídeos [6], como exemplo, os tungstatos aqui estudados contém os metais de transição da série dos Lantanídeos, os terras raras, o $Cs_4W_{11}O_{35}$ foi dopado com Európio (Eu) e $Rb_4W_{11}O_{35}$ com Neodímio (Nd).

É interessante citar que outras famílias de tungstatos apresentam características intrigantes que vem chamando a atenção de pesquisadores tal como a expansão térmica negativa de alguns tungstatos da família $A_2(WO_4)_3$, onde A é um cátion (A = Cr, Co, Sc, Al, V) [6].

Das famílias de hexatungstatos citadas é importante comentar a similaridade entre as fórmulas gerais e as constituições estruturais das famílias $AB_xW_{2-x}O_6$ e $AB_xW_{3-x}O_9$, uma vez que, a família dos $AB_xW_{3-x}O_9$ é a família dos compostos aqui estudados. Um bom entendimento de características de membros da família dos $AB_xW_{2-x}O_6$ é importante, pois tais 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; nesse estudo realizado no $RbNbWO_6$, os mesmos 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]. Os compostos $AB_xW_{2-x}O_6$ apresentam compartilhamento de vértices e túneis hexagonais ocupados pelos metais alcalinos, de forma similar a, que será, apresentada na Fig. 2. Além disso, os compostos $AB_xW_{3-x}O_9$ e $AB_xW_{2-x}O_6$ exibem alta condutividade iônica em altas temperaturas e propriedades ferroelétricas [7].

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 dos compostos estudados neste trabalho, terão uma seção especial para se tratar e discutir alguns resultados da literatura. Também teremos uma seção especial sobre os compostos $Cs_4W_{11}O_{35}$ e $Rb_4W_{11}O_{35}$.

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 físicas. Os tungstênios bronzes hexagonais do tipo A_xWO_3 (onde $A = K, Rb, Cs$) por exemplo, são supercondutores bem conhecidos.

Os compostos $Cs_4W_{11}O_{35}$ e $Rb_4W_{11}O_{35}$, 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 em monocristais [1].

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 hexagonais pertencentes à família de compostos $AB_xW_{3-x}O_9$ cristalizam à temperatura ambiente, geralmente, em estrutura ortorrômbica [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 , Fig. 1.

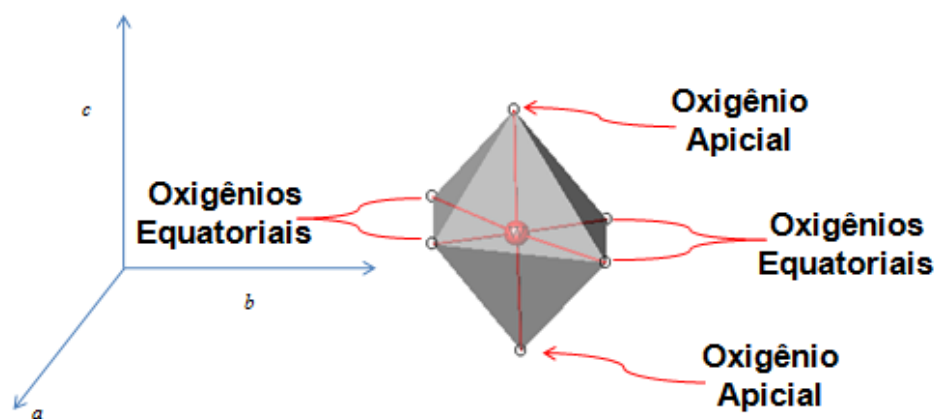


Figura 1. Estrutura dos octaedros nos materiais tipo $AB_xW_{3-x}O_9$.

Esses octaedros WO_6 estão ligados simultaneamente pelo compartilhamento de seus átomos de oxigênio apicais ($O_{ap.}$) (ver Fig. 2a) e de seus átomos de oxigênio equatoriais ($O_{eq.}$) (ver Fig. 2c). O compartilhamento dos átomos de oxigênio $O_{eq.}$ origina os anéis hexagonais, $(O_{eq.})_6$, e os anéis triangulares, $(O_{eq.})_3$, (ver Fig. 2c). Já o compartilhamento dos

átomos de oxigênio O_{ap} . origina as camadas, (ver Fig. 2b). Estes anéis juntamente com as camadas formam os túneis hexagonais e triangulares ao longo da direção c , os átomos de metais alcalinos estão localizados nos túneis hexagonais (ver Fig. 2c e 2d), uma vez que, os túneis triangulares não possuem dimensões compatíveis ao alojamento dos átomos de metais alcalinos [2]. Uma investigação detalhada dos bronzes A_xWO_3 mostra que os átomos de tungstênio, W, nos octaedros estão deslocados do centro, isso pode ser observado nas Figuras 1 e 2. Os átomos de W dos octaedros adjacentes também formam anéis hexagonais e são inclinados em relação ao eixo principal (ver Fig. 2b, 2c e 2d).

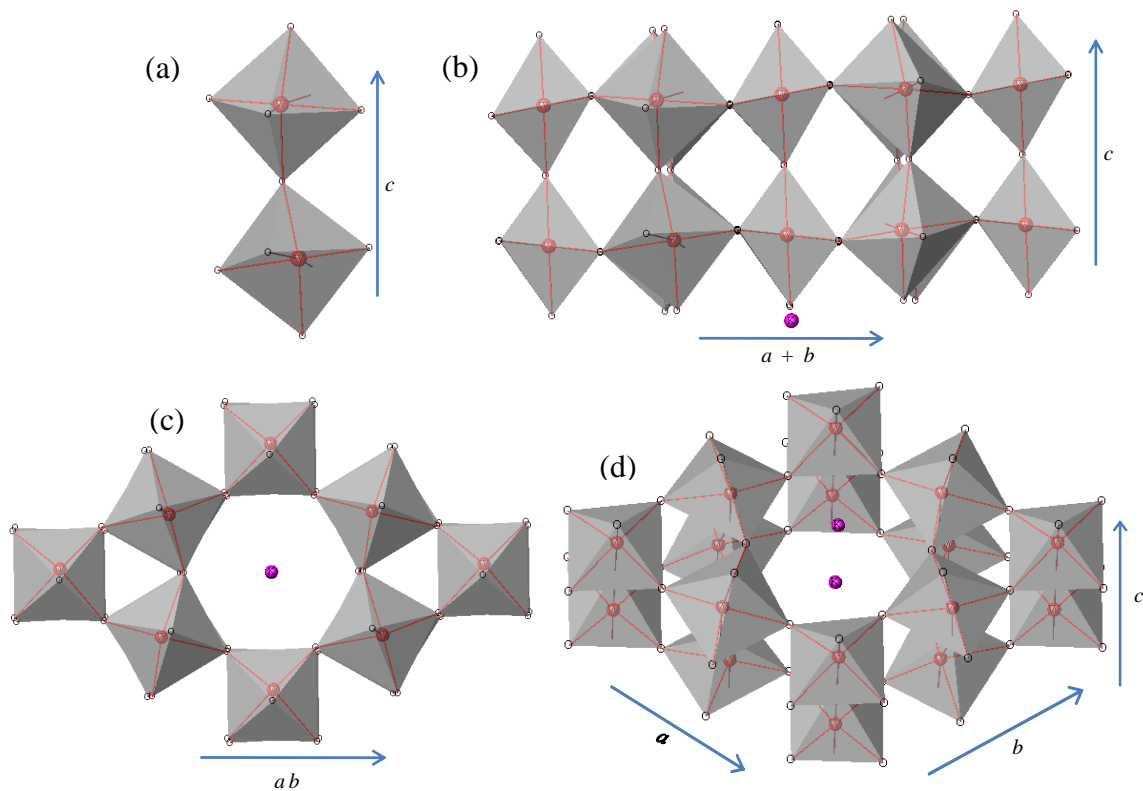


Figura 2. Estrutura dos materiais tipo $AB_xW_{3-x}O_9$, observado de diferentes eixos.

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 parâmetros a e c aumentam com o aumento do tamanho dos raios dos íons de metais

alcalinos. Este efeito é mais significativo 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, é mais relevante na seguinte ordem ($Cr < Zr < Ta < Nb$), ver Tabela 1 [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, isto é, maior é a razão entre os parâmetros c/a , exceto para os átomos de Ta e Nb. Tal comportamento deve ser fruto de um maior deslocamento dos átomos de Nb em relação ao Ta no octaedro. Este comportamento é responsável pela diminuição da temperatura de transição nos tantalatos em relação aos niobatos. 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 aumenta 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 à diminuição da compressão dos anéis hexagonais formados por átomos de oxigênios equatoriais com a diminuição da razão c/a , Fig. 3. Os resultados dos estudos de raios-X de

difração de pó deste trabalho mostraram que a estabilidade destes compostos aumenta na ordem $K < Rb < Cs$ [1].

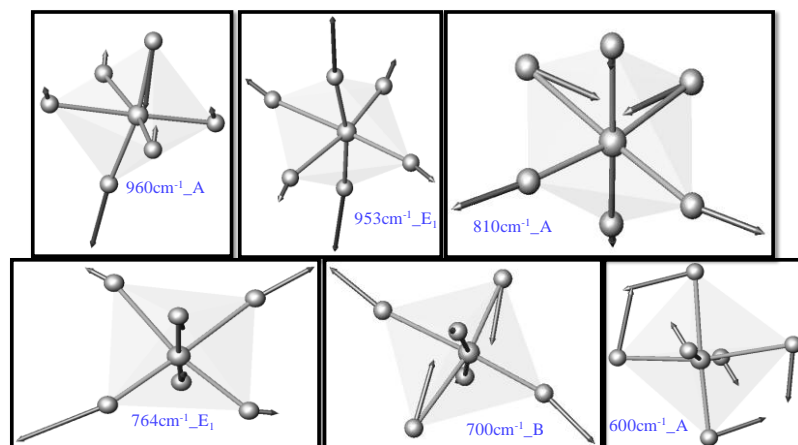


Figura 3. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para um tetraedro e uma cavidade hexagonal do material $K_{0,26}WO_3$, onde os mesmos estão indicados pelos índices. [10]

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/próximas, 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 que quando a temperatura diminuiu a largura das bandas também diminuiu resultado este esperado nesse tipo de experimento.

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 $Rb_{0,81}Ga_{0,27}W_{2,73}O_9$ formam ligações que podem ser tratadas como osciladores independentes. Estes autores utilizaram esta abordagem para analisar as bandas em torno de 960 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 [4] 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 deste 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 W^{6+} (0,6Å) e Eu^{3+} (0,98Å), 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. Apesar de também já ter sido observado moléculas de água no $RbNbWO_6$, estes autores afirmaram que o $KNbW_2O_9$ foi o primeiro tungstênio bronze hexagonal de metal alcalino a apresentar moléculas de água em seus anéis hexagonais e em sua superfície. 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 sítios 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.

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 $AB_xW_{3-x}O_9$. 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].

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 C_{2v}'' . Os parâmetros de rede deste trabalho estão 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”, Fig. 4. Nestes materiais, os metais de transição d^0 , Nb^{5+} , Ta^{5+} e o W^{6+} são deslocado do centro de seus octaedros, Fig. 5, fato atribuído ao efeito Jahn-Teller de segunda ordem, tal deslocamento do W^{6+} foi previsto pelos cálculos realizados nos hexatungstos $K_{0,26}WO_3$ e

KNbW_2O_9 e conseqüentemente tal deslocamento também se faz presente nos compostos aqui estudados, ver Fig. 1.

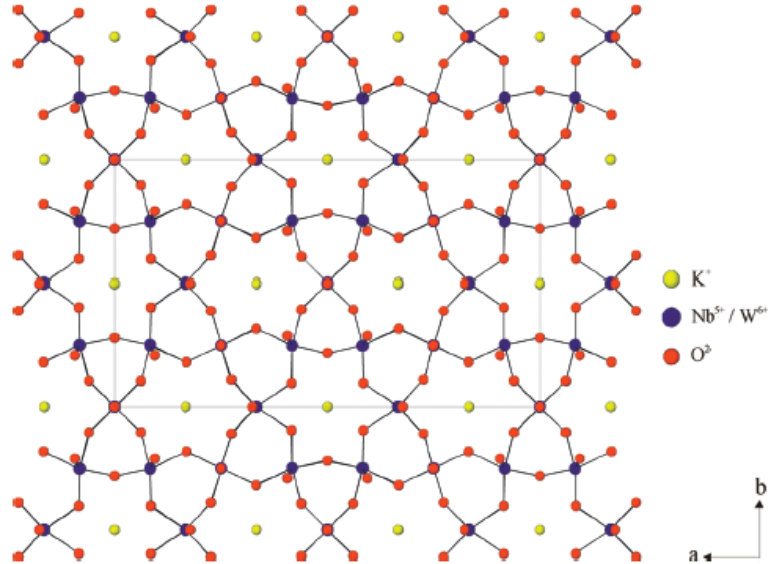


Figura 4. Diagrama esfera e bastão do KNbW_2O_9 no plano ab . [5]

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 piezoeétrico, 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 5, assim resultando, em geometrias polares com simetrias locais do tipo 1, 2, $mm2$, 3, $3m$, 4 ou $4mm$ [5].

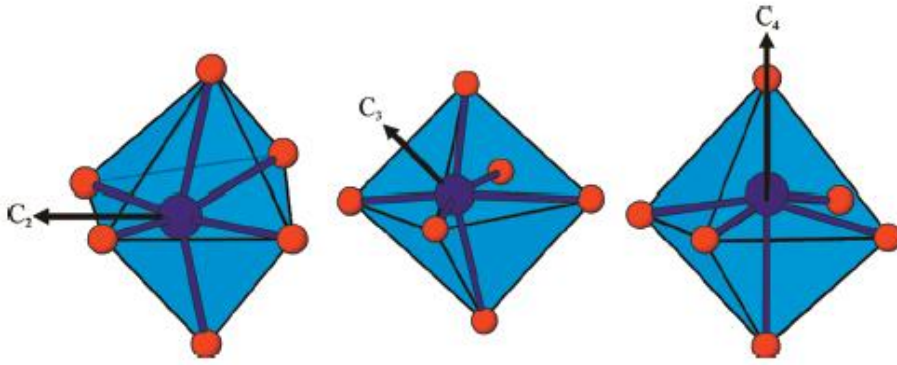


Figura 5. Distorção intra octaedral do cátion d^0 para uma aresta (C_2), uma face (C_3) e um vértice (C_4). [5]

2.1.4 Trabalhos realizados nos compostos $Rb_4W_{11}O_{35}$ e $Cs_4W_{11}O_{35}$

Coelho [10] estudou o composto $Rb_4W_{11}O_{35}$ dopado com neodímio, Nd^{3+} . Neste estudo Coelho realizou medidas de fotoluminescência e descobriu que o Nd^{3+} sofre três transições eletrônicas, ver Fig. 6, e pela similaridade entre os espectros do Nd^{3+} em cristais e em vidros o mesmo concluiu que o Nd^{3+} ocupa um sitio de baixa simetria e que as bandas satélites são efeito do campo cristalino do cristal.

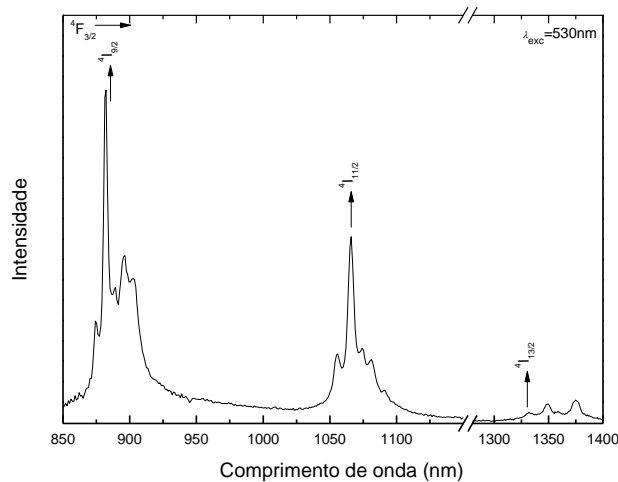


Figura 6. Espectro de emissão do Nd^{3+} à temperatura ambiente no $Rb_4W_{11}O_{35}:Nd^{3+}$. As transições são do nível $4F_{3/2}$ para os níveis indicados no espectro. [10]

Outro trabalho relevante realizado no composto $Rb_4W_{11}O_{35}$ foi feito por Coelho e seus colaboradores [11]. Neste trabalho o $Rb_4W_{11}O_{35}$ foi submetido a altas pressões hidrostáticas e como resultado os mesmos observaram que o composto passar por um

transição de fase estrutural em torno de 4 GPa, ver Fig. 7, essa transição foi associada a rotações das unidades octaédricas ao longo do eixo c , além disso, nenhum modo soft foi observado neste material.

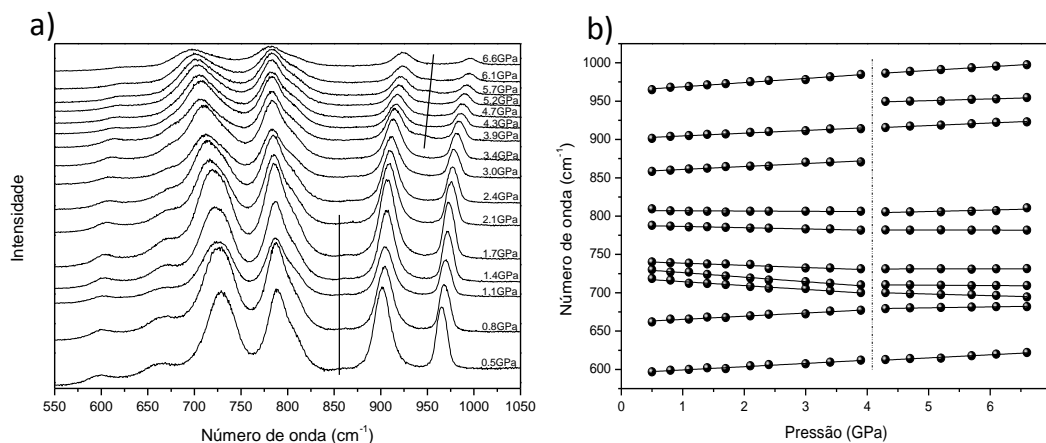


Figura 7. (a) Espectros Raman não polarizados, 550 a 1050 cm^{-1} , do material $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes pressões hidrostáticas durante a compressão da amostra. (b) Gráfico da dependência dos números de onda Raman dos modos de alto número de onda, 550 a 1050 cm^{-1} , do material $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ 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. [11]

Silva [12] também trabalhou com os dois compostos, $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, estudados neste trabalho. Nas suas medidas Raman polarizadas Silva observou diferenças vibracionais nos compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, como por exemplo, menores valores das bandas referentes as translações do céσιο quando comparado as translações do rubídio, diferença essa atribuída a diferença de massa entre os dois íons alcalinos. Tal diferença de massa também influencia nas bandas de vacância.

Em outro trabalho relevante realizado no composto $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, feito por Silva e seus colaboradores [13], este composto foi submetido a altas pressões hidrostáticas e como resultado os mesmos observaram que o composto passar por duas transições de fase estruturais uma em torno de 4 GPa e outra em torno de 7,4 GPa, ver Fig. 8. A transição em 4 GPa não afeta significativamente as ligações $\text{W}=\text{O}$, uma vez que os modos associados aos estiramentos não sofrem mudanças significativas nessa faixa de pressão. Esta observação indica que esta transição de fase envolve rotações octaedrais em torno do eixo z_{ort} sem mudanças bruscas ao longo deste eixo. A transição de fase em 7,4 GPa é sutil, envolvendo principalmente as mudanças nos modos da rede.

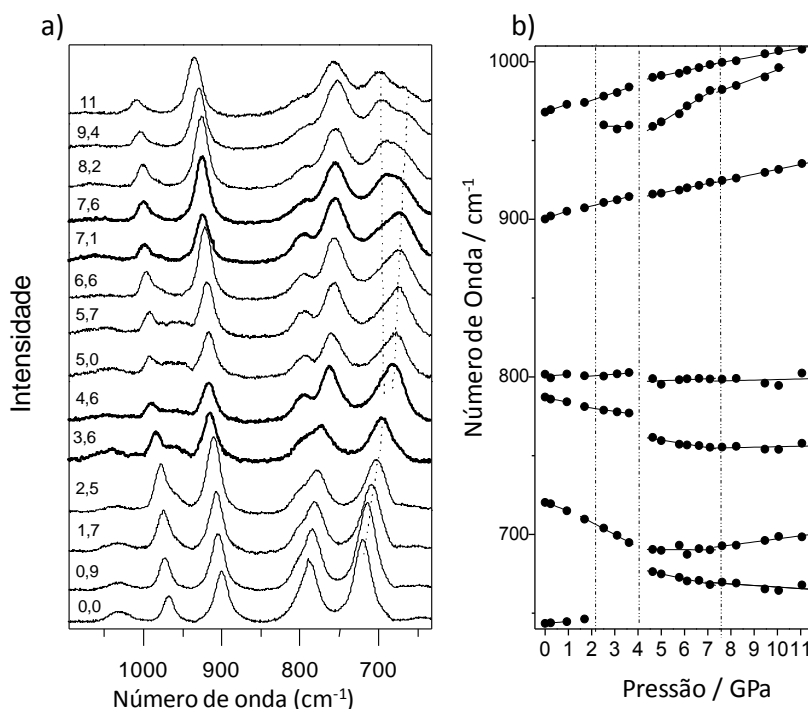


Figura 8. (a) Espectros Raman não polarizados, 650 a 1100 cm^{-1} , do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes pressões hidrostáticas durante a compressão da amostra. (b) Gráfico da dependência dos números de onda Raman. As linhas cheias são os ajustes dos dados experimentais à equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$. A linha vertical tracejada indica a pressão na qual a transição ocorre. [13]

Silva e seus colaboradores [14] investigaram os compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ através de espectroscopia Raman em várias temperaturas. Os resultados destes experimentos revelam que o sistema $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ exibe dois conjuntos de modificações no espectro Raman um em torno de 210 K e outro em torno de 100 K, ver Fig. 9, de maneira similar o sistema $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ também exibe dois conjuntos de modificações no espectro Raman um em torno de 165 K e outro em torno de 110 K, ver Fig. 10. Estes resultados confirmam, mais uma vez, a similaridade estrutural existente entre estes compostos. Estas modificações são atribuídas às transições de fase estruturais que induzem a um aumento da simetria, dos materiais, no resfriamento.

Apesar das similaridades estruturais e de assinatura Raman, a reação dos compostos, $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, à pressão hidrostática, a altas e a baixas temperaturas possuem diferenças, significativas, tais diferenças podem ser observadas ao se analisar os resultados dos trabalhos de Coelho e Silva e seus respectivos colaboradores [10,11,12,13,14].

Podemos observar que as duas transições de fase sofridas pelo $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ são transições do tipo deslocamento e que todo o espectro Raman deste composto é sensível a essas duas transições, ver Fig. 9.

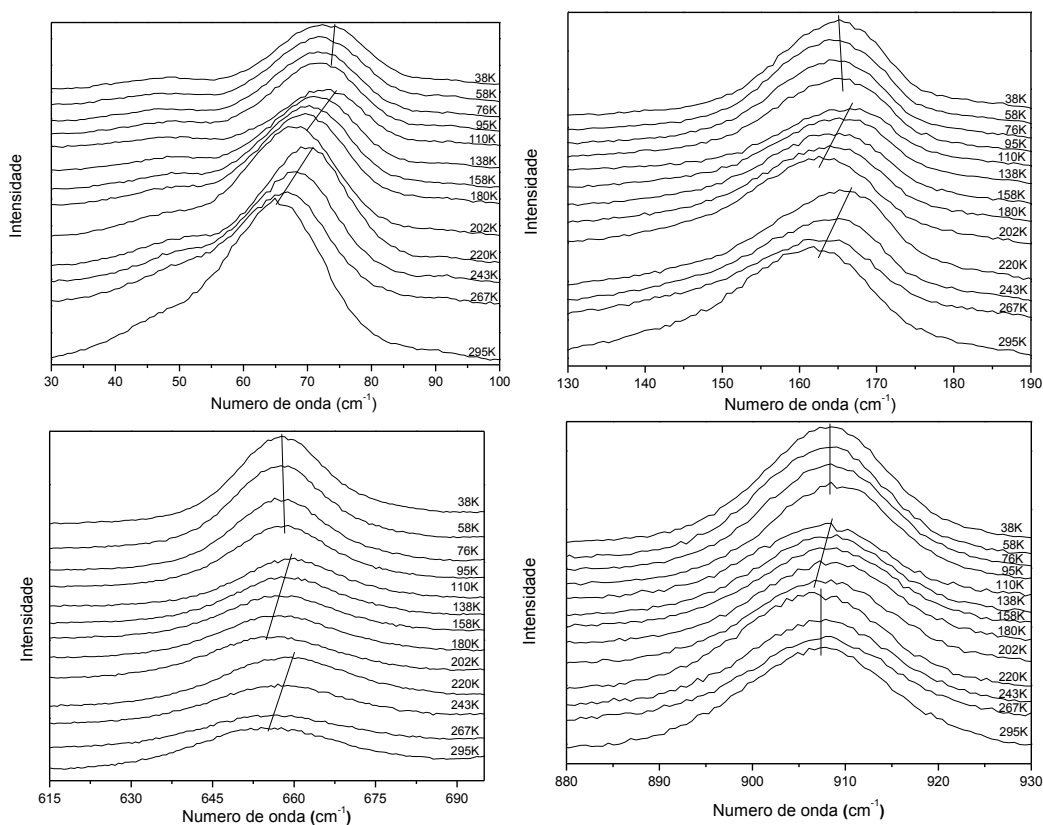


Figura 9. Deslocamento das bandas Raman para os modos 60, 160, 660 e 908 cm^{-1} do sistema $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, mostrando mudanças significativas nas transições de fase pt_1 e pt_2 . [14]

No caso do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ as duas transições de fase são identificadas por reações diferentes, por exemplo, as mudanças de inclinação relacionadas com a transição de fase estrutural em 165 K no sistema $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ não são claramente visualizadas para as bandas de baixos números de onda, ver Fig. 10a. No entanto, as regiões de altos números de onda são sensíveis a pt_1 e pt_2 , ver Fig. 10b. Já a segunda transição de fase (pt_2) é evidenciada no sistema $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ através do desaparecimento dos modos 25, 36 e 60 cm^{-1} , ver Fig. 10c. O desaparecimento destes modos indica de fato um aumento da simetria do cristal. Uma vez que, as outras mudanças observadas no espectro Raman são sutis supõe-se que a estrutura do sistema $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ permanece ortorrômbica [14]. Na Fig. 10d temos uma a apresentação das transições de fase mencionadas para ambos os compostos.

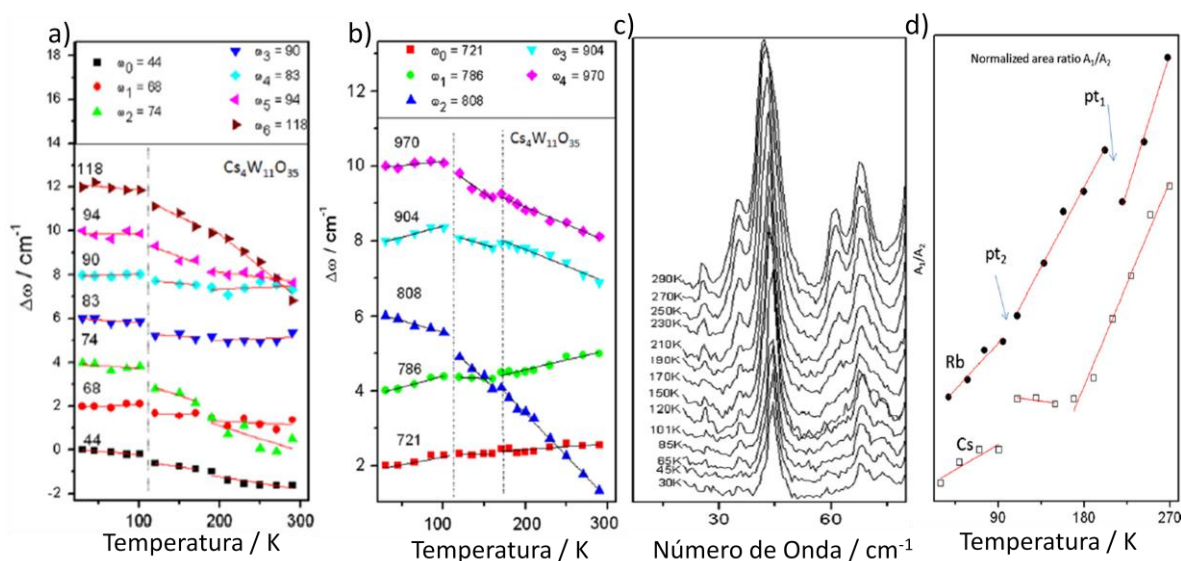


Figura 10. (a) Deslocamento relativo dos baixos números de onda $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. (b) Deslocamento relativo dos altos números de onda $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. (c) Espectro Raman do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ abaixo de 75 cm^{-1} . (d) Razão relativa da área A_1/A_2 , onde A_1 é a área intensidade Raman integrada compreendido no intervalo $135\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ e A_2 é a área integrada no intervalo de $200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. [14]

Baseado nestes trabalhos realizou-se medidas de espectroscopia infravermelha a baixas temperaturas nos compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ para analisar suas propriedades e sua dependência com a temperatura, bem como observar se as transições ativas no Raman também são ativas no IR e buscar uma explicação mais consistente para as transições sofridas pelo composto $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, uma vez que as transições sofridas pelo composto $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ a baixas temperaturas já possuem uma boa compreensão [14]. Além disso, é claro poder mais uma vez comparar o comportamento destas duas estruturas tão similares.

2.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Já foi dito aqui que os bronzes hexagonais de valência balanceada com fórmula geral $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ ($A = \text{Cs, K, Rb, Cs, Tl}$; $B = \text{Bi, Nb, Ta, Zr, Sc, etc.}$) são dielétricos e/ou exibem condutividade tipo metálica [2,3]. Outra característica importante é que os mesmos cristalizam-se em estrutura polar, por exemplo, os compostos KNbW_2O_9 , RbNbW_2O_9 e o KTaW_2O_9 cristalizam-se no grupo espacial C_{2v}'' [5]. E por este motivo apresentaremos alguns fenômenos físicos relacionados a 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 [5,15]. Estes materiais polares possuem Geração de Segundos Harmônicos, Piezoeletricidade, Piroeletricidade e Ferroeletricidade, tais propriedades físicas também são características de materiais sem centro de inversão. Portanto, definiremos de forma sucinta a Ferroeletricidade, Geração de Segundos Harmônicos (GSH), Piroeletricidade e a Piezoeletricidade [5,15].

2.2.1 Geração de Segundos Harmônicos - GSH

A GSH ou dobramento do 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, isto é, $\lambda \rightarrow \frac{1}{2} \lambda$ ou $\omega \rightarrow 2 \omega$. Nos trabalhos [5,15], encontramos uma descrição de alguns detalhes dessa propriedade, nesses trabalhos os autores definiram as chamadas fases de correspondência (fase I) e fase de não correspondência (fase II). Segundo os autores a fase I, fase correspondente, ou índice correspondente, ocorre quando a velocidade de fase da radiação fundamental (1064 nm) é igual à segunda harmônica (532 nm). Na fase correspondente, a eficiência da SHG irá aumentar com o tamanho da partícula e estabiliza em um valor máximo. Já na fase II, fase não correspondente, a eficiência SHG irá atingir um valor máximo e depois diminuir, com o aumento do tamanho das partículas. Como ilustração apresentamos na Fig. 11 o gráfico representativo da fase de correspondência para o LiNbO_3 e a fase não correspondente para o $\alpha\text{-SiO}_2$ [5,15].

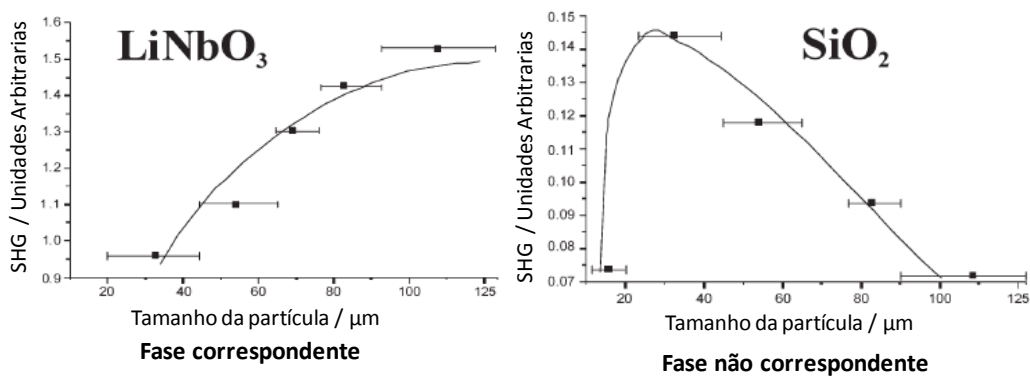


Figura 11. Fase de correspondência para o LiNbO_3 e a fase de não correspondência para o $\alpha\text{-SiO}_2$. [15]

A eficiência da SHG do composto desconhecido (A) é calculada, através da relação (1), em comparação com a eficiência do LiNbO_3 (eficiência SHG de $600 \times \text{SiO}_2$) ou SiO_2 dependendo se o material está em fase de correspondência (FI) ou não, isto é, fase de não correspondente (FII). As unidades para $\langle d_{\text{eff}} \rangle$ são picômetros por volt ($\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$) [5,15]. Chang e seus colaboradores [5] calcularam a eficiência SHG dos compostos KNbW_2O_9 , RbNbW_2O_9 e KTaW_2O_9 , no entanto, não disponibilizaram tais resultados na publicação referenciada.

$$\langle d_{\text{eff}} \rangle_{FI} = \left\{ \frac{I^{2\omega(A)}}{I^{2\omega(\text{LiNbO}_3)}} \times 7,98 \times 10^2 \right\}^{1/2} ; \langle d_{\text{eff}} \rangle_{FII} = \left\{ \frac{I^{2\omega(A)}}{I^{2\omega(\text{SiO}_2)}} \times 0,3048 \right\}^{1/2} \quad (1)$$

2.2.2 Piezoelectricidade

Piezoelectricidade é a propriedade do material de torna-se eletricamente polarizado quando submetido a um estresse mecânico ou quando a aplicação de uma voltagem sobre o material produz uma tensão macroscópica no mesmo. Estes efeitos são denominados de efeito piezoelétrico direto e inverso, respectivamente. O efeito direto resulta na ação de geração, o material piezoelétrico converte energia mecânica em energia elétrica, essa ação geradora é usada em baterias de estado sólido, dispositivos de detecção e iluminação de combustível. O efeito inverso resulta em ação motora, o material piezoelétrico converte energia elétrica em energia mecânica, essa ação motora é usada em aplicações de ultra-som e acústica, dispositivos de micromotor e transdutores eletromecânicos [5,15,16]. Como ilustração apresentamos na Fig. 12 um gráfico, curva comumente observada e denominada de curva borboleta, da tensão/pressão (S) vs campo elétrico, representativo do efeito piezoelétrico inverso [15].

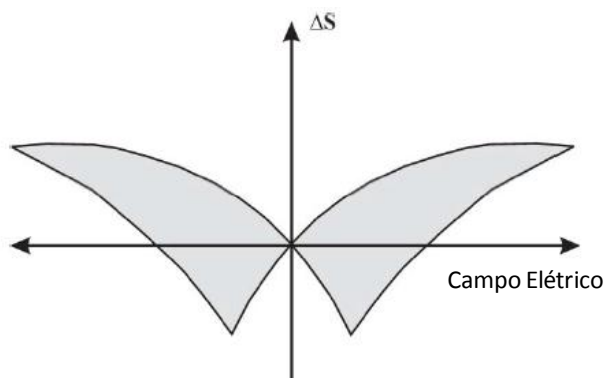


Figura 12. Curva "borboleta" observada em medidas piezoelétricas inversas. [15]

2.2.3 Piroeletricidade

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

$$\mathbf{p} = \frac{dP_s}{dT}, \quad (2)$$

com a polarização espontânea, P_s , em μCm^{-2} e a temperatura, T , em Kelvin, K [5,15].

2.2.4 Ferroeletricidade

A Ferroeletricidade pode ser formalmente definida como um material piroelétrico que tem uma polarização reversível. Portanto, o material deve ser polar, deve possuir momento de dipolo permanente e deve ser capaz de ter este momento revertido na presença de um campo elétrico externo [5,15,16]. Como ilustração apresentamos na Fig. 13 uma curva de histerese ferroelétrica [15]. A curva de histerese é determinada medindo a polarização do material, em μCcm^{-2} , como uma função da voltagem aplicada, V . Os pormenores da curva de histerese ferroelétrica têm sido amplamente discutidos, portanto, apenas uma breve descrição será dada aqui. Vários pontos da curva são de interesse, as polarizações espontâneas (P_s) e remanescente (P_r), a força do campo (E_c), bem como a forma geral da curva. Em um material ferroelétrico, quando todos os momentos de dipolo estão alinhados, o material é considerado saturado visto que um aumento na voltagem aplicada não irá aumentar a polarização. A extrapolação linear da curva para trás em relação ao eixo de polarização representa a polarização espontânea ($+P_s$). À medida que a voltagem aplicada é reduzida a partir do seu valor máximo positivo para zero, alguns momentos de dipolo permanecerão alinhados e uma polarização remanescente ($+P_r$) é observada. Como a voltagem aplicada se estende do seu máximo positivo para valores negativos, $-P_s$ e $-P_r$, serão observadas. Estruturalmente todos os momentos de dipolo tem comutador do positivo para o negativo as setas para cima e para baixo na Fig. 13. Esta é a comutabilidade mencionado anteriormente [15].

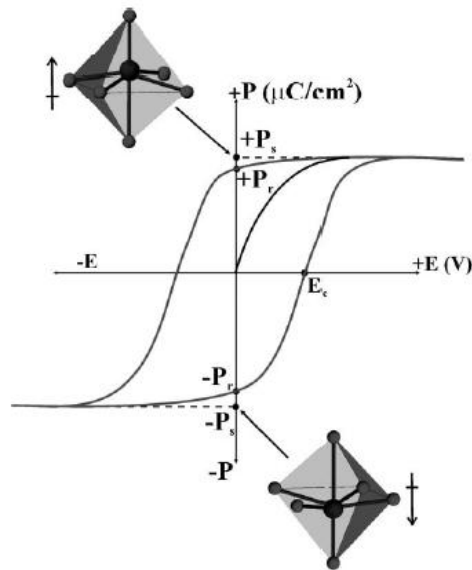


Figura 13. Curva de histerese ferroelétrica. [15]

Através de medidas do espectro de absorção ou emissão de radiação pela matéria, espectroscopia, é possível elaborar modelos e conhecer as estruturas atômicas que formam os materiais, ou seja, a espectroscopia pode nos fornecer informações sobre os tipos de ligações, a presença e a concentração de substâncias em amostras, etc. Como nos resultados apresentados nas subseções 2.1.1, 2.1.2 e 2.1.3. A espectroscopia se desenvolve a partir da simples ideia de que podemos identificar um elemento a partir do seu espectro, ou seja, espectroscopia é a aplicação de conhecimento científico que permite gerar mais conhecimento [17].

Uma vez que, realizamos neste trabalho medidas de infravermelho a baixas temperaturas e medidas de fotoluminescência a temperatura e pressão ambiente, apresentaremos nas seções 2.3 (fotoluminescência), 2.4 (espalhamento Raman) e 2.5 (infravermelho) uma discussão sucinta das técnicas espectroscópicas utilizadas neste trabalho e em outros trabalhos, trabalhos esses que foram referenciados e utilizados nas discussões dos resultados encontrados nesse trabalho.

2.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

Em 1906, J. Becquerel descobriu que as linhas de absorção dos elementos terras raras tornam-se mais intensas e localizadas à 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 na presença de 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 [18].

Sabe-se que quanto maior o número atômico do elemento químico maior é o número de elétrons nas últimas camadas. Para os átomos da série dos lantanídeos isto significa que quanto mais elétrons tiver o elemento químico maior é a carga nuclear e o número de elétrons na subcamada $4f$, com isso, devido à blindagem eletrostática imperfeita dos elétrons $4f$, a carga nuclear efetiva aumenta, causando uma maior atração entre o núcleo e essa camada eletrônica. Esse efeito resulta no que é conhecido como “contração lantanídica” que nada mais é que a redução do raio iônico para átomos com maior número atômico. Tal efeito explica o fato do raio iônico do Európio, ^{63}Eu , $\text{Eu}^{3+}(0,98\text{Å})$ ser menor que o raio iônico do Neodímio, ^{60}Nd , $\text{Nd}^{3+}(0,99\text{Å})$. Essa contração faz com que os elétrons da subcamada $4f$ sejam blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$, o que impede que os elétrons $4f$ sofram grande interação com o campo ligante ao redor do íon, ou seja, faz com que a perturbação de seus níveis de energia seja pequena [19].

Um íon Lantanídeo (Ln^+) excitado, por exemplo, Nd^{3+} ou Eu^{3+} , pode relaxar para o estado inicial através de uma transição radioativa, por emissão de fônons, 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, no caso de baixas concentrações do dopante, em nosso caso 2%, para o íon Nd^{3+} (no caso do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$) e Eu^{3+} (no caso do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$), a única interação a ser considerada é a interação entre os íons Ln^{3+} e uma função bi-exponencial pode ajustar a curva de decaimento e o tempo médio de vida da emissão pode ser avaliado [20].

Farias [19] estudou as propriedades luminescentes dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} incorporados em vidros de aluminosilicatos de cálcio, com a seguinte composição $\text{CaO} = 47,4\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 41,5\%$, $\text{SiO}_2 = 7,0\%$ e $\text{MgO} = 4,1\%$, com variações nas porcentagens dos óxidos de cálcio, alumínio, silício e európio, o mesmo observou alterações nos tempos médios de vida das emissões conforme a mudança nas porcentagens dos receptores e doadores presentes nos vidros de aluminosilicatos de cálcio. Neste trabalho, assim como Farias [19], adotaremos a seguinte definição de vidro: "Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro."

Quando o íon de Nd^{3+} é excitado de seu estado inicial para níveis de maior energia do que $^4\text{F}_{3/2}$, estes decaem não radioativamente para níveis menores a baixo do estado $^4\text{F}_{3/2}$ devido aos gaps de energia muito pequenos entre seus níveis adjacentes. Como o gap de energia entre o nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ e seu menor nível é suficientemente grande, aproximadamente 1786 nm, as transições radioativas predominaram no estudo de Balakrishnaiah e seus colaboradores [20], ver Fig. 14, e provavelmente predominaram no presente trabalho.

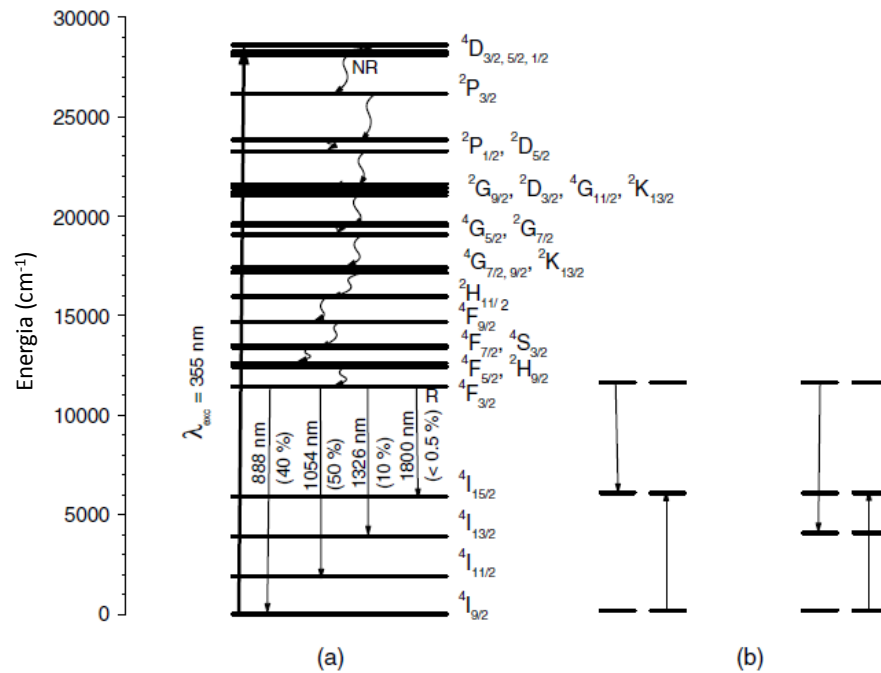


Figura 14. Diagrama dos níveis de energia do íon de Nd^{3+} . (a) Transições radioativas, R, mostradas por setas retas e transições não radioativas, NR, mostradas por setas curvas. (b) Canais de cruzamento de relaxação. [20]

Balakrishnaiah e seus colaboradores [20] estudaram vidros fosfatos e fluorofosfatos dopados com diferentes concentrações de íons de Nd^{3+} e observaram que o tempo de vida do nível $^4\text{F}_{3/2}$ diminui com o aumento da concentração íons de Nd^{3+} . Concluíram também que a interação responsável pelo cruzamento da relaxação entre os doadores e os receptores é do tipo dipolo-dipolo. No que se refere ao fato da diminuição do tempo de vida das transições eletrônicas com o aumento da concentração dopante terra rara, esse efeito também foi observado para o Eu^{3+} [19].

Jayasankar e seus colaboradores [21] também estudaram vidros fosfatos e fluorofosfatos dopados com diferentes concentrações de íons de Nd^{3+} , além das conclusões já citadas [20], 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 à energia de transferência através do cruzamento entre dois íons de Nd^{3+} .

Na Figura 15 temos um diagrama simplificado de níveis de energia do íon de Eu^{3+} com suas características transições eletrônicas [22].

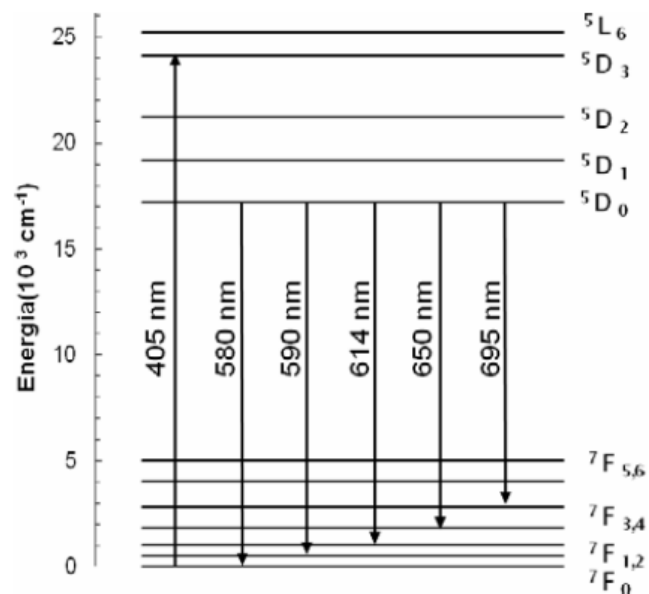


Figura 15. Diagrama dos níveis de energia das transições eletrônicas do íon de Eu^{3+} . [22]

Na fotoluminescência a luz incidente sobre um meio é absorvida gerando um excesso de energia no material, em um efeito chamado de foto-excitação. Quando esses elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio o excesso de energia é expelido do material e pode incluir a emissão de luz ou não. Uma das transições eletrônicas mais acessíveis dentre as que podem ser estudadas pela espectroscopia de fotoluminescência é a chamada *transição banda-*

a-banda ou *interbandas*. Neste processo a luminescência é produzida pela emissão de um fóton resultante do processo em que um elétron livre da banda de condução transpõe a banda de energia proibida, para se recombinar com um buraco livre da banda de valência. Na emissão de fótons os níveis energéticos extrínsecos no processo podem recombinar-se entre um elétron da banda de condução passando para um nível vazio de uma impureza receptora, de um elétron no nível de impureza doadora recombinando-se com um buraco da banda de valência ou, até mesmo, da transição de um elétron do nível de uma impureza doadora para outra impureza receptora. Esses tipos de emissão produzem assinaturas facilmente identificadas nos espectros de fotoluminescência. De forma simplificada a fotoluminescência consiste em coletar e analisar a radiação que é reemitida por ele, após a amostra ter sido excitada por uma fonte luminosa [17,23].

Na Figura 16 temos espectros de emissão dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} em vidros aluminosilicatos [19], ou seja, temos as "assinaturas espectrais" desses íons. De onde podemos ver que é possível à coexistência de íons de Európio na forma divalente e trivalente num mesmo composto. E observamos que à transição $4f^65d \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+} se apresenta na banda mais larga e as transições do Eu^{3+} são bandas mais estreitas. Os CAS10, CAS15, CAS15, etc. representam a porcentagem de sílica no referido vidro.

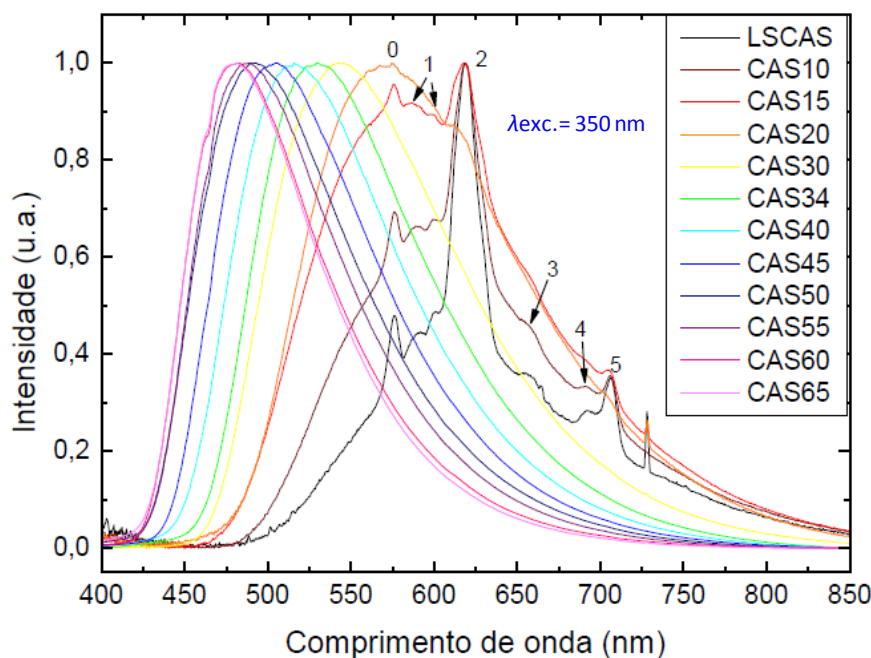


Figura 16. Espectros de emissão, normalizados pelas respectivas maiores intensidades, para os vidros CAS com diferentes concentrações de sílica e 2,5% de európio. Os números 0, 1, 2, 3, 4 e 5 indicam o valor de j para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. [19]

2.4 O 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 [24]. Em 1923, Smekal previu 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 [23]. 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 [6,16]. Mas, foi nas décadas de 70 e 80 que ocorrem os maiores desenvolvimentos na utilização dessa técnica [25,26].

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 [26].

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. 17. 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.

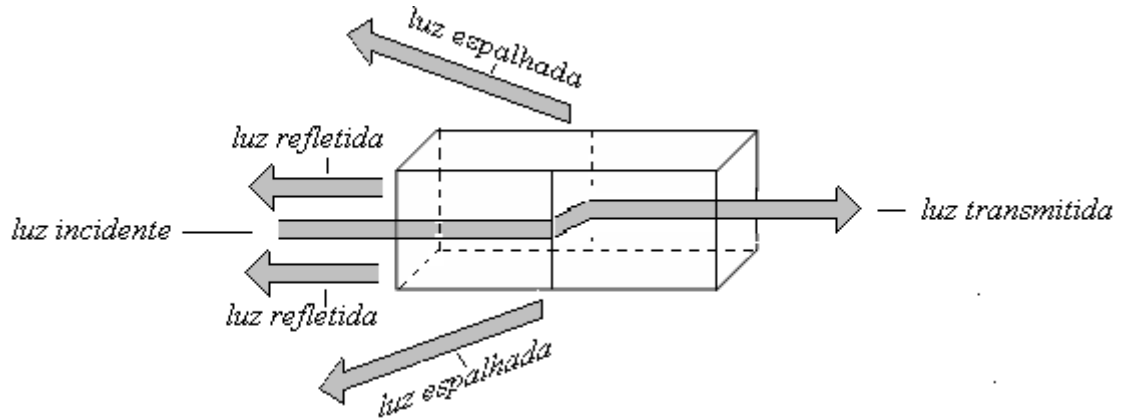


Figura 17. Espalhamento de luz.

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 [6,27], 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 [10].

De modo geral podemos dizer que se uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida enquanto que o resto é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquela incidente; o processo que rege este fenômeno recebe o nome de *espalhamento Raman*. O espectro Raman nos fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Assim, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando na presença de alterações composicionais e estruturais como interdifusão atômica, efeitos de estresse e confinamentos quânticos, etc. Portanto, as propriedades eletrônicas de um material podem influenciar o efeito de espalhamento inelástico de luz pelo mesmo [23].

2.5 INFRAVERMELHO

A grande vantagem de descrever a matéria como algo formado por partículas (átomos) que vibram é a associação de frequências naturais de oscilação à mesma, de modo que a matéria passa a ter características comuns às ondas, facilitando a descrição da interação entre radiação e matéria. Sendo assim, cada molécula possui suas próprias frequências naturais de vibração, absorvendo ondas eletromagnéticas de frequências específicas e gerando um espectro de absorção característico, facilitando assim a identificação do espectro de moléculas

diferentes, baseando-se na ideia que pequenos grupos de átomos vibram com certa independência no material. Os movimentos periódicos dos núcleos atômicos positivos resultam em deslocamentos relativos das cargas elétricas negativas, gerando um momento de dipolo oscilante local. Como uma radiação eletromagnética que incide sobre um meio será atenuada por ele quando a frequência do campo elétrico oscilante coincidir com as frequências dos modos de vibração longitudinal ou transversal óptico e o fato das frequências das vibrações ópticas de um sólido estarem localizadas na faixa do espectro eletromagnético correspondente à radiação infravermelha, se justificativa a utilização desse tipo de radiação em experimentos de espectroscopia de absorção óptica que objetivem obter informações sobre os modos vibracionais de materiais [17,23].

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 e como já dito 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 atendidas determinadas condições, isto é, desde que as regras de seleção sejam obedecidas. 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 [17,23,28].

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 [17,28].

O espectro de emissão/absorção de cada elemento possui um padrão único, podemos utilizar os espectros de emissão/absorção de uma substância para identificar e quantificar os diferentes elementos químicos nela presentes, como se fosse uma impressão digital do elemento [17], por exemplo, Fig. 18 [28].

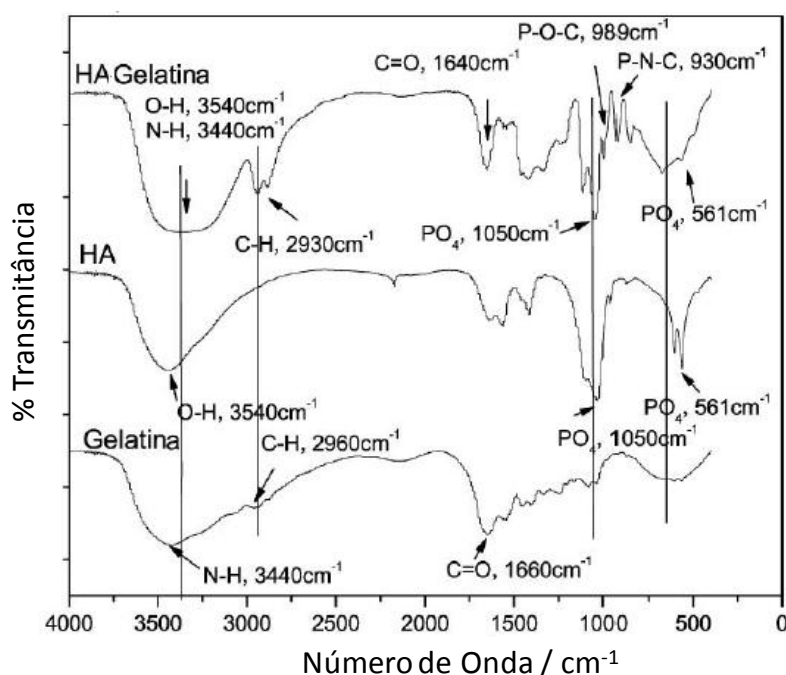


Figura 18. Espectro infravermelho de gelatina comercial, hidroxiapatita comercial e preparada em meio gelatinoso.

Na Fig. 18 podemos observar alguns grupos funcionais característicos das apatitas tais como as bandas de estiramento O-H a 3540 cm^{-1} e P-O em 1050 cm^{-1} , e as bandas de deformação de P-O em 605 e 561 cm^{-1} e da gelatina observamos os estiramentos N-H em 3440 cm^{-1} , C-H em 2960 cm^{-1} e C=O em 1660 cm^{-1} [28].

Portanto, podemos afirmar que as espectroscopias Raman e de infravermelho possibilitam obter informações diretas acerca da estrutura do material, pois são governadas pelas massas dos átomos constituintes e as constantes de força entre eles, os modos vibracionais, já a espectroscopia de fotoluminescência é uma assinatura das transições eletrônicas presentes no material. As principais vantagens em relação a outras práticas experimentais que visam à caracterização de materiais, é que esses procedimentos apresentam caráter não destrutivo, a rápida aquisição de dados e a possibilidade de análise micrométrica

quando de interesse, além disso, essas técnicas possibilitam a variação da pressão, da temperatura e aplicação de campos e correntes sobre o material durante as medidas espectroscópicas [17,23].

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 CRESCIMENTO DOS COMPOSTOS $Cs_4W_{11}O_{35}$ E $Rb_4W_{11}O_{35}$

Os bronzes $AB_xW_{3-x}O_9$ 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].

Os cristais $Cs_4W_{11}O_{35}$ e $Rb_4W_{11}O_{35}$ foram crescidos por nosso colaborador Miroslaw Maczka o qual agradecemos pela valiosa colaboração bem como em algumas discussões apresentadas neste trabalho.

Pela versatilidade, rapidez e caráter não destrutivo, utilizamos as técnicas espectroscópicas: a espectroscopia Raman, a espectroscopia de fotoluminescência e a espectroscopia no infravermelho na análise desses compostos. Estas técnicas são baseadas em processos de interação entre radiação e matéria, no entanto, cada técnica é fundamentada em um fenômeno físico diferente. A espectroscopia de fotoluminescência está baseada no fenômeno de emissão de radiação por um meio. A espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento de luz pela matéria e a espectroscopia de infravermelho tem seus fundamentos baseados em efeitos de absorção da radiação [23].

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Nesta TESE não realizamos medidas de Espalhamento Raman, no entanto, os dois cristais foram estudados através desta técnica sob variações de pressão e temperatura e alguns dos resultados destes estudos são discutidos ou servem de base para análises aqui feitas e por este motivo apresentaremos alguns dos arranjos experimentais utilizados em trabalhos anteriores [10,11,12,13].

3.2.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos compostos aqui estudados 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, Fig. 19.

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. Conseguem-se com esta configuração um *spot* com diâmetro da ordem de 1 μm . 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.



Figura 19. Espectrômetro Raman do Departamento de Física da UFC [16]

Nas medidas de altas pressões, além de todos os procedimentos descritos acima, também foi utilizada uma câmara de pressão hidrostática tipo bigorna, Fig. 20, que traz uma representação esquemática do experimento.

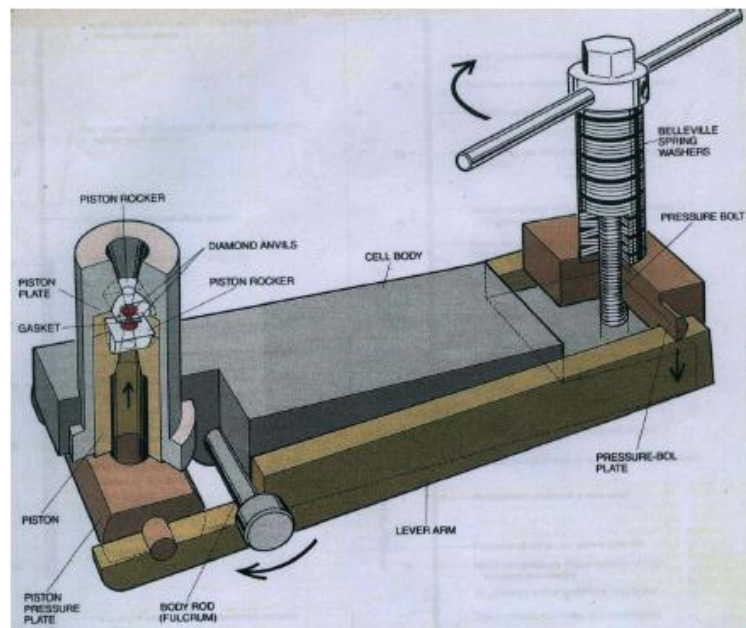


Figura 20. Esquema da célula de pressão hidrostática, tipo bigorna de diamante [16].

O controle da pressão sobre 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 nos experimentos de altas pressões, nos compostos aqui estudados em trabalhos anteriores, foi a mistura de metanol e etanol na proporção de 4:1 metanol:etanol. Esta proporcionalidade garante a hidrostática 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, Fig. 21.

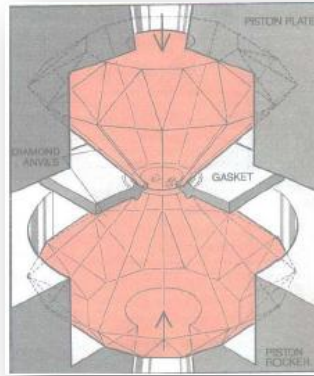


Figura 21. Esquema dos diamantes na célula de pressão de hidrostática [16].

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. 21. Sabe-se da literatura que as energias das 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 sobre 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, tem um intervalo de tempo de relaxamento de 20 minutos. Este tempo é necessário para acomodação do experimento aos novos valores de pressão.

3.2.2 Infravermelho e Raman a Baixa Temperatura

Nas medidas Raman a baixas temperaturas, além de todos os procedimentos descritos na Subseção 3.2.1, exceto os acessórios para altas pressões hidrostáticas, foi utilizado um sistema de refrigeração á base de He com ciclo fechado, modelo CSA-202 da Air Products and Chemicals, Fig. 22, que fornece temperaturas no intervalo de 300 K a 20 K. A temperatura durante as medidas Raman foi controlada por meio de um controlador de temperatura modelo Lakeshore 330, Fig. 22, com precisão da ordem de $\pm 0,1$ K. O sistema de refrigeração contém um “criostato do tipo dedo frio”. Uma das extremidades do “criostato do tipo dedo frio” está conectada à geladeira, que por sua vez está conectada a um compressor que bombeia o ciclo fechado de He, Fig. 22. Na outra extremidade do “criostato do tipo dedo frio” fica a câmara de vácuo, onde 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. 22 [10].



Figura 22. Equipamentos do sistema de resfriamento. [10]

Nos espectros no infravermelho a baixas temperaturas utilizou-se um criostato, criostato do tipo dedo frio, similar ao mostrado na figura 22, aonde se colocou as amostras,

produzido pela Janis Research, modelo VPF-100, resfriado por N_2 - líquido, com janelas de KRS-5 (bromo-iodeto de tálio) para medidas no MIR e janelas de polietileno para medidas no FIR, acoplado a um controlador LakeShore modelo 331, com precisão da ordem de $\pm 0,1$ K, propiciando um preciso controle de temperatura das amostras no intervalo entre 300 K e 80 K. Nestas medidas no infravermelho foi utilizado um espectrômetro VERTEX 70 da Bruker, Fig. 23. O sinal foi adquirido usando um detector de DLaTGS, da DigiTect, com pré-amplificador integrado.



Figura 23. FT-IR VERTEX 70.

A obtenção dos espectros Raman e no infravermelho das amostras entre duas temperaturas foi realizada no intervalo de 20 minutos. Este tempo é necessário para a estabilização da nova temperatura. Alguns dos resultados destes experimentos foram apresentados nas referências [10,12,14].

Além dos sistemas descritos até aqui, também foi utilizado um "sistema de purga", Fig. 24a, nos experimentos de IR a baixas temperaturas. Tal sistema foi utilizado para substituir a atmosfera de ar seco dentro do espectrômetro por uma de N_2 . Uma vez que, o N_2 é uma molécula apolar e por isso não possui modos ativos no infravermelho e assim o mesmo não interfere nos espectros das amostras analisadas. O "sistema de purga" utilizado neste trabalho é composto por cinco resistores de $1\text{ k}\Omega$ cada, ligados em paralelo; os mesmos estão suspensos por uma haste apoiada na tampa de um dewar de N_2 - líquido. A resistência equivalente da combinação tem a função de acelerar a evaporação do nitrogênio líquido e o gás desprendido é inserido no espectrômetro por uma mangueira, o fluxo de gás é regulado por uma tensão como mostrado na Fig. 24a [29].

As amostras dos compostos de $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ foram pastilhadas para a realização das medidas de IR a baixas temperaturas. $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ ($\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$) foi partilhado com 303,8 mg (350 mg) de polietileno de alta densidade e 14,7 mg (58,8 mg) de $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ ($\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$). O pó polietileno-amostra foi prensado a 5 toneladas, Fig. 24b, colocado num pastilhador de aço, ANEXO A, o pastilhador contendo o pó prensado foi levado ao forno, Fig. 24c, preaquecido a 180 °C, e após uma hora foi retirado e resfriado até a temperatura ambiente no ar refrigerado. As pastilhas possuem 13 mm de diâmetro e 1 mm de espessura e foram estudadas no intervalo de temperatura entre 298 K a 80 K.

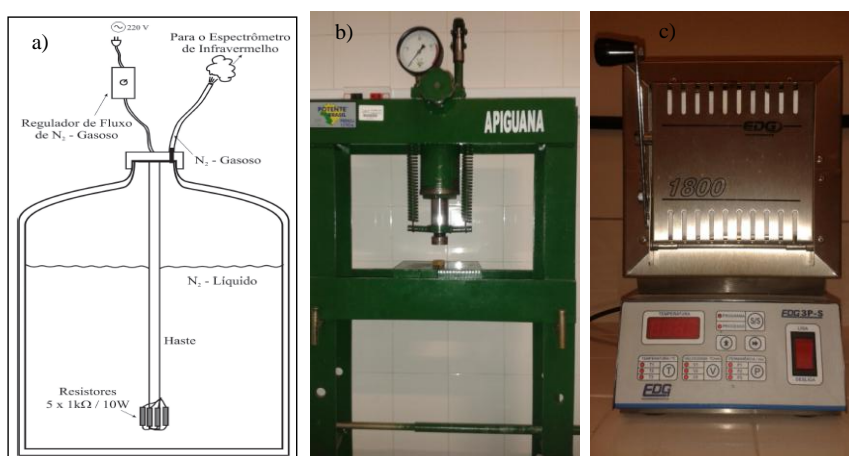


Figura 24. a) Sistema de purga utilizado para eliminar a umidade interna do espectrômetro de infravermelho. [29]; b) Pressa e c) Forno.

3.2.3 Fotoluminescência

A medida de fotoluminescência do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Nd}^{3+}$ 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. 25.

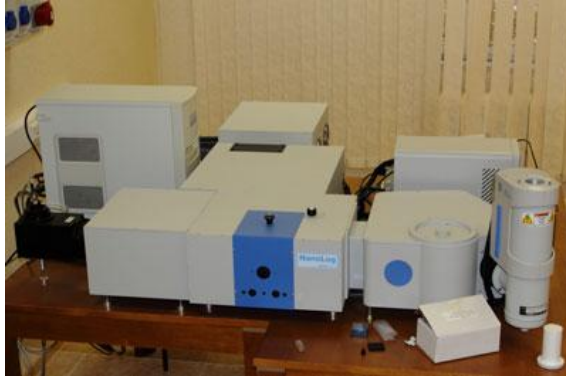


Figura 25. Esquema do NanoLog da Jobin Yvon.

A medida de fotoluminescência do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Eu}^{3+}$ foi realizada a temperatura e pressão ambientes utilizando o WITEC ALFA 300 da WITec *focus innovations*. Excitação do laser verde, comprimento de onda de excitação de 532 nm e detecção com grade de 1800 l/mm, potência de $150 \mu\text{W}$, com lente de 100x e abertura numérica de 0.9, Fig. 26.



Figura 26. WITEC ALFA 300 da WITec *focus innovations*.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DINÂMICA DE REDE PARA OS COMPOSTOS KNbW_2O_9 E $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ PARA ANÁLISE DOS COMPOSTOS $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ E $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$

Neste trabalho não foram realizados cálculos de dinâmica de rede, pois Coelho [10] e Silva [12] em seus trabalhos apresentaram resultados de cálculos de dinâmica de rede, nos compostos $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ e KNbW_2O_9 respectivamente, que facilitaram as discussões e análises dos resultados dos experimentos realizados nas amostras dos compostos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$.

Os compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ possuem acentuados planos de clivagem e a presença de domínios elásticos, por isso as tentativas de resolução das estruturas destes compostos 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, $C_{2v}^{(7)}$, C_{2v}'' ou C_{2v} , 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 Fig. 27 [1].

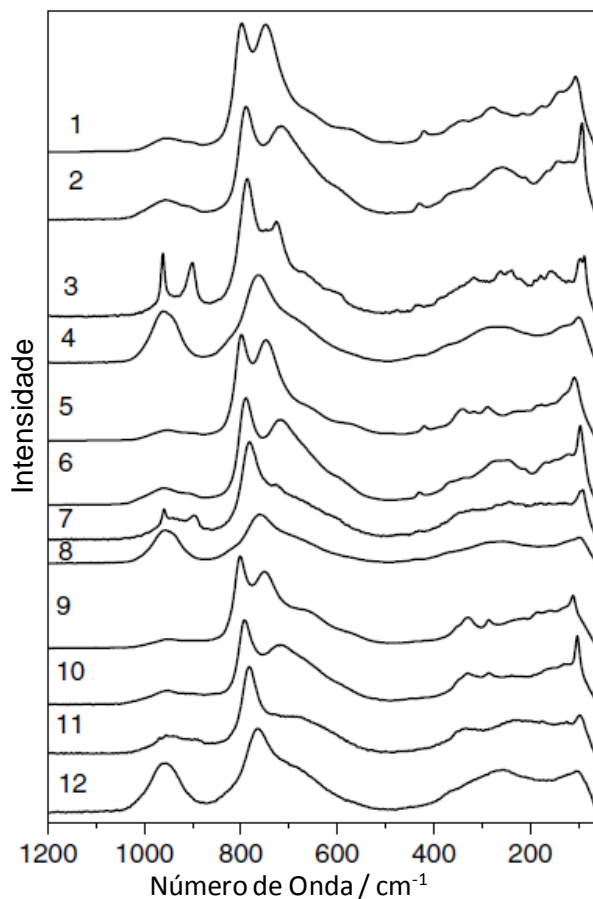


Figura 27. Espectro Raman para diferentes compostos policristalinos da família de materiais $AB_xW_{3-x}O_9$, (1) $KNbW_2O_9$, (2) $KTaW_2O_9$, (3) $KZr_{1/2}W_{5/2}O_9$, (4) $KCr_{1/3}W_{8/3}O_9$, (5) $RbNbW_2O_9$, (6) $RbTaW_2O_9$, (7) $RbZr_{1/2}W_{5/2}O_9$, (8) $RbCr_{1/3}W_{8/3}O_9$, (9) $CsNbW_2O_9$, (10) $CsTaW_2O_9$, (11) $CsZr_{1/2}W_{5/2}O_9$ e (12) $CsCr_{1/3}W_{8/3}O_9$. [1]

Chang e seus colaboradores [5] conseguiram solucionar a estrutura do composto $KNbW_2O_9$ sendo ela a C_{2v}'' , que é um grupo espacial polar sem centro de inversão. Apesar do trabalho realizado por Coelho [10] ser anterior ao trabalho de Chang [5], o mesmo só veio valorizar ainda mais aquele, uma vez que, nele foram obtidos resultados bastante similares.

Baseado na hipótese que os hexatungstos de potássio e rubídio são isoestruturais e as simetrias mais prováveis pertencem ao sistema ortorrômbico com um dos grupos espaciais, $C_{2v}^{(7)}$, C_{2v}'' ou C_{2v} , cálculos clássicos de dinâmica de rede foram realizados por Coelho [10] na estrutura hexagonal $K_{0,26}WO_3$. Nesse material a estrutura cristalina pode ser bem resolvida, de tal modo que é possível obter uma compreensão da natureza dos modos vibracionais do $Rb_4W_{11}O_{35}$ e da mudança estrutural ocorrida nele quando submetido à condições severas tais como, aplicação de pressão hidrostática e variação de temperatura [10]. Com o mesmo

objetivo Silva [12] também utilizou cálculos clássicos de dinâmica de rede no KNbW_2O_9 , baseado na hipótese que os compostos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e KNbW_2O_9 possuem *motif* estrutural similar e, portanto, devem possuir propriedades vibracionais relacionadas [30].

Para o sistema $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$, todos os modos ópticos do centro da zona de Brillouin da fase hexagonal C_6 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 ativos, 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 ativos. É pertinente afirmar que devido à baixa simetria local da fase ortorrômbica, C_1 , todos estes modos tornam-se Raman ativos na fase ortorrômbica [31].

Tabela 3. Tabela de caracteres do grupo pontual C_6 . [32]

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	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^2 \\ w^4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^4 \\ w^2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^2 \\ w^4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} w^4 \\ w^2 \end{array} \right.$		$(x^2 - y^2, xy)$

Para o sistema KNbW_2O_9 sabemos que o mesmo pertence ao grupo espacial C_{2v}'' , contendo 39 átomos na célula unitária. Da Teoria de Grupo esperamos 117 modos normais de vibração, 114 óticos e 3 acústicos. Utilizando a Tabela 7A e 7B do Porto e seus colaboradores [33,34], obtemos a distribuição dos átomos em cada sítio e a distribuição dos modos. Tal resultado é apresentado na Tabela 4 enquanto que na Tabela 5 apresentamos os caracteres do grupo pontual C_{2v} onde podemos observar as regras de seleção dos modos normais que são ativos no Raman e no infravermelho [12].

Tabela 4. Análise do grupo fator do KNbW₂O₉. [12]

Íons	Sítio de Wyckoff	Simetria	Representações irreduzíveis
K ₁	4d	C_s^{xz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus B_2$
K ₂	2b	C_{2v}	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
W ₁	4d	C_s^{xz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus B_2$
W ₂	2a	C_{2v}	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
W ₃	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
W ₄	4c	C_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$
O ₁	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O ₂	4d	C_s^{xz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus B_2$
O ₃	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O ₄	2a	C_{2v}	$A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$
O ₅	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O ₆	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O ₇	4e	C_s^{yz}	$2A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus 2B_2$
O ₈	8f	C_1	$3A_1 \oplus 3A_2 \oplus 3B_1 \oplus 3B_2$
O ₉	4c	C_2	$A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 2B_2$

Tabela 5. Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2v}. [35]

C _{2v}	E	C ₂ ^Z	σ _v ^x	σ _v ^y	Regras de Seleção	
					IR	Raman
A ₁	1	1	1	1	T _z	α _{xx} , α _{yy} , α _{zz}
A ₂	1	1	-1	-1	R _z	α _{xy}
B ₁	1	-1	1	-1	T _x , R _y	α _{xz}
B ₂	1	-1	-1	1	T _y , R _x	α _{yz}

Os cálculos clássicos de dinâmica de rede foram realizados através do código GULP desenvolvido pelo Prof. Julian J. Gale, [36] para determinar um conjunto de pares de potenciais iônicos clássicos que melhor otimiza a estrutura hexagonal do K_{0,26}WO₃ e a estrutura ortorrômbica do KNbW₂O₉. 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 [37].

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 [10,12].

Os parâmetros iniciais da rede cristalina e das posições atômicas da estrutura hexagonal do $K_{0,26}WO_3$ e da estrutura ortorrômbica do $KNbW_2O_9$ foram tomados de dados experimentais [5,38]. 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 nas Tabelas 6 ($K_{0,26}WO_3$) e 7 ($KNbW_2O_9$).

Tabela 6. Parâmetros do potencial e das cargas iônicas usadas nos cálculos de dinâmica de rede no $K_{0,26}WO_3$. [10]

	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% [10].

Tabela 7. Parâmetros do potencial e das cargas iônicas usadas nos cálculos de dinâmica de rede para o KNbW_2O_9 . [12]

	b (eV)	ρ (Å)	c (eV Å ⁶)
K-O	906	0,326	0
O1-W (O1-Nb)	760,4	0,4386	0
O2-W (O1-Nb)	690,4	0,4386	0
O-O	9.548	0,2192	32
Cargas			
$Z_{\text{K}} = 0,26$; $Z_{\text{W,Nb}} = 5,9$; $Z_{\text{O}} = -2,01$			

Usando este conjunto de parâmetros foi obtido um bom acordo entre os resultados dos parâmetros da rede cristalina calculados ($a = 21,7358$ Å, $b = 12,5492$ Å, $c = 3,8619$ Å) e os experimentais ($a = 21,9554$ Å, $b = 12,6072$ Å, $c = 3,8774$ Å), uma vez que a diferença entre estes é menor do que 1,5% [12].

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 $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ e para o KNbW_2O_9 , 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° [10].

Na Tabela 8 temos os modos vibracionais calculados para o $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ e a comparação com os modos do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ [10] enquanto que na Tabela 9 temos os modos Raman observados para o $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}/\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e os modos vibracionais calculados para o KNbW_2O_9 [12]. Em ambas as tabelas, temos a identificação dos modos vibracionais. Os modos calculados estão divididos entre as representações irredutíveis do grupo pontual C_{2v} no caso do KNbW_2O_9 [39] e do grupo C_6 no caso do $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ [24].

Tabela 8. Números de onda experimentais dos modos ativos no Raman para o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ dopado com Nd^{3+} e os números de onda Raman calculados do $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$. [10]

$\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$	Modos calculados do $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$				Identificação
	A	B	E1	E2	
963	960				estiramento simétrico do oxigênio apical
			953	951	
		925			estiramento assimétrico do oxigênio apical
901					
857					modo tipo estiramento simétrico no plano ab e tangencial à cavidade hexagonal
		823			
807	810			803	
788			793		
			764	775	
741					
732					
720					
	705	702			
661					
595	600	595		556	
543	543				
	500	507			
485					
			457		
437					
		426		429	
418	412	417	417		
			408	399	
390	388	394	390	390	
359			350	350	
354					
347		344	341		
318					
293					
275					vibrações do tungstênio ao longo do eixo c e no plano ab
246		241	243		
217					
	200	197			
182			180	185	translações radiais do tungstênio em volta da cavidade hexagonal
171					
162	154			156	
148			150		
		128		135	translações do potássio ao longo dos eixos c e $a+b$
120	122	120			
103				111	
90	94			98	fortes librações octaedrais ao longo do eixo $a+b$ acoplado a translações do W^{6+} e K^+
85					
71					
47					

Tabela 9. Números de onda experimentais dos modos ativos no Raman para o $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ dopado com Eu^{3+} e para o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ dopado com Nd^{3+} e os números de onda Raman calculados do KNbW_2O_9 . [12]

$\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35} / \text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$			Modos calculados do KNbW_2O_9				Identificação
$z(\text{xx})z$	$z(\text{xy})z$	$z(\text{yy})z$	A1	A2	B1	B2	
970	970	968					bandas de vacância relacionadas às vibrações do oxigênio equatorial
967	901	900					
901							
	787	787	796	790			modo tipo estiramento do oxigênio apical
			792				
799	718	718	751		753	692	
785			692	686	696		
719							
			672		670		modo tipo estiramento do oxigênio equatorial
		644	643	656	653	659	
			615	625	642	614	
		584	575	571	606	572	
				542	548	543	
		474	482	467	426	453	modo tipo dobramento e librações das unidades octaédricas
			417	401	410	437	
		414	402	381	399	410	
		385	373	368	369	384	
		348	349	338	356	366	
			337	320	350	356	
360	360		326	309	334	348	
343	326	306	315	278	324	319	
316			287	269	310	316	
297	297	282	271	262	289	289	
263	261		244	223	266	271	
		253	238		261	252	
		218			222	240	
220	221	183				228	
	188	162				221	
	143	146	169	168	161	167	translações radiais do tungstênio em volta da cavidade hexagonal e translações do K^+
111	106	119	104	91	110	107	
			97	88	100	102	
97	95		95	83	95	97	
87	86	87	89	76	88	81	
			81	66	81	74	
63	62	62	75	63	79	64	
			69		71	60	
40	40	47	59		67	49	
			30		64		
					31		

Destas tabelas podemos observar a similaridade entre os modos, e suas respectivas atribuições, dos compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. Outra similaridade grande entre os modos vibracionais destes compostos pode ser observada nas figuras, Fig. 28, 29, 30 e 31, aonde apresentamos as vibrações dos tetraedros, octaedros e das cavidades hexagonais destes compostos.

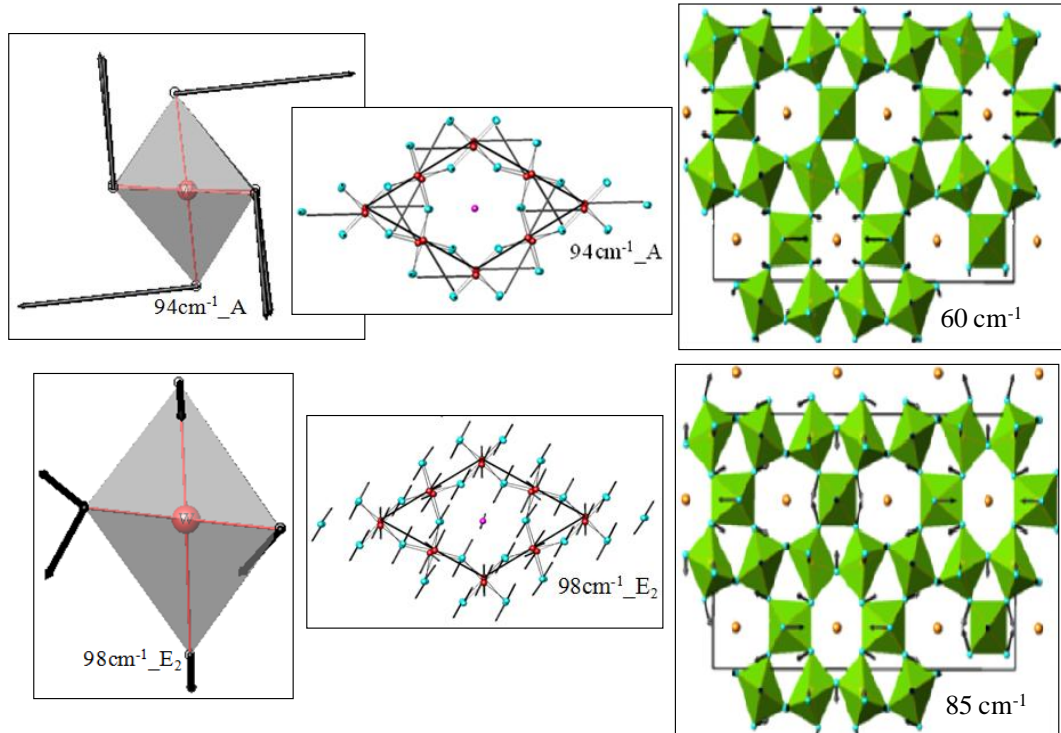


Figura 28. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para um tetraedro e uma cavidade hexagonal do material $K_{0,26}WO_3$, onde os mesmos estão indicados pelos índices A e E_2 que também indica representação irreduzível ao qual o modo pertence, e vibrações em torno de 60 cm^{-1} e 85 cm^{-1} para o $KNbW_2O_9$, pertence a representação irreduzível A_1 . [10,12]

Estes modos possuem um papel de destaque na investigação das propriedades vibracionais dos compostos aqui estudados. De fato, são eles que mais sofrem influência de fatores externos e, portanto, melhor indicam a ocorrência das transições de fase a baixas temperaturas [10,14]. Tal fato pode nos ajudar a perceber, entender e explicar melhor as mesmas transições analisadas através de infravermelho.

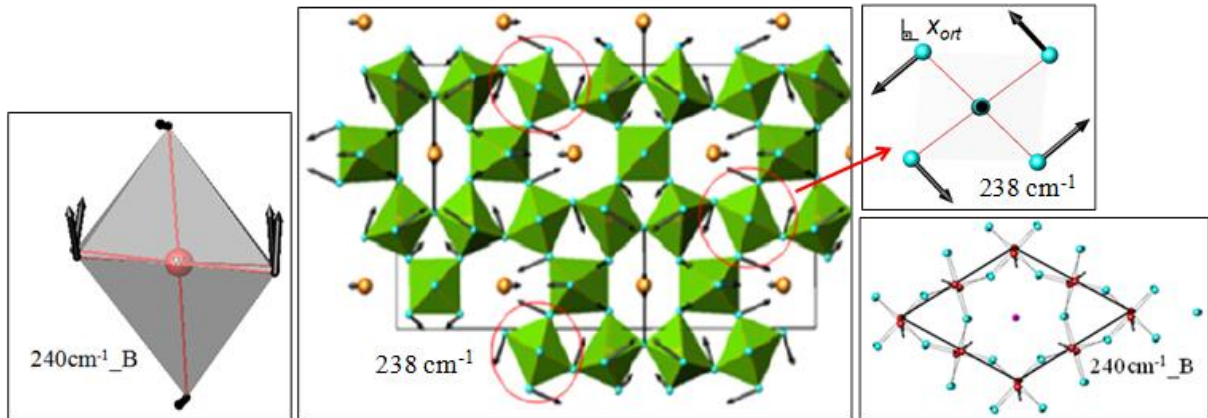


Figura 29. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para um tetraedro e uma cavidade hexagonal do material $K_{0,26}WO_3$, onde os mesmos estão indicados pelo índice B que também indica representação irreduzível ao qual o modo pertence, e vibrações em torno de 238 cm^{-1} para o $KNbW_2O_9$ com algumas librações destacadas com um círculo, qual pertence a representação irreduzível A_1 . [10,12]

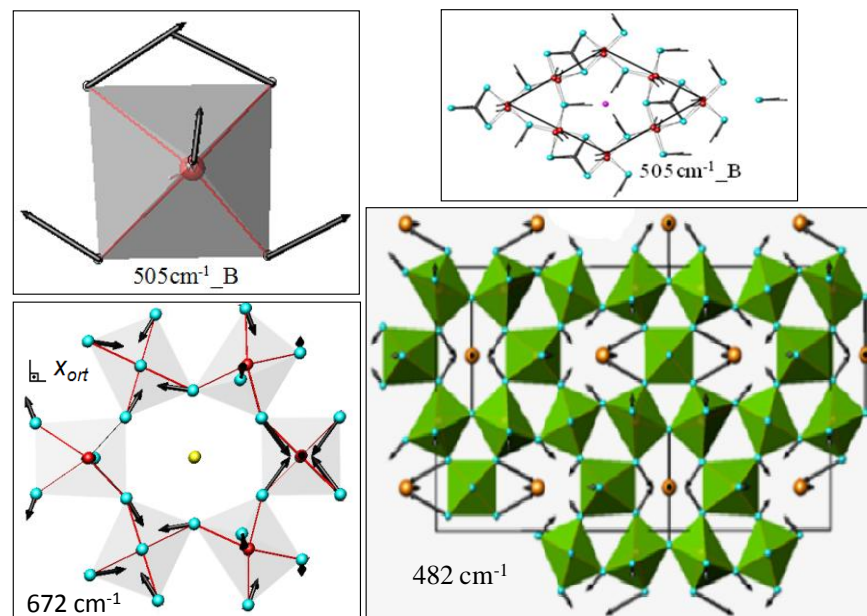


Figura 30. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para um tetraedro e uma cavidade hexagonal do material $K_{0,26}WO_3$, onde os mesmos estão indicados pelo índice B que também indica representação irreduzível ao qual o modo pertence, vibrações tubulares em torno de 482 cm^{-1} e estiramentos dos oxigênios equatoriais para o $KNbW_2O_9$, pertencentes a representação irreduzível A_1 . [10,12]

Estas estruturas também apresentam outros tipos de vibração como os modos tubulares. Os modos tipo tubulares são divididos em movimentos radiais as cavidades hexagonais e movimentos tangenciais as cavidades. Estes modos, entre 350 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , se observados do ponto de vista hexagonal, isto é, do eixo c , podem ser entendidos como

modos tubulares, mas do ponto de vista da unidade octaédrica pode ser entendido com dobramentos dos oxigênios equatoriais. Entre 600 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , encontram-se os modos devido aos estiramentos simétricos dos oxigênios equatoriais e apicais, além de movimentos tangenciais dos oxigênios equatoriais a cavidade hexagonal no plano ab . Devido à baixa simetria do sistema, as librações são fortemente acopladas com os dobramentos. No entanto, pode-se dizer que, de modo geral, as librações das unidades octaédricas encontram-se entre 350 cm^{-1} e 250 cm^{-1} . Comumente os movimentos das unidades octaédricas são divididos em dobramentos e estiramentos. Os dobramentos são definidos como movimentos cruzados dos oxigênios equatoriais e/ou apicais. Tal movimento lembra o formato de uma tesoura, Fig. 30; por este motivo, são também chamados modos tipo “tesoura”. Já os estiramentos são movimentos em sentidos opostos dos oxigênios equatoriais e/ou apicais [10,12].

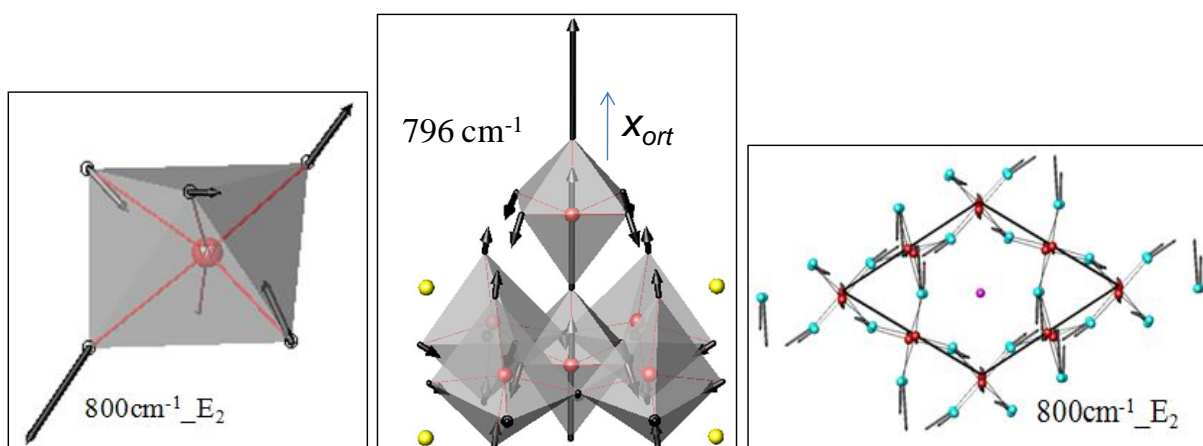


Figura 31. Deslocamentos atômicos e número de onda calculadas para um tetraedro e uma cavidade hexagonal do material $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$, onde os mesmos estão indicados pelo índice E_2 que também indica representação irredutível ao qual o modo pertence, e vibrações em torno de 796 cm^{-1} para o KNbW_2O_9 , pertence a representação irredutível A_1 . [10,12]

Ao observar a Tabela 8 nota-se a existência de modos de 925 cm^{-1} a 960 cm^{-1} calculados para o $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$, já na Tabela 9 os modos calculados são até 796 cm^{-1} . Isto é explicado pelo fato do KNbW_2O_9 possuir uma estrutura mais "próxima" da estrutura dos compostos aqui estudados, sendo tais modos fruto das vacâncias do tungstênio, ou seja, defeitos na rede cristalina, Fig. 32.

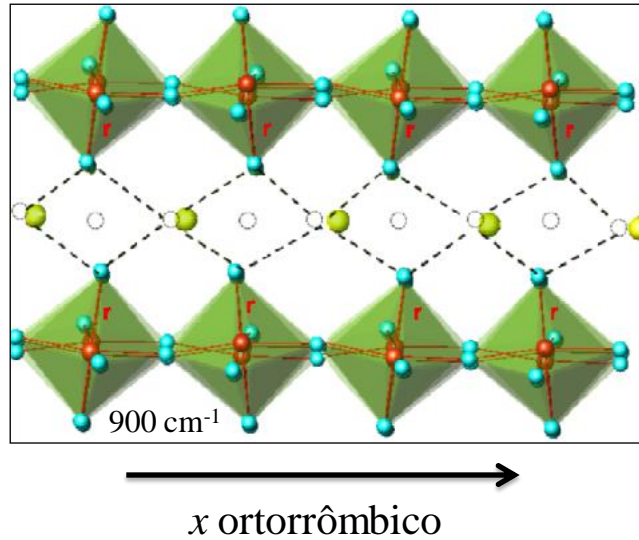


Figura 32. Representação dos modos vibrações em torno de 900 cm^{-1} para o KNbW_2O_9 . [12]

Os modos de vacâncias são fruto do desbalanceamento de carga do tungstênio que induz a formação de vacâncias na estrutura. Estas vacâncias não são aleatórias; Maczka e seus colaboradores [1] 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–. Nos cristais aqui estudados, $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, esta banda também está presente, e na transição sofrida pelo material $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ devido ao efeito da pressão hidrostática, em torno de 4 GPa, aparece um outro modo em torno de 950 cm^{-1} , como visto na Fig. 6 [11]. 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 aleatórias, como sugerido por Maczka e seus colaboradores [4]. Isto porque vacâncias aleatórias estariam associadas à maior desordem do sistema e, conseqüentemente, ao alargamento das bandas Raman.

Estas vacâncias acabam se formando em camadas no plano xy_{ort} . Na Fig. 32 é apresentada a célula unitária do KNbW_2O_9 no plano xz , com duas camadas adjacentes separadas por um espaço criado pelas vacâncias ordenadas do tungstênio. Podemos perceber que o surgimento dessas camadas provoca a diminuição do tamanho das ligações dos oxigênios equatoriais, r , devido às vacâncias. Tais vacâncias são responsáveis pelos modos em torno de 900 cm^{-1} a 970 cm^{-1} , que são fruto dos estiramentos antissimétricos e simétrico dos oxigênios apicais, respectivamente.

Uma descrição mais detalhada para os modos calculados e suas representações para o estudo e análise dos compostos aqui estudados é encontrada nos trabalhos de Coelho [10] e Silva [12].

4.2 EFEITOS DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA SOBRE OS COMPOSTOS $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ E $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$

Os cristais de $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ foram anteriormente estudados através de espectroscopia Raman a altas pressões hidrostáticas e a baixas temperaturas [10,11,12,13,14]. Nos estudos a altas pressões hidrostáticas as transições foram claras e as causas e os efeitos dessas transições foram bem identificados. Porém, nos experimentos a baixas temperaturas não se tem o mesmo sucesso, pois apesar dos resultados apresentados e explicações dadas por Silva e seus colaboradores [14] sobre as transições de fase sofridas pelos compostos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, não se tem uma clara evidência se o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ aumenta ou diminui sua simetria, uma vez que, tais transições são do tipo deslocamento. Portanto, com o objetivo de fazer um estudo mais amplo do polimorfismo dos compostos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ assim como da sua dinâmica de transformações de fase, realizou-se experimentos de infravermelho a baixas temperaturas nestes materiais. Por isso, a partir deste ponto passaremos a descrever os resultados observados e interpretar os mesmos baseados nos cálculos de dinâmica de rede para os experimentos com variação da temperatura.

A Fig. 33 mostra a evolução dos espectros de IR do composto $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ na região do MIR, 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , para temperaturas no intervalo entre 473 K e 73 K.

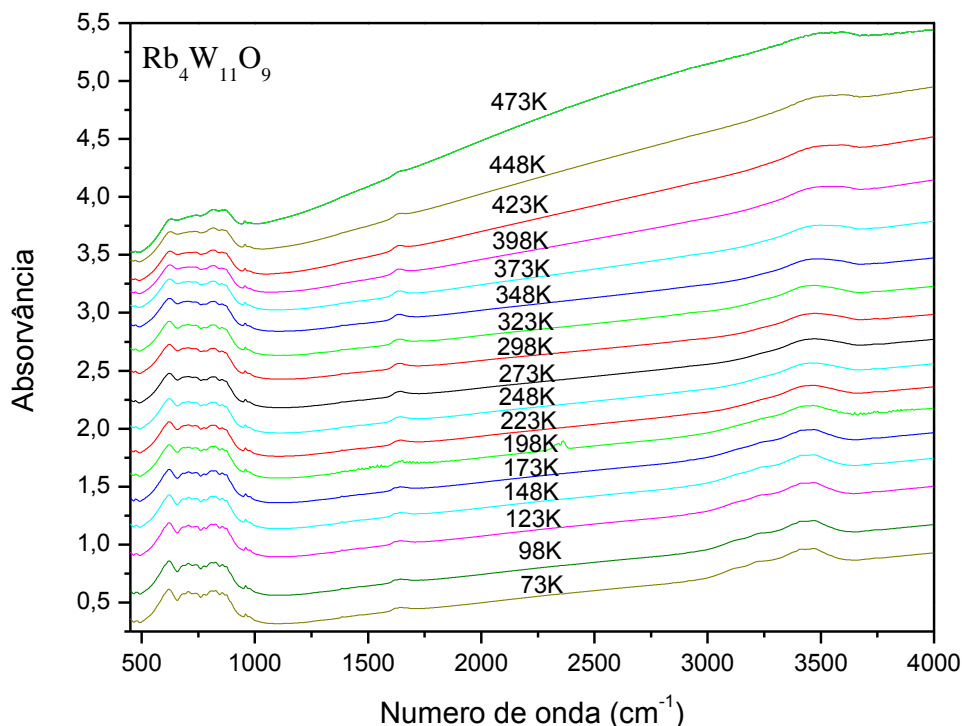


Figura 33. Espectros IR não polarizados na região do MIR, 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , do material $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes temperaturas.

Sabemos que o composto $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ passa por duas transições de fase estruturais, a primeira, em torno de 200 K, e a segunda, em torno de 100 K [14], no entanto, as modificações observadas na Fig. 33 são muito sutis. Por isso, baseado na mesma não podemos afirmar que o material passe por qualquer transição de fase estrutural. Na Fig. 34 temos um detalhamento do MIR no intervalo entre 500 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , que são os modos tipo dobramento, movimento radial e tangencial da cavidade hexagonal e estiramentos simétricos e antissimétricos dos oxigênios apicais. Enquanto os modos ativos no Raman neste intervalo, 500 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , são sensíveis às transições de fase a baixas temperaturas desse composto quando analisado por espectroscopia Raman [14], o mesmo não acontece com os modos que podem aparecer no espectro de infravermelho.

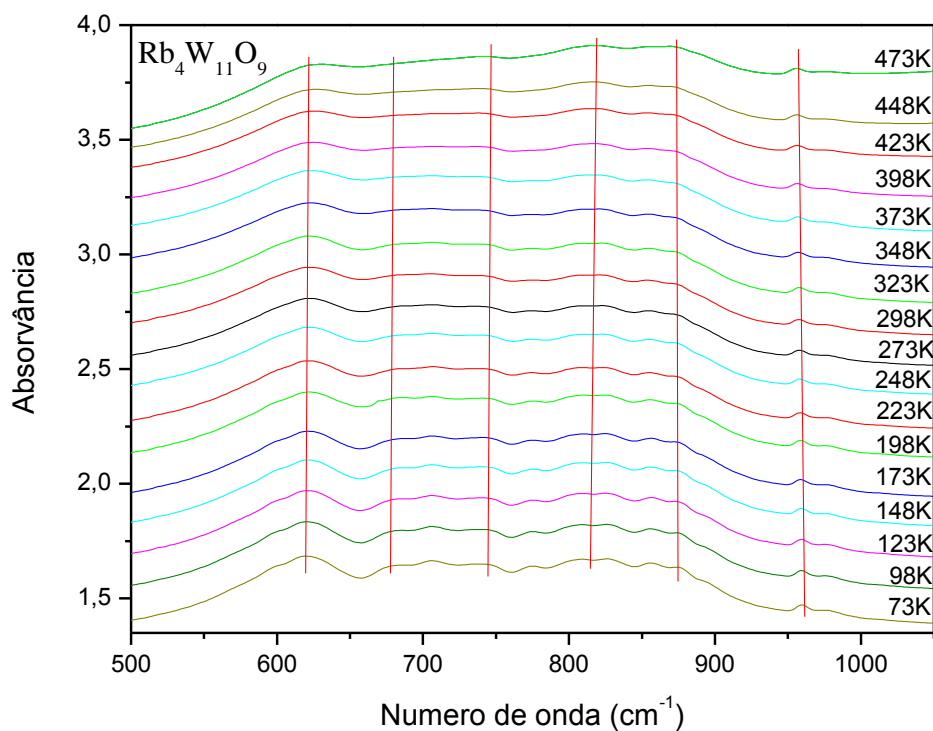


Figura 34. Espectros IR não polarizados na região do MIR, 500 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} , do material $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes temperaturas.

Nas Figuras 35 e 36 mostramos a evolução dos espectros de infravermelho do composto $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ na região do FIR, 0 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , para temperaturas no intervalo entre 298 K e 80 K. Medidas de infravermelho distante foram feitas porque, apesar de não ter sido possível se observar mudanças na região dos modos internos, MIR, existe a possibilidade de observarmos modificações relacionadas aos modos da rede.

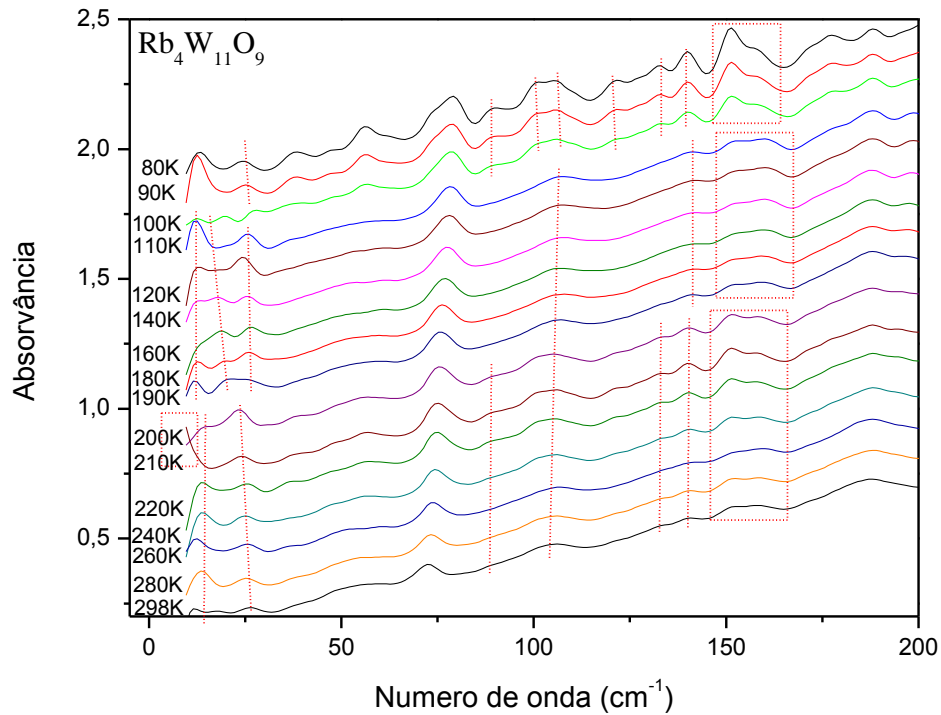


Figura 35. Espectros IR não polarizados na região do FIR, 0 cm^{-1} a 200 cm^{-1} , do material $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes temperaturas.

Na Figura 35 temos no intervalo entre 30 cm^{-1} a 85 cm^{-1} os modos devido às translações do potássio ao longo dos eixos c e $a+b$; que no caso do material $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ corresponderia às translações do Rb, entre 60 cm^{-1} a 140 cm^{-1} os modos devidos às translações radiais do tungstênio em volta da cavidade hexagonal e no intervalo entre 150 cm^{-1} a 200 cm^{-1} os modos devidos às vibrações do tungstênio ao longo do eixo c e no plano ab [10,12].

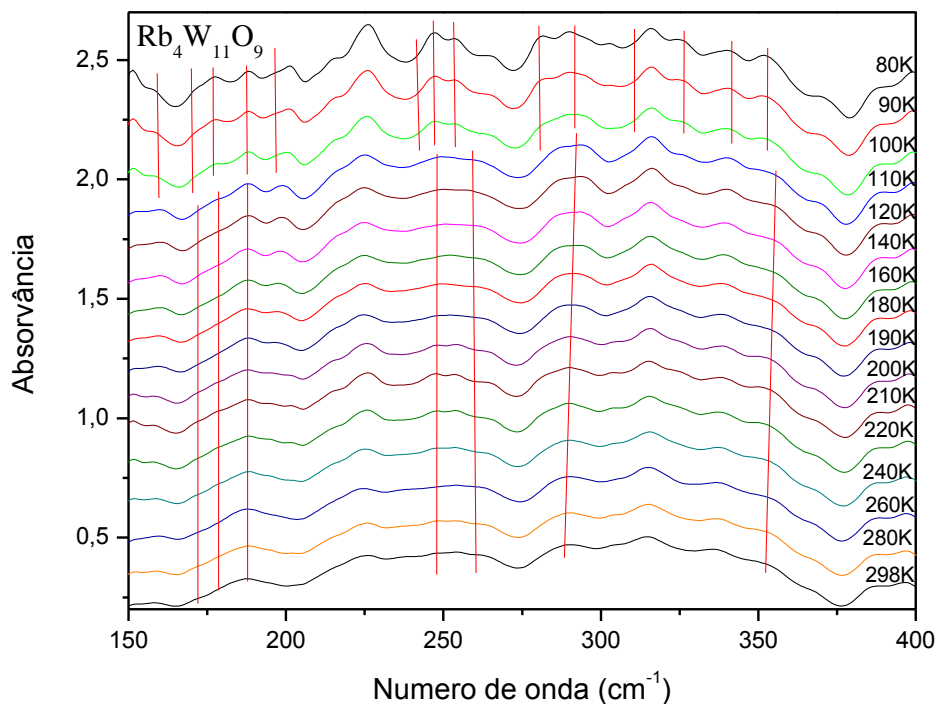


Figura 36. Espectros IR não polarizados na região do FIR, 100 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , do material $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes temperaturas.

Na Figura 36 temos no intervalo entre 150 cm^{-1} a 350 cm^{-1} os modos devido às librações das unidades octaédrica e no intervalo entre 350 cm^{-1} a 400 cm^{-1} os modos devidos aos dobramentos e aos movimentos radiais das cavidades hexagonais [10,12]. Nas modificações sofridas por um material quando submetido a condições extremas, os modos no intervalo 30 cm^{-1} a 400 cm^{-1} são os modos que mais se alteram em uma transição de fase, por isso, mostramos os seus detalhes.

Ao analisar as Figuras 35 e 36 podemos observar várias modificações em torno de 200 K e 100 K para o composto $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, tais modificações indicam a ocorrência de duas transições de fase, com o desaparecimento e surgimento de modos. Essas transições de fase também foram observadas por Silva e seus colaboradores [14] através da espectroscopia Raman do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. Desta forma, podemos afirmar que os modos vibracionais que sofrem alterações durante as transições de fase do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ são ativos no Raman e no IR.

Na Figura 8 já havíamos mostrado os espectros Raman do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ onde observamos que nas regiões de baixo número de onda, as modificações sofridas por este composto nas duas transições de fase são bastante similares. Os mecanismos destas transições podem estar relacionados, as transições são abruptas, característico de transições de primeira ordem. No caso das transições observadas a baixas temperaturas através de infravermelho a similaridade nas transições também é observada. Além disso, essas transições também são abruptas como aquelas observadas sob altas pressões e baixas temperaturas analisadas através de espectroscopia Raman.

Os espectros infravermelhos do composto $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ só foram medidos na região do FIR, 0 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , uma vez que, a transição de fase a baixas temperaturas é bastante sensível no caso do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e só foi observada no FIR, tomamos o mesmo caminho para o composto $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, uma vez que, para este composto as transições a baixas temperaturas são ainda mais sensíveis [14]. Os espectros infravermelhos do composto $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ foram tirados no intervalo entre 298 K a 80 K. Os mesmos são apresentados nas Figuras 37 e 38.

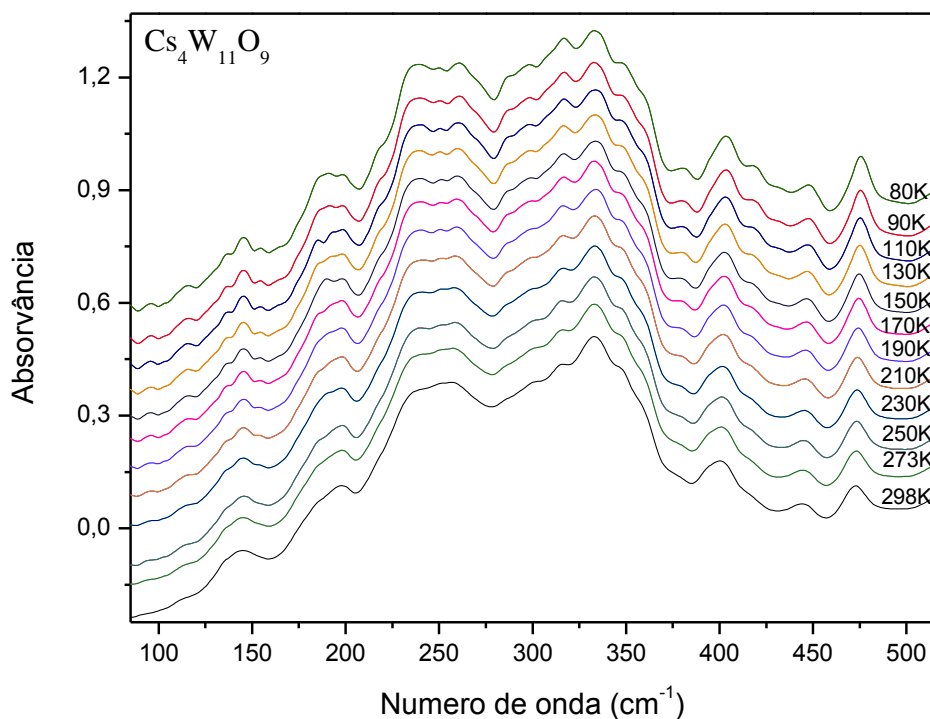


Figura 37. Espectros IR não polarizados na região do FIR, 100 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes temperaturas.

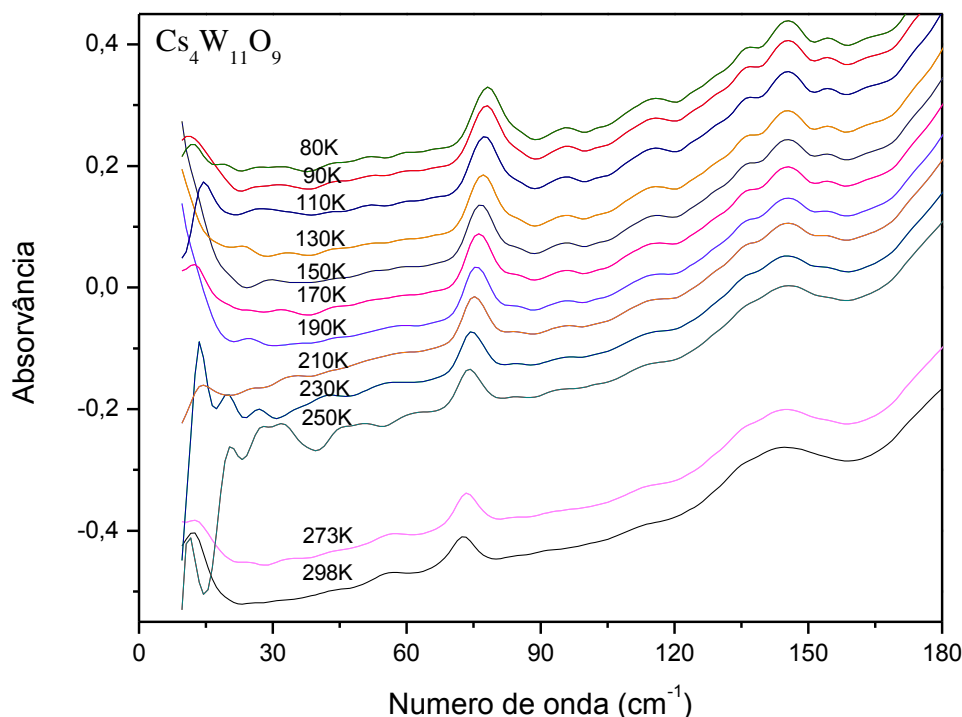


Figura 38. Espectros IR não polarizados na região do FIR, 15 cm^{-1} a 180 cm^{-1} , do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tomados a diferentes temperaturas.

Nas Figuras 37 e 38 temos os mesmos modos apresentados nas figuras 35 e 36, exceto pelo fato de no intervalo entre 30 cm^{-1} a 85 cm^{-1} os modos devido às translações do potássio ao longo dos eixos c e $a+b$; no caso do material $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ corresponderia às translações do Cs [10,12].

Uma vez que, as modificações observadas nestas figuras são muito sutis não podemos afirmar, a partir da análise do espectro infravermelho, que o material passe por qualquer transição de fase estrutural. Nota-se, entretanto, que o composto $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ passa por duas transições de fase estruturais, a primeira, em torno de 165 K, e a segunda, em torno de 110 K [14], conforme análise anterior realizada por espectroscopia Raman.

Uma das justificativas para a não observação das transições observadas por Silva [14] é que os modos que indicam as transições nos experimentos de espalhamento Raman devam ser IR inativos. No entanto, os espectros IR dos dois compostos devem ser estudados com

uma maior riqueza de detalhes, pois a falta de um modelo de ajuste dos espectros IR [29] nos limita no sentido da obtenção de melhores interpretações dos resultados.

Outro ponto extremamente relevante é que para os números de onda, abaixo de 100 cm^{-1} , a distorção da rede provocada pela substituição do Rb pelo Cs faz com que a amplitude dessas frequências se torne tão pequena que fica impossível à visualização dessas transições nesses pontos, pois é sabido que quando o tamanho dos raios dos íons de metais alcalinos aumentam os parâmetros a e c aumentam e conseqüentemente a razão c/a aumenta, ver os destaques na Tabela 1 abaixo [1].

Tabela 1. Parâmetros da célula unitária calculados para diferentes bronzes $\text{AB}_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ [1].

Composição	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	c/a
$\text{K}_{0,26}\text{WO}_3^a$	7,373	7,53	1,021
$\text{KCr}_{1/3}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$	7,302	7,537	1,032
$\text{KZr}_{1/2}\text{W}_{5/2}\text{O}_9$	7,323	7,638	1,043
KTaW_2O_9	7,307	7,665	1,049
KNbW_2O_9	7,295	7,746	1,062
$\text{Rb}_{0,29}\text{WO}_3^a$	7,38	7,56	1,024
$\text{RbCr}_{1/3}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$	7,293	7,538	1,034
$\text{RbZr}_{1/2}\text{W}_{5/2}\text{O}_9$	7,366	7,680	1,043
RbTaW_2O_9	7,328	7,710	1,052
RbNbW_2O_9	7,310	7,781	1,064
$\text{Cs}_{0,29}\text{WO}_3^a$	7,412	7,600	1,025
$\text{CsCr}_{1/3}\text{W}_{8/3}\text{O}_9$	7,342	7,637	1,040
$\text{CsZr}_{1/2}\text{W}_{5/2}\text{O}_9$	7,404	7,752	1,047
CsTaW_2O_9	7,367	7,786	1,057
CsNbW_2O_9	7,351	7,864	1,070

Aumentando-se a razão c/a a compreensão dos anéis hexagonais aumenta e assim as translações do Cs ao longo dos eixos c e $a+b$, 30 cm^{-1} a 85 cm^{-1} , Figura 28, e as librações das unidades octaedrais, 150 cm^{-1} a 350 cm^{-1} , Figura 29, sofrem restrições e conseqüentemente uma diminuição em suas amplitudes de vibração, Fig. 39. E por essa razão as transições de fase que são observadas facilmente no caso $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ quando estudadas através de espectroscopia Raman e infravermelha não são observadas no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ quando estudadas através de espectroscopia infravermelha e no caso espectroscopia Raman são observadas, porém não são tão claras quando comparadas ao $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, ver [14].

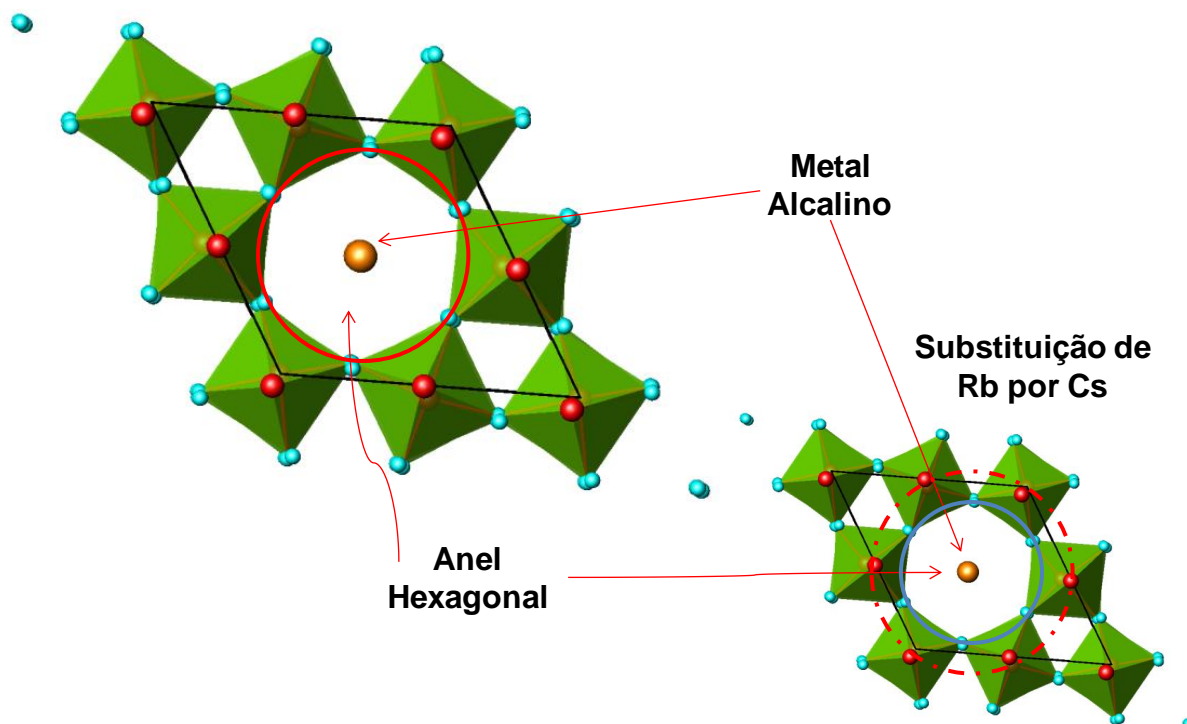


Figura 39. Representação esquemática da compreensão dos anéis hexagonais do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ visto do eixo c .

4.3 LUMINESCÊNCIA DOS COMPOSTOS $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Nd}^{3+}$ E $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Eu}^{3+}$

Macalik e colaboradores [2] doparam o KNbW_2O_9 com o íon opticamente ativo Eu^{3+} para analisar as propriedades de fotoluminescência desse composto dopado. Coelho [10] também realizou medidas de fotoluminescência no $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Nd}^{3+}$ para verificação das propriedades de luminescência do material. Nestas medidas observou três grupos de picos que estão associados a três transições eletrônicas do Nd^{3+} , resultado esse apresentado no Cap. 2, Fig. 5. Estes picos estão relacionados às 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. 14, desta TESE.

Macalik e seus colaboradores [2] e Coelho [10] concluíram através do experimento de fotoluminescência que os íons de Eu^{3+} no KNbW_2O_9 e Nd^{3+} no $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ ocupam um sítio de baixa simetria. Ao se observar as linhas espectrais das transições eletrônicas percebe-se

que as mesmas sofrem influência do campo dos ligantes e este efeito é uma forte evidência da baixa simetria do sítio ocupado pelo Nd^{3+} no $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ [10].

Outro ponto, que merece comentário diz respeito aos sítios ocupados pelo Nd^{3+} . Macalik e seus colaboradores [2], baseados na grande diferença de raio iônico entre os íons de W^{6+} (0,6Å) e Eu^{3+} (0,98Å), concluíram que os íons de Eu^{3+} localizam-se nos túneis hexagonais da estrutura do KNbW_2O_9 . Tal conclusão é facilmente estendida ao $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Eu}^{3+}$, uma vez que, tanto os cálculos de dinâmica de rede como todos resultados apresentados nesta TESE levam a concluir a similaridade entre as estruturas destes compostos. Coelho [10] também, ao comparar a diferença de raio iônico entre os íons de W^{6+} (0,6Å), Nd^{3+} (0,99Å) e Eu^{3+} (0,98Å) também sugeriu 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 do Nd^{3+} .

Nas medidas de fotoluminescência realizadas no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Eu}^{3+}$, além da presença das bandas satélites, observadas por Coelho [10] no $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Nd}^{3+}$, temos a presença da transição eletrônica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e o fato de que a estrutura do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ ser, muito provavelmente [5], ortorrômbica, a simetria no sítio local do Eu^{3+} seja C_{2v} [40,41]. Tal conclusão pode ser extrapolada para o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ em relação ao íon Nd^{3+} devido a similaridade entre as estruturas e os dopantes.

Nas medidas realizadas com o $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Eu}^{3+}$ observaram-se quatro transições eletrônicas do Eu^{3+} , $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (≈ 540 nm); $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (≈ 560 nm); $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (≈ 590 nm); $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (≈ 650 nm), Fig. 40. Tais transições também foram observadas em outros trabalhos [2,22,40,41]. Na Figura 41 apresentamos espectros de fotoluminescência do íon de Eu^{3+} em vidros de fluorfosfato, com a seguinte composição **ZnF₂ - PbO - TeO₂:Eu³⁺**, Fig. 41a, e de germanato contendo nanopartículas de prata, com a seguinte composição **GeO₂ = 40,28%, PbO = 59,72%, Eu₂O₃ = 0,5% e AgNO₃ = 3,0%**, Fig. 41b.

Analisando as figuras 40 e 41 percebemos a maior influência do campo cristalino do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_5$ sobre as transições do Eu^{3+} quando comparado à influência do "campo cristalino" dos vidros de fluorfosfato e germanato. Na Fig. 40 observamos várias bandas satélites e algumas dessas bandas satélites possuindo uma intensidade relativamente alta em comparação à intensidade das transições eletrônicas observadas no presente trabalho. Este resultado é diferente ao encontrado por Coelho [10] para o Nd^{3+} no $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, uma vez que as bandas satélites existem, no entanto, suas intensidades são baixas em relação à intensidade das transições observadas.

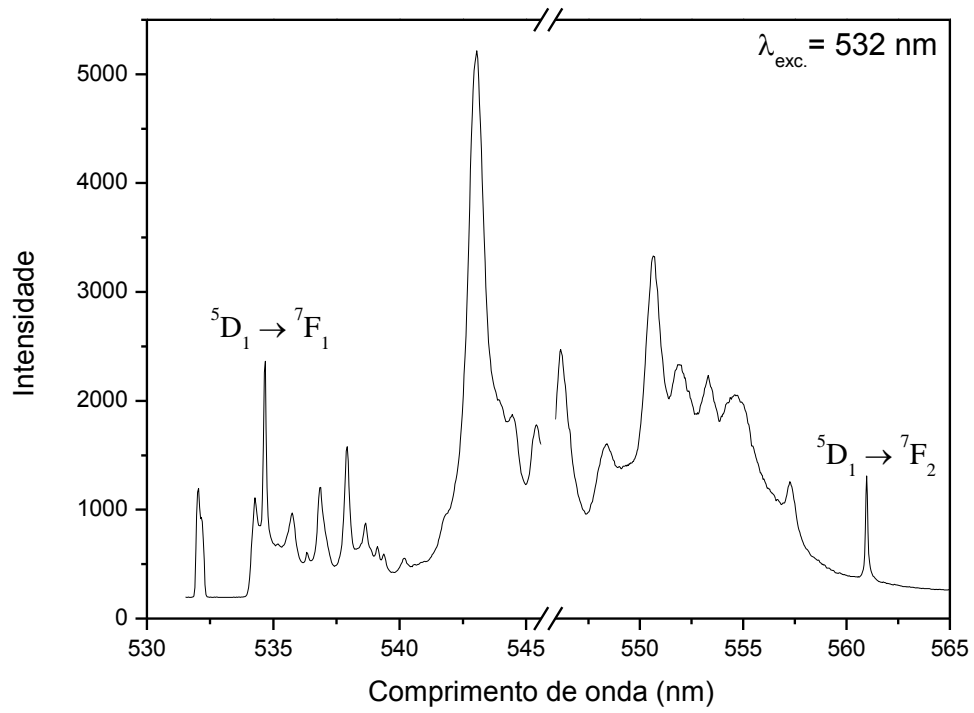


Figura 40. Espectro de emissão do Eu^{3+} à temperatura ambiente no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$.

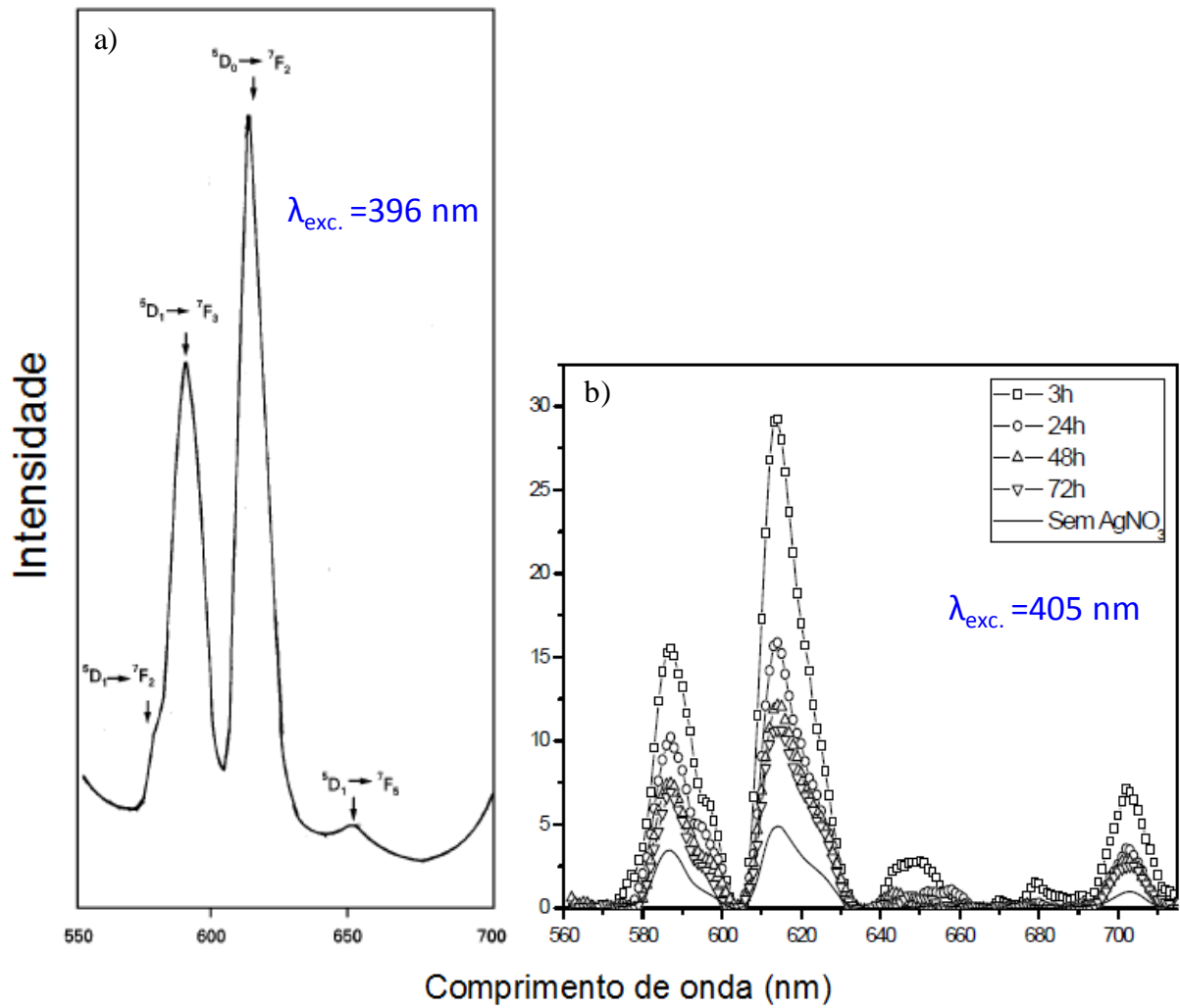


Figura 41. Espectro de emissão luminescente do Eu^{3+} à temperatura ambiente em vidros. a) $\text{ZnF}_2 - \text{PbO} - \text{TeO}_2:\text{Eu}^{3+}$; [41] b) $\text{GeO}_2 = 40,28\%$, $\text{PbO} = 59,72\%$, $\text{Eu}_2\text{O}_3 = 0,5\%$ e $\text{AgNO}_3 = 3,0\%$. [22]

Este resultado indica que o campo cristalino do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ é maior do que o campo cristalino do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, pois como mostrado na Figura 39 à substituição do Rb por Cs aumenta a compressão dos anéis hexagonais e por consequência aumenta o campo cristalino local nos anéis hexagonais. Tal fato corrobora ainda a conclusão de que os íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} ocupam os anéis hexagonais dos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ respectivamente, uma vez que, esta compressão exerce certa influencia sobre transições eletrônicas desses dois íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} .

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos os compostos $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ através de espectroscopia infravermelha. Com o objetivo de analisar as propriedades estruturais e vibracionais destes sistemas submetemos o composto $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ a variações de temperatura no intervalo entre 298 K a 80 K e o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ no intervalo entre 473 K a 73 K. As principais técnicas utilizadas neste estudo foram espectroscopia infravermelha e espectroscopia de fotoluminescência. Experimentos Raman e cálculos de dinâmica de rede que foram realizados em trabalhos anteriores serviram de base e referencial para as análises das medidas de infravermelho realizadas neste trabalho. Baseado nos capítulos anteriores conseguiu-se concluir que os espectros infravermelhos assim, como os espectros Raman desses dois materiais são bastante similares resultado esse esperado, uma vez que, os dois materiais pertencem à mesma família de hexatungstos. Os cálculos de dinâmica de rede no KNbW_2O_9 foram bastante eficazes na discussão dos modos Raman e infravermelho do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, assim como os cálculos de dinâmica de rede no $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ para uma análise dos modos do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. Esses cálculos de dinâmica de rede nos tungstos KNbW_2O_9 e $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ mostraram o quanto os materiais hexatungstos possuem uma estrutura similar e foram de extrema importância na análise dos resultados, pois através destes resultados podemos perceber e apresentar a compreensão dos anéis hexagonais e por consequência entender os resultados das medidas de infravermelho e fotoluminescência.

O sistema $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ apresenta dois conjuntos de modificações no seu espectro infravermelho um em torno de 100 K e outro em torno de 210 K. Estas modificações são atribuídas às transições de fase estruturais sofridas pelo sistema durante o resfriamento. Essas transições de fase indicam que a simetria desse material diminuiu, uma vez que, há aparecimento de picos.

O sistema $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ não apresenta nenhum dos dois conjuntos de modificações, sofridas pelo sistema $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. Pois, a distorção da rede provocada pela substituição do Rb

pelo Cs faz com que os números de onda, abaixo de 100 cm^{-1} , tenham as amplitudes de suas frequências tão pequenas que fica impossível à visualização dessas transições através destes modos, pois quando o tamanho dos raios dos íons de metais alcalinos aumentam os parâmetros a e c aumentam e conseqüentemente a razão c/a aumenta. Aumentando-se a razão c/a a compreensão dos anéis hexagonais aumenta e assim as translações do Cs ao longo dos eixos c e $a+b$, 30 cm^{-1} a 85 cm^{-1} , e as librações das unidades octaedrais, 150 cm^{-1} a 350 cm^{-1} , sofrem restrições e conseqüentemente uma diminuição em suas amplitudes de vibração. E por essa razão as transições de fase que são observadas facilmente no caso $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ quando estudadas através de espectroscopia Raman e infravermelha não são observadas no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ quando estudadas através de espectroscopia infravermelha e no caso espectroscopia Raman são observadas, porém não são tão claras quando comparadas ao $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. Além disso, no caso do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ as transições são mais claramente observadas quando estudadas por e espectroscopia infravermelha em relação á espectroscopia Raman, uma vez que, quando estudadas por espectroscopia Raman essas mudanças são percebidas por deslocamento de bandas e já por espectroscopia infravermelha há surgimento e desaparecimento de bandas.

Quando o $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ é dopado com o Nd^{3+} , esses íons se alojam nos seus anéis hexagonais e pela similaridade entre as estruturas dos compostos $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ podemos supor que os íons do dopante Eu^{3+} também se localizam nos túneis hexagonais do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. E tal suposição é corroborada com a influência do campo cristalino local nos anéis hexagonais sobre esses dopantes e suas transições eletrônicas, fruto da compreensão dos anéis hexagonais quando substituimos Rb por Cs.

Nas medidas de fotoluminescência realizadas no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Eu}^{3+}$, além da presença das bandas satélites observadas no caso do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Nd}^{3+}$, temos a presença da transição eletrônica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e o fato de que a estrutura do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ seja, muito provavelmente, ortorrômbica indicam que a simetria no sítio local do Eu^{3+} seja a C_{2v} . Tal conclusão pode ser facilmente estendida para o caso do Nd^{3+} no $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$.

Nas medidas de fotoluminescência do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Eu}^{3+}$ além da transição eletrônica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ observamos outras quatro transições eletrônicas do Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($\approx 540 \text{ nm}$); ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\approx 560 \text{ nm}$); ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ($\approx 590 \text{ nm}$); ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ($\approx 650 \text{ nm}$).

No caso da fotoluminescência do Nd^{3+} no $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ observamos bandas satélites, fruto do efeito do campo cristalino do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ sobre as transições eletrônicas do Nd^{3+} . No entanto, as intensidades dessas bandas satélites são baixas em relação à intensidade

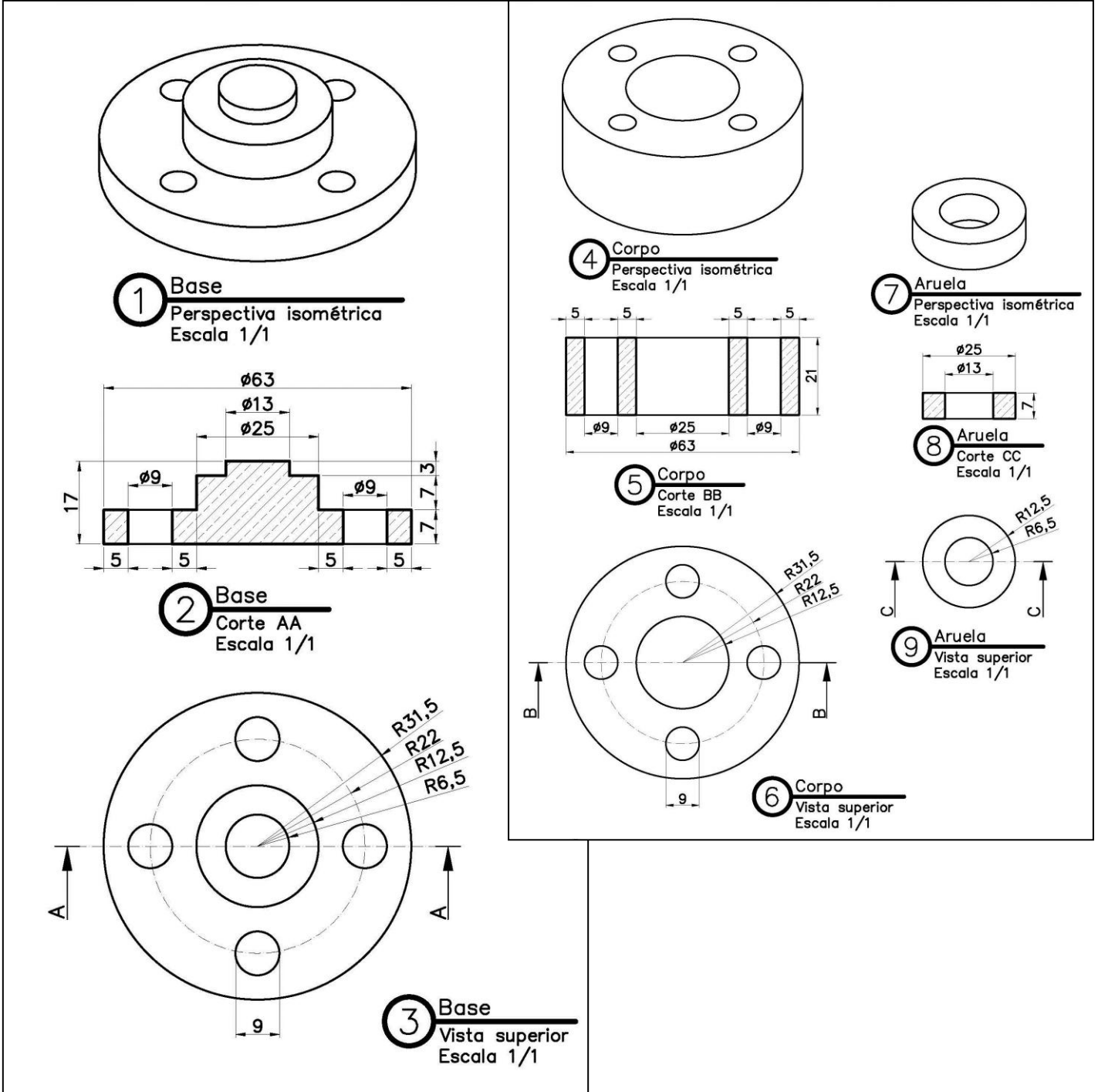
das bandas satélites observadas nas transições eletrônicas do Eu^{3+} no $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. Ou seja, o campo cristalino do $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ é maior do que o campo cristalino do $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, consequência direta da compressão dos anéis hexagonais influenciada pela substituição do Rb por Cs.

Como perspectivas de trabalhos futuros, temos a realização de medidas de difração de raios-X, a definição das estruturas dos sistemas $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, e a realização de medidas de infravermelho a temperaturas abaixo de 80 K nos sistemas $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$.

APÊNDICE A – Principais contribuições científicas

1. K. Pereira da Silva, **J. Santos Coelho**, M. Maczka, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, and J. Hanuza. Temperature-dependent Raman scattering study on $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems. *Journal of Solid State Chemistry*. 199, 7-14 (2013).
2. Raman e IR do Tungstênio Bronze $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ dopado com Nd^{3+} submetido a baixas temperaturas. XXX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste realizado em Salvador-BA, 2012. Apresentação Oral.
3. A submeter: **J. Santos Coelho**, K. Pereira da Silva, M. Maczka, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, and J. Hanuza. **IR e Fotoluminescência dos Tungstênios Bronzes $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Nd}^{3+}$ e $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}:\text{Eu}^{3+}$ submetidos a baixas temperaturas.**

ANEXO A – Pastilhador de alta temperatura





This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jssc

Temperature-dependent Raman scattering study on $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems

K. Pereira da Silva^a, J. Santos Coelho^a, M. Maczka^b, W. Paraguassu^{c,*}, P.T.C. Freire^a, J. Mendes Filho^a, J. Hanuza^b

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

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

^c Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, P.O. Box 479, Belém, PA 66075-110, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 June 2012

Received in revised form

8 September 2012

Accepted 11 September 2012

Available online 16 November 2012

Keywords:

Raman scattering

Phase transitions

High temperature

Ferroelectric

Vibrational properties

ABSTRACT

In this work we report results of Raman scattering study on $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ in the 30–295 K temperature range. Changes in the Raman spectra indicated presence of two structural phase transformations in the $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ ($\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$) system taking place at 110 K (100 K) and 165 K (210 K). These transformations lead to symmetry increase on cooling. Temperature dependence of Raman linewidths indicated larger contribution of an orientational mechanism in $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ than in the $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ system. No soft-like mode was observed that could point to a displacive type behavior at the phase transitions. Additional Raman scattering measurements were performed on the $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ system in the 300–820 K range. No temperature-induced phase transitions were observed for this system above room temperature.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

$A_x\text{WO}_3$ (A =alkali metal ions) are well known superconductor systems [1]. If some of the W^{6+} cations are replaced by cations with lower valence state such as Nb^{5+} , Ta^{5+} , Zr^{4+} or Cr^{3+} , the metallic conductivity can be removed [2–5]. It was reported that some of such Valence Balanced Hexagonal Bronzes (VBHB) with general formula $AB_x\text{W}_{3-x}\text{O}_9$ (A =Cs, K, Rb, Cs, Tl; B =Nb, Ta, Zr etc.) may crystallize in polar space groups. For instance, KNbW_2O_9 , KTaW_2O_9 and RbNbW_2O_9 were shown to crystallize in the polar $Cmm2$ structure [2,6,7]. It is also worth to add that these compounds as well as almost all other VBHB compounds showed pronounced dielectric anomalies and disappearance of second harmonic generation at high temperature, pointing to presence of phase transitions into nonpolar structures [3,5,8]. Literature data also showed that the orthorhombic distortion decreases when Nb is replaced by Ta but type of alkali metal cation has weak effect on this distortion [3,5,9].

VBHB can also be formed in the $A_2\text{O}-\text{WO}_3$ system [2,10–13]. In this case the charge imbalance induced by alkali metal cation A^+ is compensated by creation of ordered oxygen vacancies within the ac hexagonal plane and/or tungsten vacancies [2,10–13]. Properties of such compounds are still not well studied

but it was shown, for instance, that $\text{K}_{0.33}\text{W}_{0.944}\text{O}_3$ can become one of the potential candidates for use in field emission electron sources and displays [13]. For $A:W$ ratio near 1:3, VBHB crystallize in the hexatungstate structure [10]. $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ belong to this class of compounds. Few X-ray diffraction data are available in the literature for these systems [3,14]. To the best of our knowledge, the $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ crystalline structures were not reported in the literature. One reason for that is the presence of domains and pronounced cleavage of the crystals that make the structure refinement very difficult. X-Ray diffraction results suggest that $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ are orthorhombic with the x axis perpendicular to the layers [6]. Additionally, pseudo-hexagonal c/a ratios as well as Raman spectra are similar for $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and KNbW_2O_9 systems (~ 1.5) [6,7]. These results strongly suggest that these systems present closely related structures, being close to K_xWO_3 prototype hexagonal structure. A number of orthorhombic space groups have been proposed for the tungsten bronze type systems, namely $Pbn2_1$ and $Pbc2_1$ for $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $Pcca$, $Pcna$ or $Pcma$ for $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ [2,11]. This is important to add that substitution of Cs^+ for Rb^+ leads not only to change in the space group symmetry but also doubling of the unit cell, i.e. Solovdovnikov et al. suggested that the unit cells of $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ contain 4 and 8 formula units, respectively [11].

$A_x\text{WO}_3$ hexagonal bronzes present essentially metallic conductivity while VBHB and hexatungstates are dielectrics. Due to creation of ordered oxygen vacancies, $[\text{WO}_3]_\infty$ layers are formed and the hexatungstate crystals show pronounced cleavage, i.e.

* Corresponding author.

E-mail addresses: wparaguassu@pq.cnpq.br, wparagua@gmail.com (W. Paraguassu).

they can be regarded as layered. These materials undergo a number of phase transitions and display ferroelectric or antiferroelectric properties associated with reversible dipole orientations arising from displacements of tungsten atoms from the center of the WO_6 octahedral units. This displacement is attributed to a second order Jahn–Teller effect [2]. Furthermore, some members of the VBHB family exhibit second harmonic generation [3,15,8].

We report in the present work results of temperature-dependent Raman scattering experiments on $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ hexatungstates in the 30–295 K range. Additional high temperature measurements are shown for $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$. These materials exhibit most likely two temperature-induced phase transitions at low temperatures. We will also discuss damping effect and contribution of orientational mechanism to this effect in $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems.

2. Experimental

Synthesis of $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ crystals was described elsewhere [6]. The admixture of about 10% of bismuth oxide leads to enhancement of the crystal growth. However, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis showed that Bi is not incorporated in the structure and the composition is that of hexatungstate.

The temperature-dependent Raman spectra were obtained with a Jobin-Yvon T64000 spectrometer operating in the double-subtractive mode, equipped with an N2-cooled charge coupled device (CCD) detection system. The 514.5 nm line of an argon ion laser was used as the excitation. An Olympus microscope lens with a focal distance $f=20.5$ mm and numeric aperture $NA=0.35$ was used to focus the laser beam on the sample surface. The spectrometer slits were set for a resolution of 2 cm^{-1} . After the spectra had been collected, the Raman modes were determined by curve fitting using FitYK software from Marcin Wojdyr. We have performed the fitting by using Lorentzian multiple-peak decomposition.

The low-temperature Raman studies were performed using a cryostat cell (THMS 600) with a temperature control of about 0.1 K. The high-temperature measurements were carried out using a homemade heating furnace. The temperature was monitored by a thermocouple attached to the metal sample holder and controlled by the temperature controller within ~ 0.5 K.

3. Results and discussion

3.1. Before the first phase transition

As mentioned before, the crystal structures of $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems have not been solved yet. However, the X-ray diffraction and Raman scattering studies showed that these compounds crystallize in the orthorhombic structures, closely related to the structure of KNbW_2O_9 (KNW) [6,7,16]. It is important to mention that the orthorhombic distortion is small and the structure is pseudo-hexagonal. The orthorhombic axes y_{ort} , z_{ort} and x_{ort} correspond to the hexagonal axes x_{hex} , y_{hex} and z_{hex} , respectively.

The structure of VBHB consists of vertex-linked WO_6 octahedra with large A^+ cations in the hexagonal channels oriented along x_{ort} direction [3]. As an example we show in Fig. 1 the orthorhombic unit cell of the KNbW_2O_9 (KNW) system.

In our previous work, we have performed lattice dynamics calculations for the $Cmm2$ orthorhombic phase of KNbW_2O_9 (KNW) prototype [7]. For this phase containing 39 atoms in the

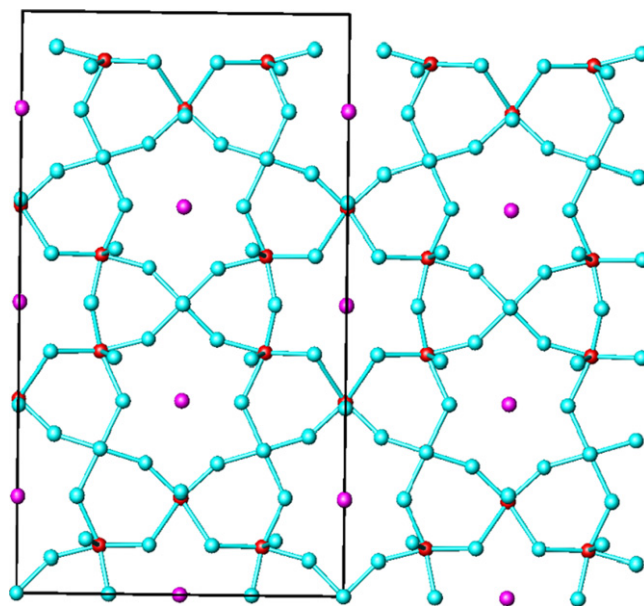


Fig. 1. $Cmm2$ orthorhombic KNbW_2O_9 (KNW) prototype. View in the $z_{ort}y_{ort}$ plane.

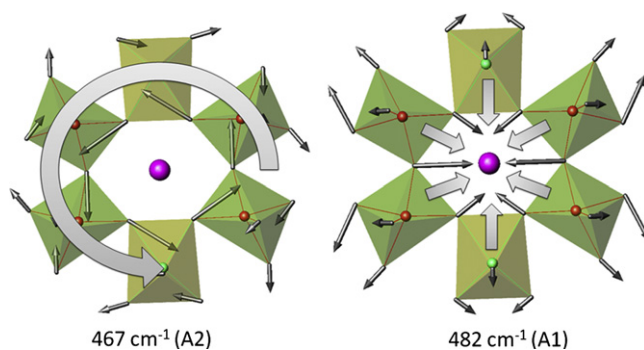


Fig. 2. Examples of calculated tubular like vibrational modes of the KNbW_2O_9 system [7].

unit cell, 114 optical modes are expected, which are distributed among $30A_1+24A_2+31B_1+29B_2$ irreducible representations of $mm2$ (C_{2v}) point group.

According to our LD modeling, the modes in the $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ range are related to apical oxygen vibrations along the x_{ort} axis. The modes in the $550\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ range can be assigned to stretching modes of equatorial oxygen atoms. The modes in the $480\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ range are bending modes. These modes present strong components of tubular like modes, specifically tangential and radial modes observed in the hexagonal structure (see Fig. 2) [16]. They present strong components of oxygen motions radial and tangential to the hexagonal cavities, and involve motions of apical atoms in the $z_{ort}y_{ort}$ plane. Octahedral librations were calculated in the $350\text{--}180\text{ cm}^{-1}$ range and the W translations at around 100 and 60 cm^{-1} . High amplitude alkali ion translations were calculated at 75 and 30 cm^{-1} .

We have shown in our previous work that the strong bands observed in the $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ interval cannot be attributed to stretching of the apical oxygen atoms, for which strong oxygen motions are expected along the x_{ort} [7]. We believe that these high wavenumber extra bands result from W vacancies formed because of charge compensation mechanism. The presence of the W vacancies leads to formation of short $\text{W}=\text{O}$ terminal bonds oriented perpendicular to the cleavage planes, i.e. along the z_{ort} axis, and these bonds give rise to the bands observed above

900 cm^{-1} . In KNbW_2O_9 these bands are weak due to low concentration of vacancies.

Temperature-dependent Raman spectra of $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ are presented in Fig. 3 for different values of temperature ranging from 295 to 30 K.

In order to make a deeper analysis of Raman bands behavior on cooling, we have analyzed the Raman wavenumber variation with temperature (ω vs. T). The ω values were obtained from Lorentzian decomposition of the Raman spectra. It is well established that ω vs. T dependences are quite sensitive to structural transformations in crystalline systems. In a first approximation (small temperature interval) this relation can

be fitted to the equation

$$\omega_n = \omega_{0,n} + a_n T, \quad (1)$$

where n indices are labels for observed modes, $\omega_{0,n}$ are the intercepts of abscissa axis and a_n are the linear coefficients of the curves. However, since the changes in the Raman spectra for $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ are quite subtle, we will analyze the relative shift of Raman bands (defined as $\Delta\omega_n = \omega_n - \omega_{0,n}$) in order to make the observed changes more clear for the readers. We have plotted these curves for each n -th mode, separated by a constant $2n\text{ cm}^{-1}$ in the abscissa axis of Figs. 4 and 5.

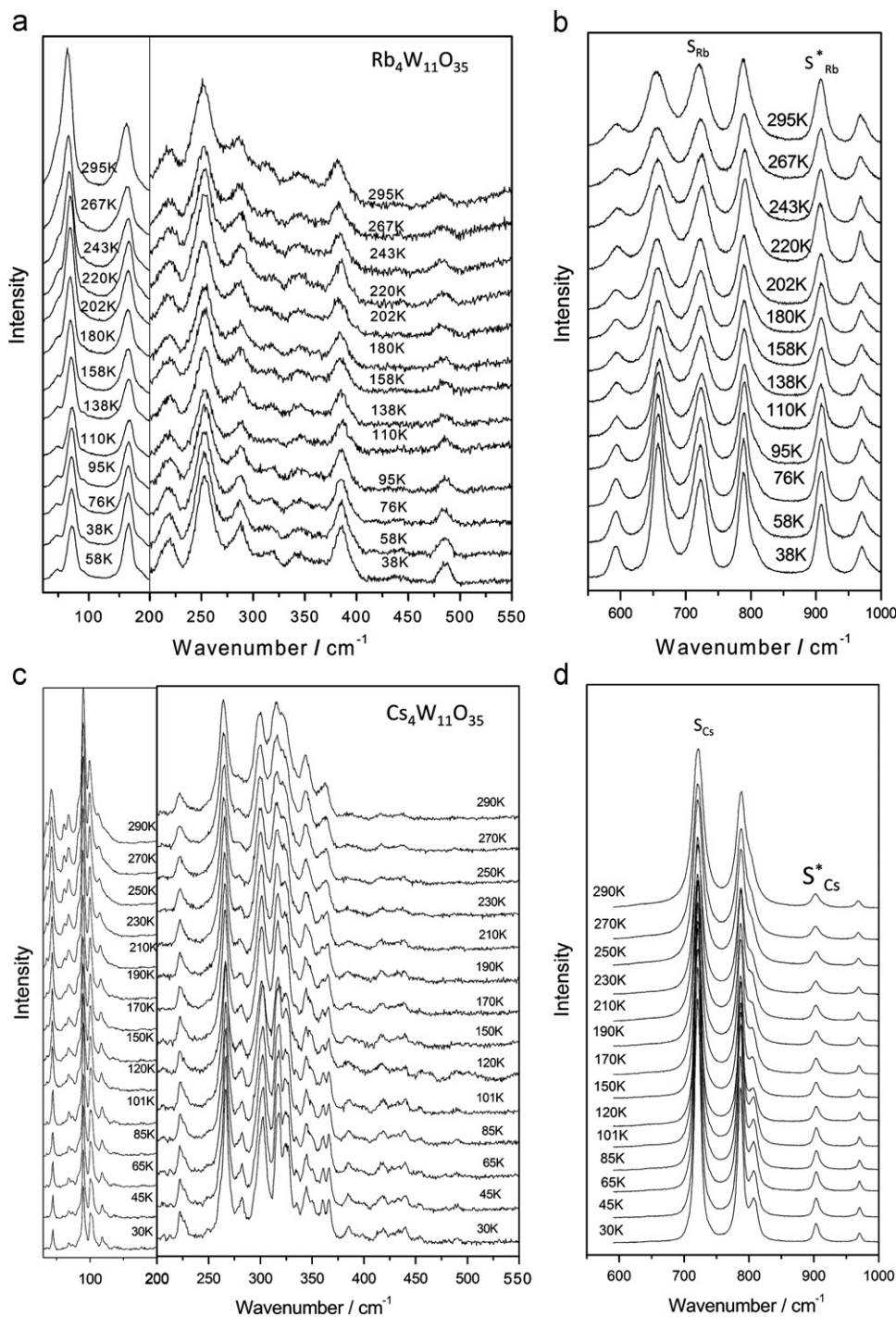


Fig. 3. Temperature dependence of Raman spectra of [(a) and (b)] $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and [(c) and (d)] $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ tungstates, for different values of temperature ranging from 295 to 30 K.

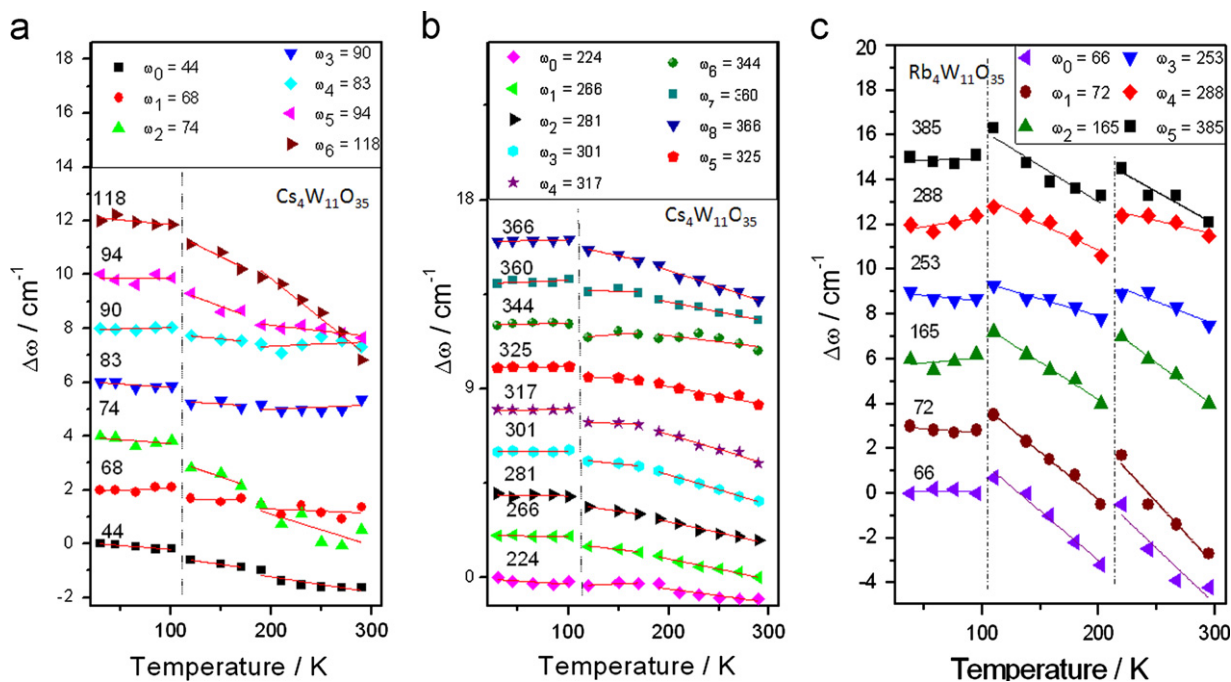


Fig. 4. (a and b) Relative shift of $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and (c) $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ Raman bands (defined as $\Delta\omega_n = \omega_n - \omega_{0,n}$), for each n -th mode, separated by a constant $2n \text{ cm}^{-1}$ in the abscissa axis. The linear fit were made by using the relation $\Delta\omega_n = \Delta\omega_{0,n} + \alpha_n T$.

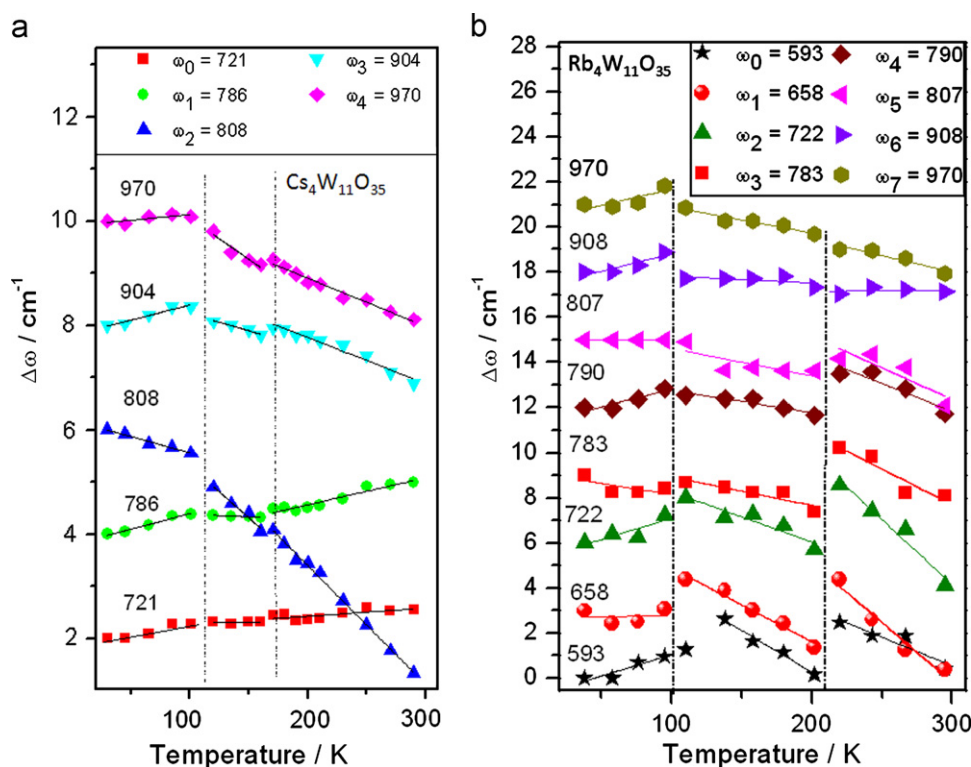


Fig. 5. Relative shift of (a) $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and (b) $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ Raman bands (defined as $\Delta\omega_n = \omega_n - \omega_{0,n}$) for each n -th mode, separated by a constant $2n \text{ cm}^{-1}$ in the abscissa axis. The linear fit were made by using the relation $\Delta\omega_n = \Delta\omega_{0,n} + \alpha_n T$.

The linear approximations were made by using the relation $\Delta\omega_n = \Delta\omega_{0,n} + \alpha_n T$.

For both systems ($\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$), in the 295–30 K temperature range, the high wavenumber bands (above 900 cm^{-1}) “harden” on cooling, i.e., their wavenumbers shift almost linearly towards higher values (Figs. 4 and 5). This is expected since these bands are vacancy bands attributed to the terminal $\text{W}=\text{O}$ bonds

perpendicular to the vacancy layers. These bonds should become shorter since the distance between layers along the z_{ort} axis decreases with decreasing temperature. Similar behavior is also observed for the stretching mode observed at 807 and 808 cm^{-1} for $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, respectively. These modes are attributed to apical oxygen motions along x_{ort} axis and this observation is consistent with decrease of the lattice parameter along the x_{ort} axis.

On the other hand the modes of $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ in $700\text{--}790\text{ cm}^{-1}$ range “soften” on cooling, i.e. their wavenumbers decrease on cooling (the slope coefficients are positive, see Fig. 5b). In contrast to the $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ system, hardening is observed for the corresponding modes of the $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ system, i.e. these modes present negative slope coefficients (see Fig. 5a). Despite this different behavior under temperature variation for $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}\text{W}$ systems, these modes behave in a similar way under hydrostatic pressure, i.e. they present negative slope coefficients. This behavior was attributed to tangential motions of oxygen atoms [7,16]. It is pertinent to say that pressure and temperature are indirectly conjugated variables, in the sense that both produce volume changes in the system. The difference among these parameters is that application of pressure produces pure volume changes, while temperature variation leads also to changes in phonon–phonon anharmonic interactions and order–disorder effects. Having this in mind we can infer that the negative ω vs. T slope coefficient observed for the $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ cannot be attributed to volume change, since in such case “softening” of these modes on cooling should be observed. We conclude, therefore, that anharmonic or order–disorder effects are responsible for the hardening of these bands on cooling. One possible explanation is that increasing orientational disorder along x_{ort} axis (axis of related vibrations) can relax tensions among the octahedra. It is worth to note that the 808 cm^{-1} mode of $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ also has positive slope. This happens because this apical stretching mode present different origin as the 786 and 721 cm^{-1} modes. According to our calculation in KNW, different stretching modes are related to different octahedra, i.e., the higher stretching modes are related to the less

distorted octahedra. So we can say that distortion favor the disorder effect. This hypothesis is consistent with the observation of higher order–disorder effect (due to orientation effect) in the $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ system, as will be shown below.

3.2. Observed phase transitions

At first glance, no clear changes are seen in the Raman spectra of $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ on cooling, other than continuous band shifts and decreasing of the linewidth. However careful analysis of ω vs. T plot indicates that two sets of abrupt changes, which can be attributed to structural phase transitions, take place on cooling for both $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems (see Figs. 4 and 5). The first phase transition (pt_1) takes place at 165 K (210 K) for $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ ($\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$), and the second one (pt_2) takes place at around 110 K (100 K). Although the observed changes in the Raman spectra are subtle, clear changes in the slopes of ω vs. T are observed mainly for the $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems (see Figs. 4 and 5). The slope changes related to the 165 K structural phase transition of $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems are not clearly recognizable for low wavenumber bands. However, high wavenumber region are sensitive to pt_1 and pt_2 (Fig. 5a). The lower temperature phase transition in $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ (pt_2) is also evidenced through the disappearance of the 25 , 36 and 60 cm^{-1} modes (see Fig. 6a). Disappearance of these modes indicates increase of crystal symmetry. Since however the other changes observed in the Raman spectra are subtle we suppose that the structure remains orthorhombic.

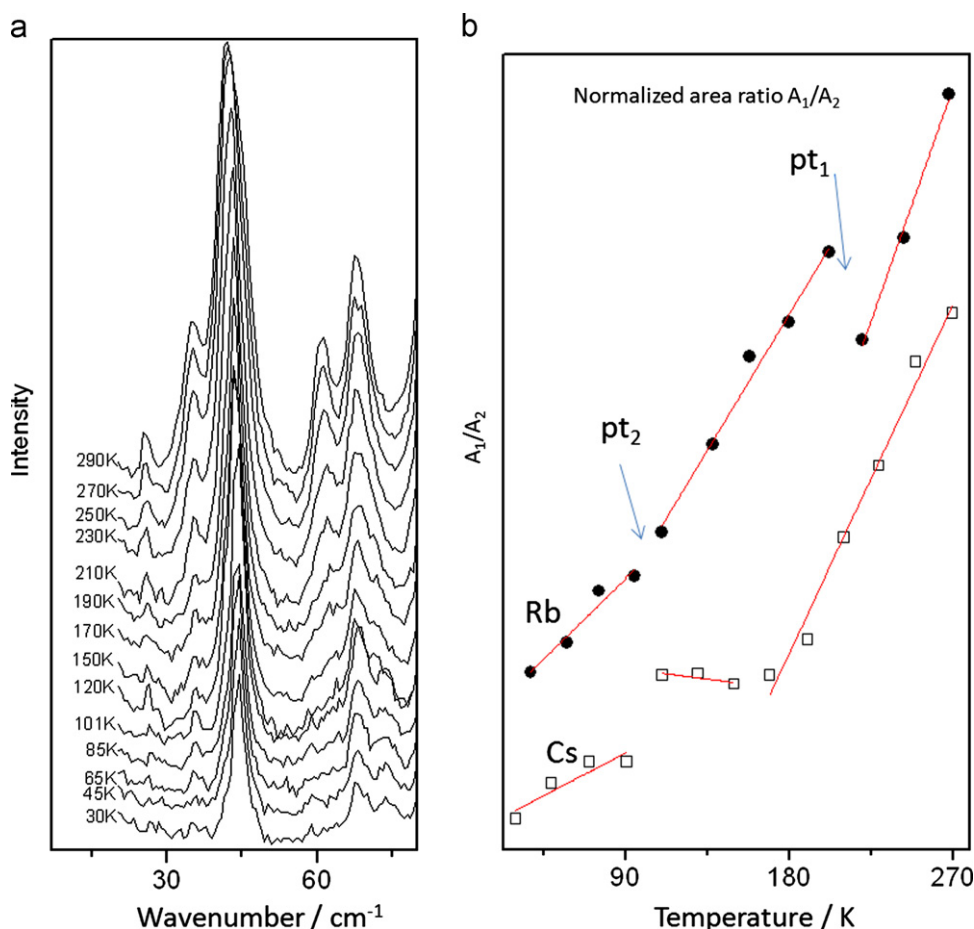


Fig. 6. (a) $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ Raman spectra below 75 cm^{-1} . (b) Relative A_1/A_2 area ratio, where A_1 is the Raman integrated intensity comprehended in the $135\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ range, and A_2 is the integrated area in the $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ range.

In addition, we have plotted in Fig. 6b the relative area ratios A_1/A_2 for $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, where A_1 is the Raman integrated intensity comprehended in the $135\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ range and A_2 is the integrated area in the $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ range. We

observed that this quantity is sensitive to pt_1 and pt_2 structural phase transitions.

The observed wavenumber shifts at the pt_1 and pt_2 phase transitions are more pronounced for the $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ system. Fig. 7

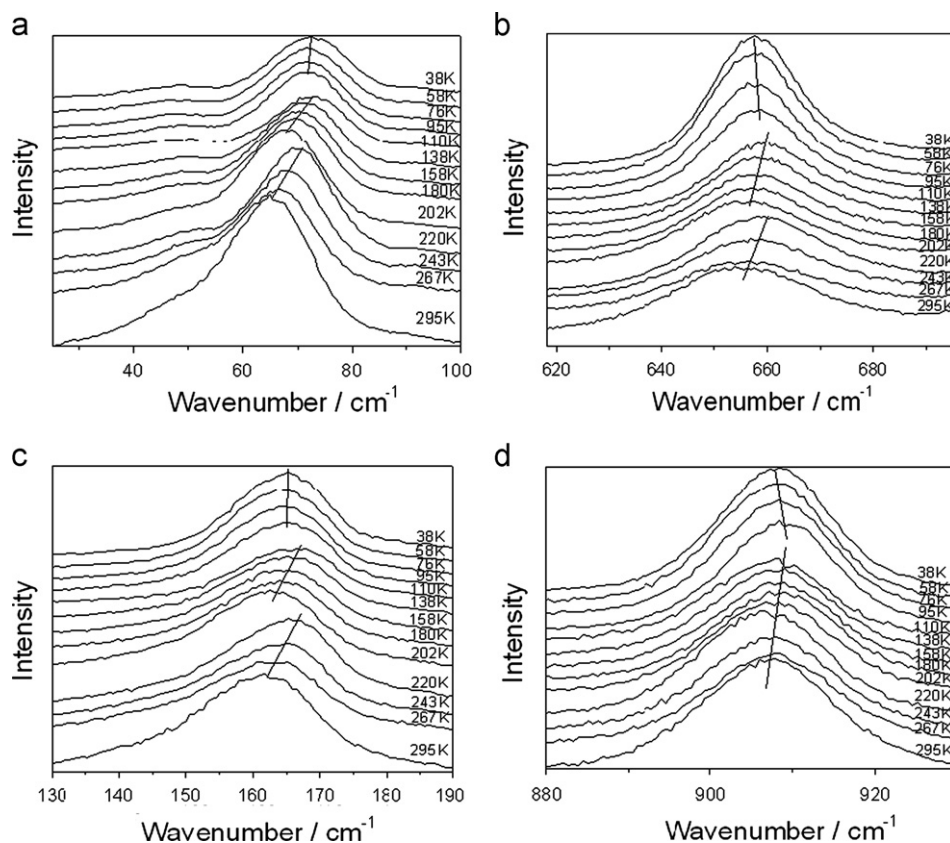


Fig. 7. Representative Raman band shifts for the 60, 160, 660 and 908 cm^{-1} modes of the $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ system, showing significant changes at pt_1 and pt_2 phase transitions.

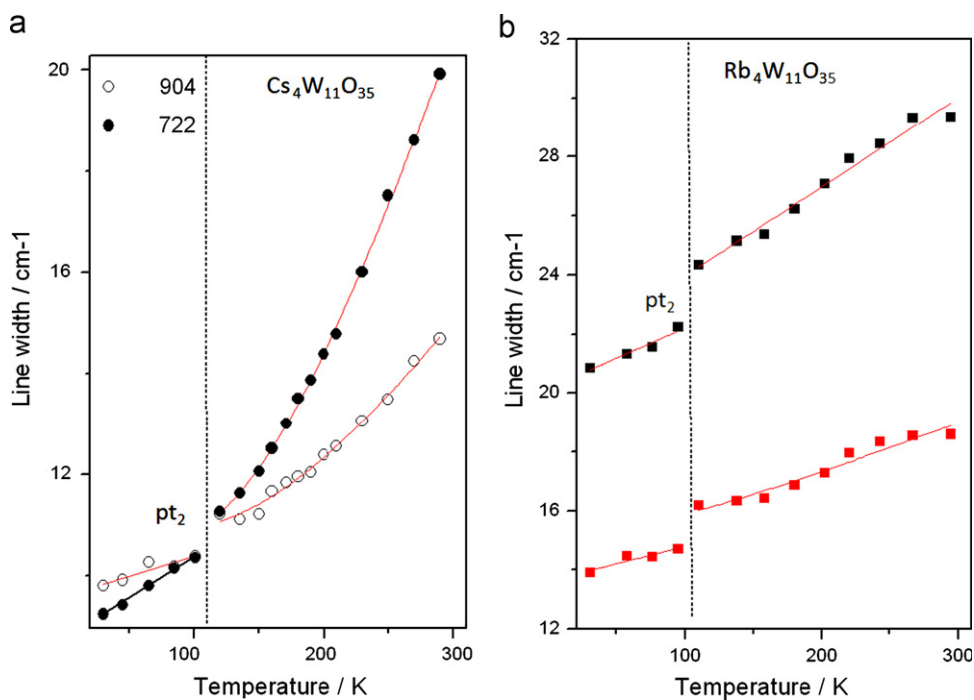


Fig. 8. Line width dependence with temperature of the 720 cm^{-1} stretching (S_{Cs} , S_{Rb}) and 905 cm^{-1} (S_{Cs}^* , S_{Rb}^*) vacancy bands of $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ and $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$ systems.

Table 1
Parameters used in the equation 2 for modeling FWHM of the S and S* bands.

Parameter	Cs ₄ W ₁₁ O ₃₅		Rb ₄ W ₁₁ O ₃₅	
	S _{CS}	S _{CS} [*]	S _{Rb}	S _{Rb} [*]
A (cm ⁻¹)	9.856	10.377	21	14.2
B (cm ⁻¹ K ⁻¹)	0.009	0.005	0.030	0.015
C (cm ⁻¹)	70.662	40.120	0	0
U (K)	652.172	770.826	0	0

presents some representative Raman band shifts for the 60, 160, 660 and 908 cm⁻¹ modes of this system.

Another evidence of pt₂ phase transition is clearly seen in the temperature dependence of linewidth for the 720 cm⁻¹ stretching (S_{CS}, S_{Rb}) and 905 cm⁻¹ vacancy (S_{CS}^{*}, S_{Rb}^{*}) bands (see Figs. 3 and 8). All evidences indicate that the pt₂ phase transition leads to stronger changes in the structure than the pt₁ one.

The full width at half maximum (FWHM) is a fundamental quantity, which provides information on the two main damping mechanisms in materials: (a) anharmonicity of vibrational

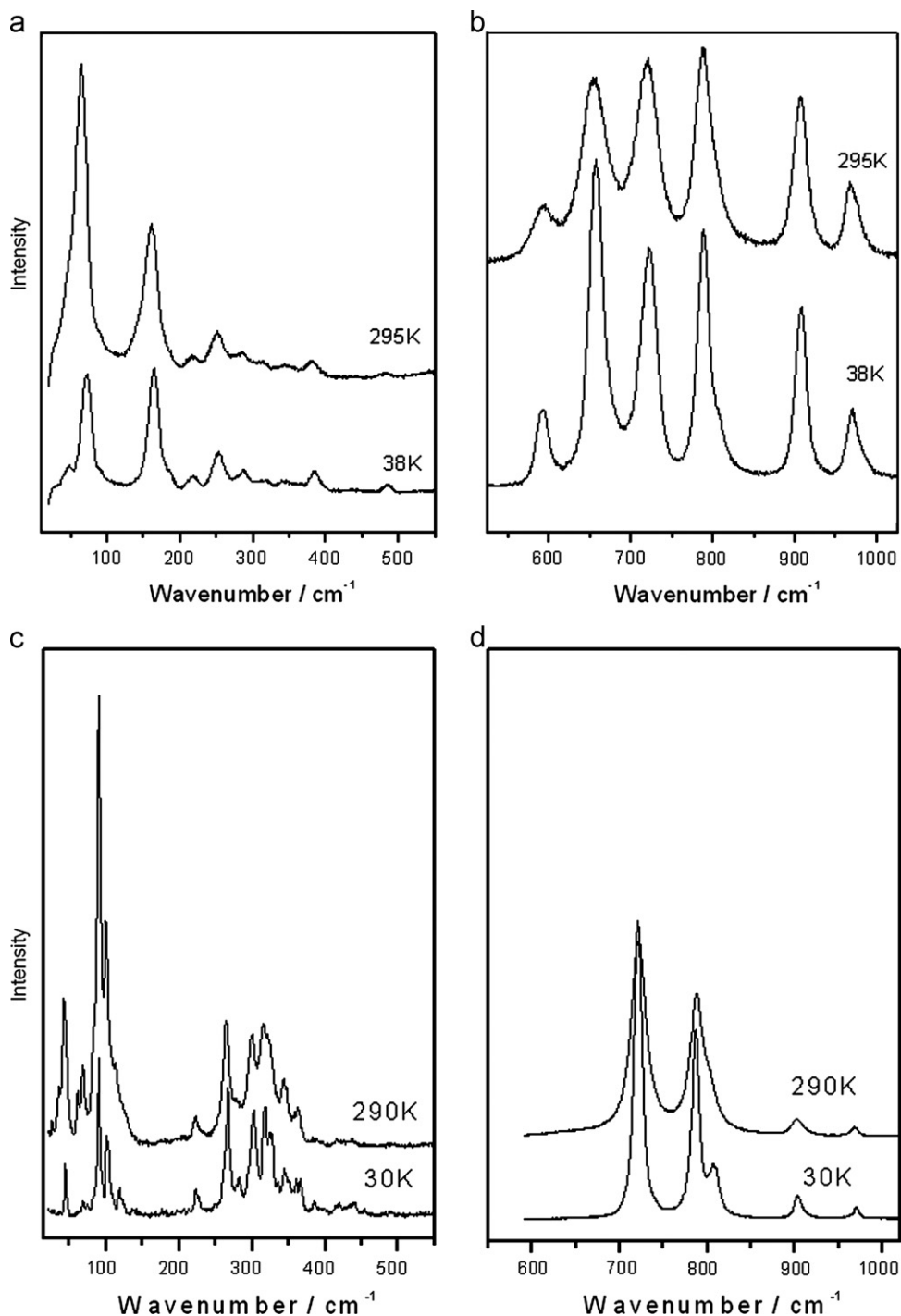


Fig. 9. Raman spectra of the Rb₄W₁₁O₃₅ and Cs₄W₁₁O₃₅ system recorded after increasing the temperature up to room conditions.

potential energy or (b) disorder effect (structural or compositional) [17].

According to Balkansky et al., the temperature dependence of the FWHM, considering mainly the anharmonicity of vibrations, can be modeled by considering the contribution of the third- and fourth-order phonon decay [18]. When dynamic disorder prevails over the phonon decay process, another model is proposed by Cabaratos et al. that can be summarized by the following expression:

$$\Gamma = A + BT + C \exp(-U/T), \quad (2)$$

where Γ is the full width at half maximum, A , B and C are constants, U is the activation energy divided by the Boltzmann constant ($U = E_a/k_B$) and T is the absolute temperature. The exponential term is related to the orientation of molecules, whereas the linear dependence of the FWHM is related to the anharmonicity of the vibrations.

Static disorder is essentially structural and can be related to crystal domains, ion occupancy, molecular orientation or defect formation. As mentioned above, static effect can be better visualized at low temperatures since the dynamic effect is reduced. Dynamic disorder can be related to ionic migration or molecular orientation (in our case, related to WO_6 orientation).

Some particularities make us to propose the second model (disorder based) to model the FWHM of both $Rb_4W_{11}O_{35}$ and $Cs_4W_{11}O_{35}$ systems. First, the systems are subject to different tensions resulting from ferroelastic domains. This is expected to produce some amount of structural disorder. Second, the unusually large FWHM observed for all Raman modes at ambient pressure, mainly for the $Rb_4W_{11}O_{35}$ system, points to high degree of disorder.

The first conclusion we can obtain by looking at Fig. 8 is that at low temperature the static disorder related to $\Gamma(T \sim 0 \text{ K})$ is higher for the $Rb_4W_{11}O_{35}$ system. This disorder is most likely related to ferroelastic domain formation that is an evident characteristic of $Cs_4W_{11}O_{35}$ and $Rb_4W_{11}O_{35}$.

In Fig. 8 we have applied this model (disorder based model) for both S and S^* bands. The data obtained in the 300–100 K temperature range are listed in the Table 1.

We observed that for the ambient phase the B values are three times larger for $Rb_4W_{11}O_{35}$ bands than for $Cs_4W_{11}O_{35}$ ones. This indicates that the S and S^* modes of the two materials present distinct anharmonic contributions. We can conclude that the substitution of Cs by Rb ions in the $A_5W_{11}O_{35}$ framework has increased its anharmonic contribution for the S and S^* bands. On the other hand, we observed that C value is zero for the $Rb_4W_{11}O_{35}$ bands and different from zero for the $Cs_4W_{11}O_{35}$ bands. Since this term accounts for orientation mechanism, we can infer that the orientation mechanism dominates the changes in the linewidth of $Cs_4W_{11}O_{35}$ bands with temperature variation. Since orientation mechanism is associated to disorder in the system, we can say that disorder effect is more pronounced in the $Cs_4W_{11}O_{35}$ system. This hypothesis could explain the different behavior of some modes of $Cs_4W_{11}O_{35}$ (at around 720) when one compares the effect of decreasing temperature and increasing pressure [7]. The opposite slope coefficients of these modes can be attributed to different contributions of volume changes and orientation mechanism caused by temperature and pressure variation. Additional Raman Scattering measurements were performed on the $Cs_4W_{11}O_{35}$ system in the temperature range of 293–823 K. In this temperature range we observed no anomalies in the Raman spectra or in the wavenumber dependence with temperature that could be attributed to some structural phase

transition. FWHMs of majority of bands increase continuously with increasing temperature. However, all Raman bands are still visible at 823 K and no new bands are observed.

In Fig. 9, we show the Raman spectra of the $Rb_4W_{11}O_{35}$ and $Cs_4W_{11}O_{35}$ system recorded after increasing the temperature from 30 K up to the room conditions. We have recovered the original spectra at room conditions for the both samples, indicating that all the observed changes are completely reversible.

4. Conclusions

$Cs_4W_{11}O_{35}$ and $Rb_4W_{11}O_{35}$ hexatungstates have been investigated by using Raman scattering at various temperatures. Our experimental results reveal that the $Cs_4W_{11}O_{35}$ ($Rb_4W_{11}O_{35}$) system exhibits two set of modifications in the Raman spectra at 110 K (100 K) and ~ 165 K (210 K). These modifications are attributed to structural phase transitions leading to symmetry increasing on cooling.

Damping effects are responsible for hardening of the 720 cm^{-1} band of the $Cs_4W_{11}O_{35}$ system on cooling. According to our hypothesis, an increasing orientational disorder along the x_{ort} axis (axis of corresponding vibrations) can relax tensions among the octahedra. This hypothesis is consistent with our observation of more pronounced orientational disorder effect in the $Cs_4W_{11}O_{35}$ system, when compared to the $Rb_4W_{11}O_{35}$ system. The substitution of Cs by Rb ions in the $A_5W_{11}O_{35}$ framework has increased its anharmonic contribution for the S and S^* bands. No structural phase transitions were observed in the 293–823 K temperature range. Furthermore, all observed changes are completely reversible.

Acknowledgments

The Brazilian authors acknowledge financial support from CNPq, CAPES, FUNCAP and FINEP agencies.

References

- [1] P. Labbe, *Key Eng. Mater.* 68 (1992) 293.
- [2] V.A. Isupov, *Ferroelectrics* 65 (1985) 181.
- [3] V.K. Yanovskii, V.I. Voronkova, S.Y. Stefanovich, *Sov. Phys. Crystallogr.* 22 (1977) 731.
- [4] H.Y. Chang, T. Sivakumar, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 8511–8517.
- [5] G.N. Minaeva, V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* 24 (1979) 157.
- [6] M. Maczka, J. Hanuza, A. Waskowska, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 432–437.
- [7] K.P. da Silva, W. Paraguassu, M. Maczka, A.G. Souza, P.T.C. Freire, J. Mendes, J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 474–481.
- [8] S. Yu, G. Bazarova, I.S. Batueva, M.V. Mokhosoev, *Sov. Phys. Crystallogr.* 35 (1990) 692.
- [9] M. Maczka, J. Hanuza, A. Majchrowski, *J. Raman Spectrosc.* 32 (2001) 929.
- [10] A. Klug, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 837.
- [11] S.F. Solodovnikov, N.V. Ivannikova, Z.A. Solodovnikova, E.C. Zolotova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* 34 (1998) 1011.
- [12] T. Kudo, J. Oi, A. Kishimoto, M. Hiratani, *Mater. Res. Bull.* 26 (1991) 779.
- [13] Z. Zheng, B. Yan, J. Zhang, Y. You, C.T. Lim, Z. Zhen, T. Yu, *Adv. Mater.* 20 (2008) 352.
- [14] I.P. Klimova, V.I. Voronkova, S.A. Okonenko, S.Y. Stefanovich, V.K. Yanovsky, *Kristallografiya* 25 (1980) 1.
- [15] G.N. Minaeva, V.I. Voronkova, V.K. Yanovskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* 24 (1979) 157.
- [16] J.S. Coelho, W. Paraguassu, M. Maczka, A.G. Souza Filho, P.T.C. Freire, F. Mendes, J. Hanuza, *J. Raman Spectrosc.* 40 (2009) 1150–1157.
- [17] C. Carabatos-Nedelec, P. Becker, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 663–671.
- [18] M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 1928–1934.

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 molibidatos e tungstatos 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] 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, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2009.
- [11] J. Santos Coelho, W. Paraguassu, M. Maczka, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho and J. Hanuza. *Journal of Raman Spectroscopy*. **40**: 1150-1157: (2009).

- [12] Silva, Katiane Pereira da, Estudo das propriedades vibracionais e polimorfismo de sistemas do tipo $A_4W_{11}O_{35}$ (onde $A = Cs, Rb$) por espectroscopia Raman, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís: 2010.
- [13] K. Pereira da Silva, W. Paraguassu, M. Maczka, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho and J. Hanuza. *Journal of Raman Spectroscopy*. **42**: 474-481: (2011).
- [14] K. Pereira da Silva, J. Santos Coelho, W. Paraguassu, M. Maczka, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho and J. Hanuza. *Journal of Solid State Chemistry*. **199**: 7-14: (2013).
- [15] Kang Min Ok, Eun Ok Chi and P. Shiv Halasyamani. *Chemical Society Reviews*. **35**: 710-717: (2006).
- [16] Machado, Marco Antonio Cunha, Estudo por Espalhamento Raman de Efeitos Anarmônicos e Transição de Fase do $PbTiO_3:Sm^{3+}$ Induzidos por Pressão Hidrostática e Variação de Temperatura, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos: 2007.
- [17] Leite, Diego de Oliveira e Prado, Rogério Junqueira. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. **34**(2): 2504-9: (2012)
- [18] 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.
- [19] Farias, Aline Milan, Estudo das Propriedades Luminescentes dos Íons Eu^{2+} e Eu^{3+} Incorporados em Vidros Aluminosilicatos de Cálcio, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá: 2013.
- [20] R. Balakrishnaiah, P. Babu, C. K. Jayasankar, A. S. Joshi, A. Speghini and M. Bettinelli. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **18**: 165-179: (2006).
- [21] C. K. Jayasankar, R. Balakrishnaiah, V. Venkatramu, A. S. Joshi, A. Speghini and M. Bettinelli. *Journal of Alloys and Compounds*. **451**: 697-701: (2008).

- [22] Diego Silvério da Silva, Ricardo de Almeida Pinto, Luciana Reyes Pires Kassab e Cid Bartolomeu de Araújo. Boletim Técnico da FATEC-SP - BT. **28**: 25-28: (2010).
- [23] Rodrigues, Ariano De Giovanni e Galzerani, José Cláudio. Revista Brasileira de Ensino de Física. **34**(4): 4309-9: (2012)
- [24] A.V. Andrade Neto. Sitientibus Série Ciências Físicas. 1: 19-24 (2005).
- [25] Bento, Ricardo Rodrigues de França, Propriedades Vibracionais de Cristais de Pilocarpina. HCL, Pilosina e Epiisopilosina por Espectroscopias FT-Raman, FT-IR e Cálculos Ab Initio, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2007.
- [26] [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 2014.
- [27] 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: 2003.
- [28] [http:// pt.wikipedia.org/wiki/Infravermelho](http://pt.wikipedia.org/wiki/Infravermelho) / Acesso em 22 de fevereiro de 2014.
- [29] Castro Jr, Manoel Carvalho, Transições de Fase em Perovskitas Politépicas, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: 2013.
- [30] J. F. Scott, R. F. Leheny, J. P. Remeika, A. R. Sweedler, *Phys. Rev. B* **2**, 3883 (1970).
- [31] Solodovnikov SF, Ivannikova NV, Solodovnikova ZA and Zolotova EC. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **34**: 1011: (1998).
- [32] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Jorio, A. Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter. Cambridge: SPRINGER, 2007.
- [33] S. P. S. Porto, J. F. Scott, *Physical Review* **157**, 716 (1967).
- [34] R. Saito, *Phys. Rev. B* **57**, 4145 (1998).
- [35] W. Paraguassu., *Phys. Rev. B* **69**, 094111 (2004).
- [36] Gale JD. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**: 629: (1997).

- [37] Dowty E. Phys. Chem. Miner. **14**: 67(1987).
- [38] Schultz JA and Horiuchi H. Acta Crystallographica C.42: 641-644;(1986).
- [39] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, T. C. Damen, Phys. Rev. **154**, 522 (1967).
- [40] R. Van Deun, K. Binnemans, C. Görller-Walrand and J. L. Adam. [Journal of Physics: Condensed Matter](#). **10**: 7231-7241: (1998).
- [41] V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, B. Appa Rao and S. Bhuddudu. Journal of Materials Science. **33**: 2659-2662: (1998).