



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

**BRUNO SOUSA ARAÚJO**

**TRANSIÇÕES DE FASE INDUZIDAS POR PRESSÃO E TAMANHO DE  
PARTÍCULA NO FERROELÁSTICO  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$**

**FORTALEZA**

**2014**

BRUNO SOUSA ARAÚJO

**TRANSIÇÕES DE FASE INDUZIDAS POR PRESSÃO E TAMANHO DE  
PARTÍCULA NO FERROELÁSTICO  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Física. Área de concentração: Investigação Espectroscópica de Materiais Ferroelásticos.  
Orientador: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.

FORTALEZA

2014

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

- 
- A688t Araújo, Bruno Sousa  
Transições de fase induzidas por pressão e tamanho de partícula no ferroelástico  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  /  
Bruno Sousa Araújo. – Fortaleza, 2014.  
78 f.: il. algumas color. enc.; 30 cm.
- Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2014.  
Orientação: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.  
Área de concentração: Física da Matéria Condensada.
1. Transições de fase. 2. Ferroelásticos. 3. Espectroscopia vibracional. I. Ayala,  
Alejandro Pedro. II. Título.

---

CDD 530.474

BRUNO SOUSA ARAÚJO

**TRANSIÇÕES DE FASE INDUZIDAS POR PRESSÃO E TAMANHO DE  
PARTÍCULA NO FERROELÁSTICO  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Física. Área de concentração: Investigação Espectroscópica de Materiais Ferroelásticos.  
Orientador: Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal  
Universidade Federal do Maranhão (UFMA)

---

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho ao meu pai Hélio Araújo, minha mãe Maria Lúcia Sousa, meu irmão Hugo Araújo, minha namorada Luciene Almeida, meu orientador Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala e a todos os meus familiares e amigos que também acreditaram e apoiaram meus esforços.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde, paz, paciência e perseverança concebida a mim diariamente durante os caminhos que percorri.

Ao meu orientador prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala pela oportunidade concedida e por sua orientação objetiva que me guiou sabiamente durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também pelos conselhos pessoais e profissionais, bem como pelo grande exemplo de determinação e empenho no desenvolvimento das atividades de laboratório de forma a extrairmos sempre o melhor aprendizado em cada passagem pelos mesmos. E principalmente pelo apoio nos momentos de maior dificuldade durante minha caminhada no mestrado.

Aos meus amigos Beatriz Bezerra, Gelson Rodrigues, Luciana Nogueira, Manuela Castro, Sara Honorato, Silmara Alves e Yara Santiago pelas conversas e companheirismo durante os períodos compartilhados nos laboratórios bem como durante as análises e tratamentos dos mais diversos resultados obtidos.

Ao professor Dr. Alexandre Rocha Paschoal pela paciência e auxílio nos laboratórios e pelas contribuições como membro da banca de apresentação deste trabalho.

Ao professor Dr. Carlos William de Araújo Paschoal pelas contribuições para este trabalho e no desenvolvimento de outros estudos durante meu período de mestrando.

À minha namorada Luciene Barbosa de Almeida pela paciência e apoio incondicionais desde que nos conhecemos durante nossas graduações e com quem sempre pude contar desde então, principalmente pelas conversas em momentos de desmotivação.

Aos meus familiares Hélio Araújo, Lúcia Sousa e Hugo Araújo pelos valiosos ensinamentos cotidianos, motivação e incentivo incondicionais para seguir estudando o que gosto.

Ao meu tio Francisco Elder Ferreira de Araújo pelo apoio aos estudos desde a graduação, pelos conselhos e, principalmente, pelo excepcional exemplo pessoal e profissional mostrando sempre empenho ao realizar suas atividades.

Ao meu tio José Flávio Rocha de Souza por, ainda que de forma pouco distante, apoiar-me desde a infância e preocupar-se com minhas atividades profissionais desejando sempre que eu consiga obter o melhor de mim.

Às minhas avós Mirian Ferreira de Araújo e Neuza Rocha de Souza pelo exemplo de esforço e determinação pessoal mostrando-me que devemos sempre compartilhar o que há de melhor em nós mesmos para todos ao nosso redor.

Aos demais colegas e professores do departamento de física da Universidade Federal do Ceará pelo empenho em continuar mantendo o alto nível de pesquisas buscando sempre o melhor desenvolvimento da ciência em nosso departamento.

## RESUMO

Compostos ferroelásticos são caracterizados pela possibilidade de apresentarem dois ou mais estados de deformação ou *strain* espontâneos devendo haver a possibilidade de permutação entre estes estados através da aplicação de um *stress* mecânico. O  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  pode ser classificado como pertencente a este grupo. Sua estrutura cristalina ainda não é bem definida na literatura por conta de certas adversidades encontradas durante as análises das mesmas, no entanto, fazendo uso de difração de raios-X em diversos cristais deste composto discutiremos seus prováveis grupos pontuais. Sabe-se também que há uma relação direta entre os estados de *strain* e as estruturas de domínios sob condições ambientes de temperatura e pressão. Diversas técnicas espectroscópicas foram empregadas afim de analisar como a estrutura cristalina destes compostos pode variar de acordo com as dimensões de cada cristal. Dessa forma, verificamos a existência de três fases sob condições ambiente, bem como a possibilidade de uma transição de fase espontânea para cristais da ordem de unidades de micrometros quadrados. O comportamento estrutural do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  com o aumento de temperatura foi estudado detalhadamente por diversos autores. Eles reportaram a existência de duas transições de fase durante o aquecimento, uma transição de segunda ordem por volta de 440 K e outra de primeira ordem por volta de 520 K. A transição de primeira ordem leva os cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  da fase ferroelástica para a fase paraelastica. Contudo, uma vez que cristais ferroelásticos apresentam mudanças de estados de *strain* espontâneos através da aplicação de stress mecânico, fizemos uso de medidas de espalhamento Raman com aumento de pressão hidrostática em amostras de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  para acompanhar o comportamento espectral dos mesmos durante estas variações de pressão. Assim, observamos um fenômeno de amorfização da amostra por volta de 11 GPa e obtivemos fortes indícios de três transições de fase em aproximadamente 1, 3.5 e 6 GPa.

**Palavras chave:** Ferroelásticos, espectroscopia vibracional, transições de fase.

## ABSTRACT

Ferroelastic compounds are characterized by the possibility to present two or more states of spontaneous strain which could be permuted by application of mechanical stress.  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  can be classified as belonging to this group. Its crystal structure is not well defined in the literature due to certain adversities found during the data analysis. However, making use of X-ray diffraction in several crystals of this compound we will discuss their probable point groups. It is also known that there is a direct relation between the states of strain and the domains pattern at ambient conditions of temperature and pressure. Several spectroscopic techniques were employed in order to analyze how the crystal structure of these compounds varies according to the dimensions of each crystal. Therefore, we observed the existence of three phases under ambient conditions as well as the possibility of a spontaneous phase transition in crystals of order to units of square micrometers. The structural behavior of  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  with increasing temperature has been studied in detail by different authors. They reported the existence of two phase transitions on heating, one second-order transition at about 440 K and another first-order around 520 K. The first-order phase transition leads the  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  crystals of ferroelastic phase to paraelastic phase. However, since ferroelastics crystals show changes of state of spontaneous strain through the application of mechanical stress, we made use of Raman scattering measures with increasing of hydrostatic pressure on samples of  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  to accompany the spectral behavior of the same during these pressure variations. This way we observed a phenomenon of amorphization of the sample around 11 GPa and obtained strong evidences from three phase transitions at approximately 1, 3.5 and 6 GPa.

**Keywords:** Ferroelastic, vibrational spectroscopy, phase transitions.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Domínios ferroelásticos observados no $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ sob condições ambiente de temperatura e pressão. (a) estrutura de domínios em forma de agulha e cunha, uma seta aponta o ápice deste tipo de domínio. (b) estrutura de domínios em forma de cunha ou V. ....	2
<b>Figura 1.2.</b> Curva de histerese ferroelétrica. (A) Orientação aleatória; (B) Orientação gerada pelo campo elétrico externo. (C) Domínios orientados após a retirada do campo elétrico externo (E); ( $E_c$ ) Campo coercitivo (polarização nula); ( $P_{\text{esp}}$ ) Polarização espontânea – máxima polarização atingida pelo material; ( $P_r$ ) Polarização remanescente quando o campo elétrico externo (E) é removido.....	4
<b>Figura 1.3.</b> Curva de histerese para materiais ferroelásticos mostrando o comportamento dos estados de <i>strain</i> em função da tensão ou stress aplicado.....	6
<b>Figura 2.1.</b> Etapas do processo de crescimento de cristais de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ através do método de fusão a altas temperaturas. ....	8
<b>Figura 2.2.</b> Espectrômetro FT-IR VERTEX70v – BRUKER .....	9
<b>Figura 2.3.</b> Acessório de Refletância Difusa <i>PIKE Technologies EasiDiff</i> . ....	10
<b>Figura 2.4.</b> Espectrômetro Raman Triplo T64000 Jobin-Yvon (HORIBA).....	15
<b>Figura 2.5.</b> Corte transversal de um modelo de célula de bigorna de diamantes com membrana .....	16
<b>Figura 2.6.</b> Câmara de pressão utilizada nas análises da amostra de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ .....	16
<b>Figura 3.1.</b> Comparação entre os difratogramas do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ e os simulados para alguns possíveis grupos pontuais.....	20
<b>Figura 3.2.</b> Difratograma obtido para o $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ comparado com o difratograma simulado para o $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$ .....	23
<b>Figura 4.1.</b> Modos normais de vibração do íon $\text{XY}_4$ .....	24
<b>Figura 4.2.</b> Espectro Raman à temperatura Ambiente do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 75 a $200\text{cm}^{-1}$ .....	26
<b>Figura 4.3.</b> Espectro Raman à temperatura Ambiente do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 200 a $400\text{cm}^{-1}$ .....	27
<b>Figura 4.4.</b> Espectro Raman à temperatura Ambiente do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 400 a $600\text{cm}^{-1}$ .....	28
<b>Figura 4.5.</b> Espectro Raman à temperatura ambiente do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 700 a $900\text{cm}^{-1}$ .....	29

<b>Figura 4.6.</b> Espectros de Refletância difusa no Infravermelho e Espalhamento Raman obtidos para o $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ sob condições ambiente de temperatura e pressão.....	31
<b>Figura 4.7.</b> Espectros sob condições ambiente na região de altos números de onda para cristais de diferentes tamanhos. ....	34
<b>Figura 4.8.</b> Espectros sob condições ambiente na região de médio número de onda para cristais de diferentes tamanhos. ....	35
<b>Figura 4.9.</b> Espectros sob condições ambiente na região de baixos número de onda para cristais de diferentes tamanhos. ....	36
<b>Figura 4.10.</b> Comparação entre os efeitos de redução do tamanho do cristal e o efeito da temperatura (Oliveira 2011) nos espectros Raman do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ para números de onda entre 70 e 200 $\text{cm}^{-1}$ . ....	38
<b>Figura 4.11.</b> Comparação entre os efeitos de redução do tamanho do cristal e o efeito da temperatura (Oliveira 2011) nos espectros Raman do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ para números de onda entre 200 e 600 $\text{cm}^{-1}$ . ....	39
<b>Figura 4.12.</b> Comparação entre os efeitos de redução do tamanho do cristal e o efeito da temperatura (Oliveira 2011) nos espectros Raman do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ para números de onda entre 700 e 900 $\text{cm}^{-1}$ . ....	40
<b>Figura 4.13.</b> Difratoograma de cristais de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ com diferentes tamanhos .....	43
<b>Figura 4.14.</b> Cristais de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ com diâmetros da ordem de centenas de micrômetros que apresentam ausência de padrões de domínios ferroelásticos em suas superfícies.....	44
<b>Figura 4.15.</b> Cristais bulk de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ sob condições ambientes de temperatura e pressão onde observa-se padrões de domínios ferroelásticos em forma de cunha ou V em suas superfícies. ....	44
<b>Figura 4.16.</b> Curvas de DSC de cristais de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ com diferentes tamanhos.....	46
<b>Figura 4.17.</b> Espectros Raman em função da pressão para o $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ na região de baixas frequências.....	49
<b>Figura 4.18.</b> Espectros Raman em função da pressão para o $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ na região de frequências médias .....	50
<b>Figura 4.19.</b> Espectros Raman em função da pressão para o $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ na região de altas frequências. ....	51
<b>Figura 4.20.</b> Espectros Raman sob pressão atmosférica antes e após o processo de compressão obtidos para cristais de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ dentro da célula de pressão.....	53

<b>Figura 4.21.</b> Dependência com a pressão do dos modos vibracionais do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de baixos números de onda.....	55
<b>Figura 4.22.</b> Dependência com a pressão do dos modos vibracionais do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 200 até $400\text{cm}^{-1}$ .....	56
<b>Figura 4.23.</b> Dependência com a pressão do dos modos vibracionais do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 400 até $600\text{cm}^{-1}$ .....	57
<b>Figura 4.24.</b> Dependência com a pressão do dos modos vibracionais do $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de altas energias.....	58
<b>Figura 4.25.</b> Espectros próximo a pressão de 1GPa e comparados aos espectros obtidos para cristais bulk nas regiões de (a)baixo (b)médio e (c)altos números de onda. ....	60

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1	$\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ .....	2
1.2	Ferroelasticidade .....	3
2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	7
2.1	Crescimento de Cristais de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ .....	7
2.2	Difração de Raios-X.....	8
2.3	Calorimetria diferencial exploratória .....	8
2.4	Espectroscopia Infravermelho.....	9
2.5	Espectroscopia Raman .....	10
2.5.1	Descrição Clássica do Espalhamento Raman .....	11
2.5.2	Medidas de Espalhamento Raman.....	14
2.5.3	Medidas de Espalhamento Raman sob altas pressões .....	15
3	ESTRUTURA CRISTALINA DO $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ .....	18
4	RESULTADOS .....	24
4.1	Vibrações dos Íons $(\text{XO}_4)^{3-}$ .....	24
4.2	Espectros sob Condições Ambiente .....	25
4.3	Efeito do Tamanho dos Cristais sob condição Ambiente .....	33
4.4	Espectros sob Altas Pressões .....	47
5	CONCLUSÃO .....	62
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

# 1 INTRODUÇÃO

Pressão e temperatura são variáveis termodinâmicas que podem ser usadas como parâmetros para verificar o comportamento, a nível molecular, da energia de um determinado material. A aplicação de variações nestas grandezas tem nos últimos anos fornecido novas e diversas informações a variados campos da ciência como física, química e ciência dos materiais.

Os cristais do tipo  $Pb_8O_5(XO_4)_2$  ( $X= V, As, P$ ) foram estudados por muito tempo por causa de suas propriedades ferróicas. Esta família pode ser representada de uma maneira geral como um conjunto de ânions tetraédicos do tipo  $XO_4^{3-} = VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}$  intercalados com camadas de  $PbO$  [1]. Os compostos desta família apresentam uma sequência de transições de fase sob variações de temperatura bem reportadas na literatura. Em particular, o  $Pb_8O_5(VO_4)_2$  apresenta um comportamento ferroelástico e teve seu comportamento sob variações de temperatura estudado por diversos autores como [2, 3]. Para este composto várias transições de fase foram reportadas no intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente e 1050K, através de DSC, DTA, espectroscopia Raman, constante dielétrica e microscopia ótica.

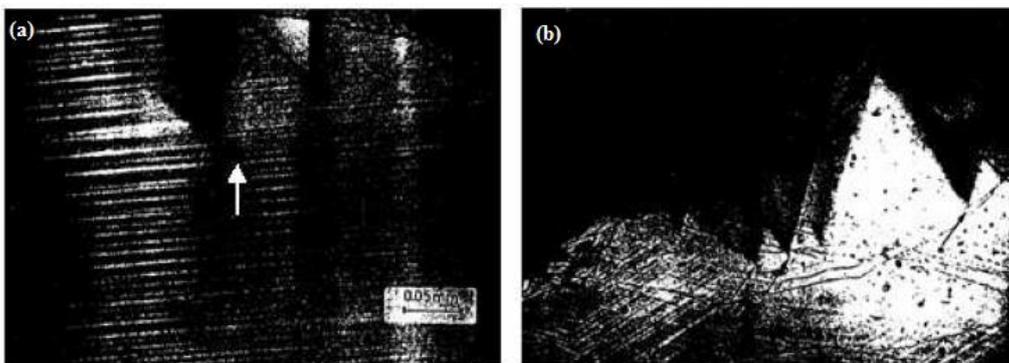
O estudo das transições de fase estruturais é um campo muito ativo na Física do Estado Sólido. Várias técnicas são bastante utilizadas para este fim tais como: Espectroscopia Raman, Difração de Raios-X, microscopia ótica, medidas dielétricas, calorimetria, entre outras.

Uma vez que o  $Pb_8O_5(VO_4)_2$  apresenta fases ferroelásticas, caracterizadas por padrões de domínios e estados de deformação (*strain*) espontâneos, neste trabalho investigaremos o efeito das variações de pressão hidrostática na estrutura cristalina deste composto. No entanto, para entender os resultados obtidos também foi necessário estudar o efeito do tamanho do cristal para estrutura cristalina na qual cada amostra se encontra.

## 1.1 $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$

A estrutura cristalina do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , bem como de outros elementos da família  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{XO}_4)_2$  ( $\text{X} = \text{As}, \text{P}, \text{V}$ ) [3], foi estudada primeiramente por Von Hodenberg [4]. O autor propôs que, sob condições ambientes, este composto consiste em um sistema monoclinico, cujos possíveis grupos espaciais seriam  $C2$ ,  $Cm$  ou  $C2/m$ . Contudo, o autor considera os compostos desta família como pseudo-tetragonais com  $a_t \sim 5.3 \text{ \AA}$  e  $c_t \sim 5.7 \text{ \AA}$ . Por outro lado as referências [2, 5] propuseram um grupo espacial  $P2_1$  para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ .

Após aplicação de campo elétrico em cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  e observando a permissividade dielétrica do mesmo, Dudnik [6] não notou qualquer efeito ferroelétrico nestes cristais concluindo que, sob o ponto de vista estrutural, seria bastante improvável que este cristal possua uma das estruturas polares propostas anteriormente. Contudo, os autores concluíram que a principal diferença entre as estruturas cristalinas dos elementos desta família estaria presente no número de moléculas por célula unitária, que para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  seria  $Z=8$  e, para os demais elementos desta família,  $Z=4$ . Este mesmo autor também investigou o comportamento dos domínios ferroelásticos na estrutura deste composto (Figura 1.1) mostrando que os mesmos apresentam dois tipos de estruturas de domínios sob condições ambientes ((a) em forma de agulha e (b) em forma de cunha ou V). Dudnik *et. al* [6] também observou que, durante o aquecimento, os domínios tipo (b) permanecem inalterados até temperaturas próximas de 543K onde a partir deste ponto os mesmos desaparecem indicando uma transição de primeira ordem. Este autor também reportou uma transição de fase de segunda ordem em torno de 426K atrelada à destruição da estrutura de domínios tipo (a) no  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ .



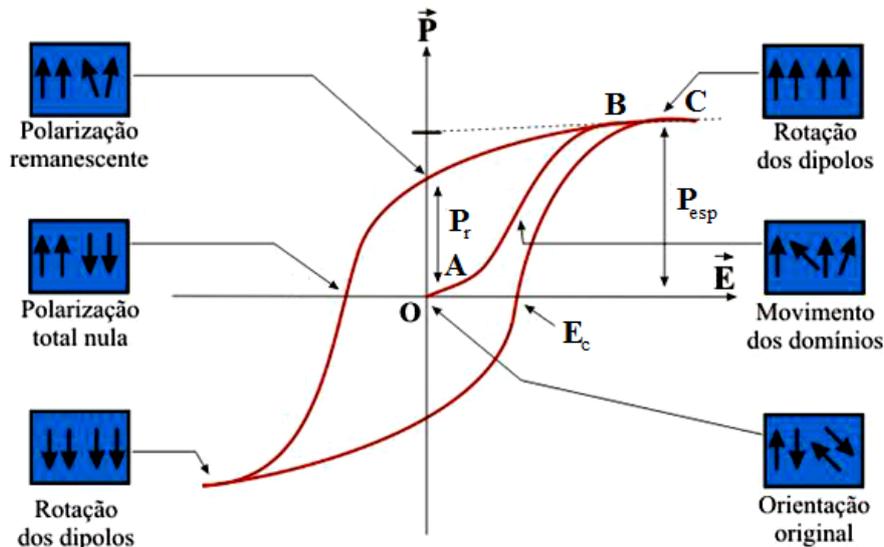
**Figura 1.1.** Domínios ferroelásticos observados no  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  sob condições ambiente de temperatura e pressão. (a) estrutura de domínios em forma de agulha e cunha, uma seta aponta o ápice deste tipo de domínio. (b) estrutura de domínios em forma de cunha ou V.

Andress e Fischer [7] reportaram uma transição de fase de primeira ordem em torno de 444K. Através de medidas de DSC, medidas dielétricas e microscopia óptica, Baggio *et. al.* [2, 8] confirmaram a transição de segunda ordem destacada por Dudnik e uma transição de primeira ordem reversível nas proximidades de 543K durante aquecimento e nas proximidades de 483K no resfriamento. Estes autores propõem que esta primeira transição em 444K provoca uma mudança da estrutura de  $P2_1$  ou  $P2_1/m$  para  $P222_1$ . Já para a transição de primeira ordem os autores propõem que a estrutura de  $P22_1$  vai para uma de  $C222_1$ . Através de medidas de DTA, outros autores também reportam uma transição ocorrendo em torno de 1048K, no entanto, não há um consenso na classificação da mesma [9].

## 1.2 Ferroelasticidade

Basicamente, o que define um cristal ferroelástico são duas características: primeiro, este cristal deve apresentar uma transição de fase entre uma fase ferroelástica e outra paraelástica criando uma distorção em sua rede cristalina e, segundo, esta distorção dever ser passível de reorientação através da aplicação de um *stress* externo.

Para entender o efeito da ferrolasticidade que ocorre nesses materiais, vamos usar como modelo o fenômeno da ferroeletricidade. Nestes materiais existe uma polarização espontânea a qual pode ser reorientada pela ação de um campo elétrico. Em materiais dielétricos comuns, a polarização ( $\mathbf{P}$ ) é linearmente dependente do campo elétrico aplicado ( $\mathbf{E}$ ). Já os materiais ferroelétricos apresentam uma dependência não linear entre o vetor polarização ( $\mathbf{P}$ ) e o campo elétrico externo ( $\mathbf{E}$ ), tal comportamento é descrito por uma curva de histerese [10]. Esta curva de histerese (figura 1.2) mostra em C uma polarização espontânea do material mesmo após a retirada do campo externo e que pode ser invertida sob efeito de um campo elétrico de maior intensidade que o campo elétrico coercivo ( $\mathbf{E}_c$ ).



**Figura 1.2.** Curva de histerese ferroelétrica. (A) Orientação aleatória; (B) Orientação gerada pelo campo elétrico externo. (C) Domínios orientados após a retirada do campo elétrico externo (E); ( $E_c$ ) Campo coercitivo (polarização nula); ( $P_{esp}$ ) Polarização espontânea – máxima polarização atingida pelo material; ( $P_r$ ) Polarização remanescente quando o campo elétrico externo (E) é removido.

Como dito anteriormente, a ferroelasticidade é caracterizada, dentre outros fatores, de forma análoga à ferroeletricidade pela presença de dois ou mais estados de *strain* orientados sem a presença de uma tensão mecânica (*stress*).

Esses tipos de estados de *strain* são macroscópicos e espontâneos e podem ser compreendidos como uma deformação do material com relação a uma estrutura hipotética. A manifestação de mais de um possível estado de *strain* em um material implica no aparecimento de domínios (regiões de diferentes *strains* espontâneos) bem como no aparecimento de paredes de domínios (contornos entre dois domínios diferentes) [11]

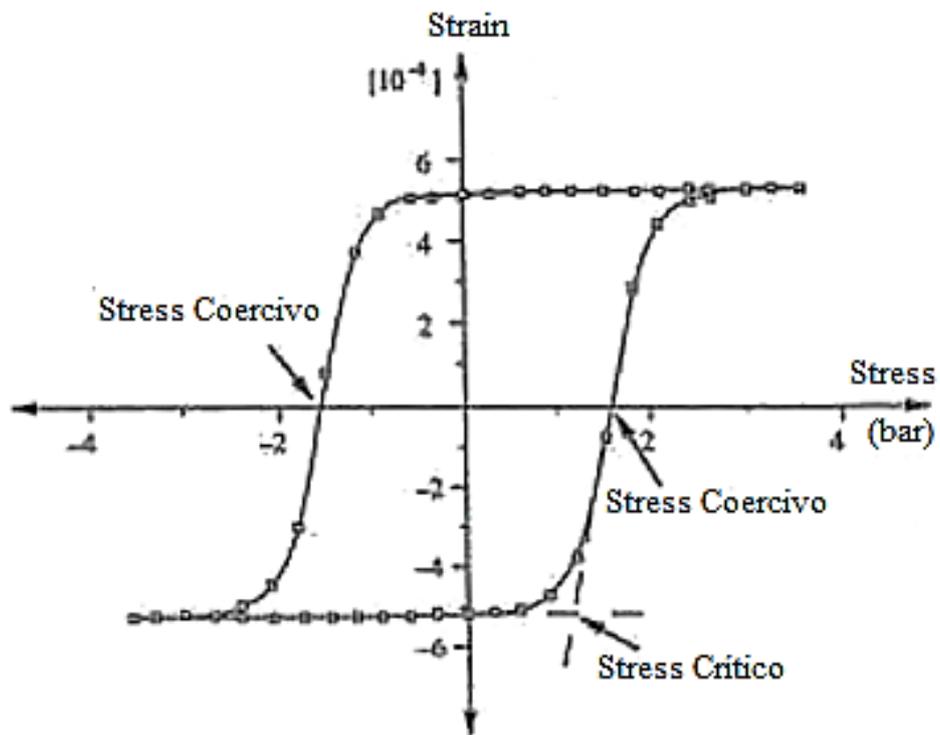
Estes estados de *strain* são enantimorfos e diferentes quanto ao tensor de *strain* para valores de stress nulos [12]. Se tomarmos dois estados de *strain* arbitrários  $S_1$  e  $S_2$ , temos que  $S_2$  pode ser obtido matematicamente através da aplicação de alguma operação de simetria em  $S_1$ . Esta operação é denominada operação F de  $S_1$  para  $S_2$ . Uma fase ferroelástica pode ser considerada como uma fase paraelástica distorcida, esta fase paraelástica é considerada como uma fase protótipo e o grupo pontual da fase protótipo inclui todas as operações de simetria F de  $S_1$  para  $S_2$  e a inversão (o tensor de *strain* é simétrico com relação a sua diagonal principal). A partir destas definições classificamos dois cristais como pertencentes a mesma espécie ferroelástica quando possuem: mesmo grupo pontual na fase ferroelástica; mesmo grupo pontual na fase protótipo e a mesma

correspondência entre os elementos do grupo pontual ferroelástico e os elementos do grupo pontual da fase protótipo.

A representação de cada espécie é dada por um símbolo que contém a letra **F** entre o grupo pontual da fase protótipo e o da fase ferroelástica na notação internacional. Em determinados casos é necessário adicionar à espécie a letra “*p*” (*principal*) quando o eixo de maior simetria da fase ferroelástica deriva do eixo principal da fase protótipo ou “*s*” (*sided*) quando o eixo de maior simetria da fase ferroelástica é perpendicular ao eixo principal da fase protótipo. Na ausência de *strain* espontâneo, o cristal é dito ser paraelástico e uma transição de fase estrutural entre uma fase paraelástica e uma fase ferroelástica é denominada de transição ferroelástica. Aizu [13, 14] catalogou possíveis espécies ferroelásticas, contabilizando 94 espécies diferentes. O número **N** de estados de *strain*, presentes na fase ferroelástica, pode ser obtido diretamente a partir das simetrias das fases protótipo e ferroelástica, através da relação (1.1) [13]:

$$\mathbf{N} = \frac{N^{\circ} \text{ elementos de simetria protótipa}}{N^{\circ} \text{ elementos de simetria ferroelástica}} \quad (1.1)$$

Uma vez que há a possibilidade de uma alteração reversível de orientação de um estado a outro em direções definidas apenas com a aplicação de tensões, podemos inferir a existência de uma histerese elástica de deformação ou *strain* como função do *stress* ou tensão aplicada. Como podemos observar na figura 1.3, se aplicarmos uma tensão ou *stress* em um cristal de domínios aleatórios notamos que o valor de *strain* aumentará até atingir uma saturação. Neste instante o cristal se encontra num estado de único domínio, ou seja, apenas um único estado de *strain*. A partir deste ponto, o cristal apresenta um *stress* espontâneo de forma que, mesmo após a remoção da tensão aplicada, o cristal se mantém nesta condição de único domínio. Uma inversão no *stress* aplicado não necessariamente implica em um processo de diminuição de intensidade de um estado de *strain*, o início deste processo de inversão dar-se-á quando atingimos um valor de *stress* crítico. De fato, a inversão deste estado realmente só é iniciada quando atingimos um valor fixo de *stress*, denominado como *stress coercivo*. A partir deste ponto o estado de *strain* apresenta uma inversão chegando até outro ponto de saturação, onde outro estado de *strain* único e, desta vez, inverso ao anterior. Para fechar o ciclo, devemos novamente aplicar uma tensão inversa obedecendo todas as condições anteriores fechando o ciclo como apresentado no diagrama.



**Figura 1.3.** Curva de histerese para materiais ferroelásticos mostrando o comportamento dos estados de *strain* em função da tensão ou stress aplicado.

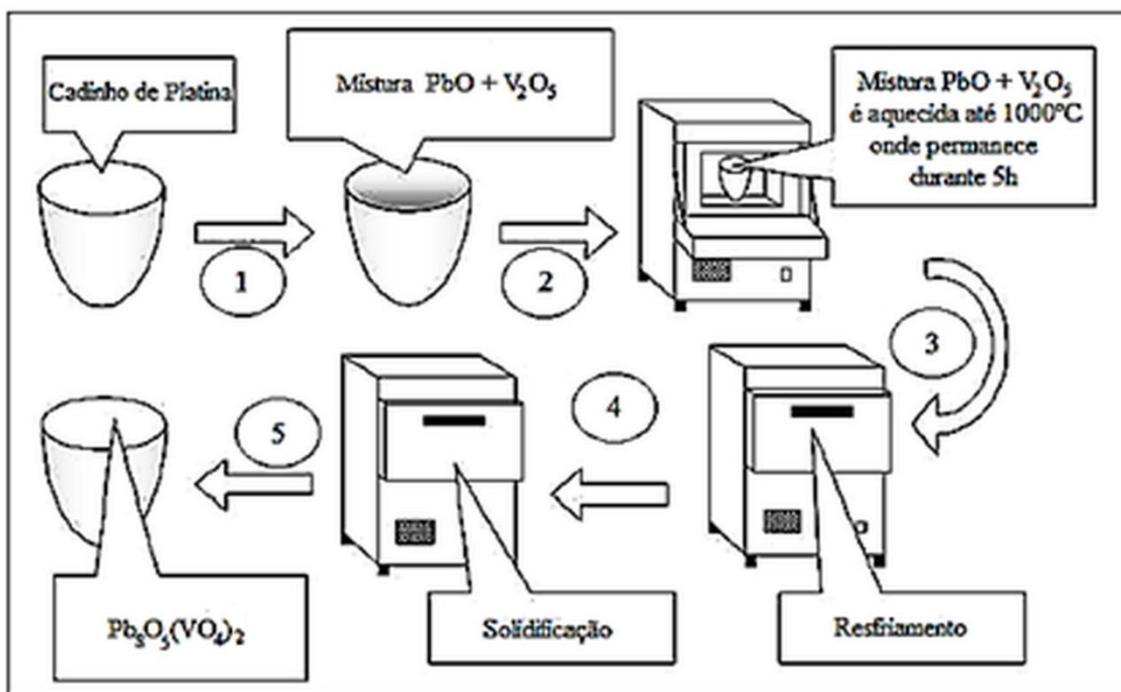
## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Crescimento de Cristais de $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$

Nos últimos anos diversos métodos de cristalização têm sido desenvolvidos em busca de processos mais rápidos e eficientes para o desenvolvimento de novos materiais, onde estes deveriam apresentar propriedades interessantes, sejam elas para o ponto de vista acadêmico ou tecnológico. Dessa forma, diversos métodos foram desenvolvidos ao longo dos anos, originando um grande número opções entre diferentes métodos de crescimento de cristais.

A escolha do método mais adequado para preparação de um cristal depende tanto das propriedades físico-químicas dos compostos originários como das propriedades que pretendemos obter no cristal resultante do processo. É comum a classificação destes métodos de três formas: método de fusão, solução e crescimento da fase a partir do vapor [3]. Tal classificação é feita principalmente levando em consideração a similaridade dos mecanismos de crescimentos associados a cada processo. Estudos sobre processos de crescimento de cristais mostram que enquanto no método de fusão o fenômeno de transporte de calor e massa são predominantes, nos métodos de solução e vapor, a cristalização é determinada pela absorção de calor [15].

Cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  que foram utilizados neste estudo foram crescidos na Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA, Argentina) pelo grupo de trabalho da Dra. Griselda Polla. Estas amostras foram desenvolvidas sob o método de crescimento por fusão à alta temperatura (figura 2.1). Neste processo um cadinho de platina contendo 1.7855 g de  $\text{PbO}$  e 0.1819 g de  $\text{V}_2\text{O}_5$  foi utilizado como recipiente para os reagentes. Este cadinho foi levado ao forno (Thermolyne, 46200) programado para atingir a temperatura de 1000 °C. O cadinho foi mantido nesta temperatura durante 5 horas onde os óxidos de  $\text{PbO}$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$  sofreram fusão originando o composto de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ . Em seguida, o sistema é resfriado lentamente, durante aproximadamente 20 horas, até atingir a temperatura de 750 °C. Após atingir esta temperatura, o cristal é resfriado em ritmo natural até a temperatura ambiente. Assim, o produto foi uma placa de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  de coloração marrom e pouco resistente a trações.



**Figura 2.1.** Etapas do processo de crescimento de cristais de  $Pb_8O_5(VO_4)_2$  através do método de fusão a altas temperaturas.

## 2.2 Difração de Raios-X

Os difratogramas de cristais de  $Pb_8O_5(VO_4)_2$  foram obtidos utilizando-se um instrumento convencional D8 Advanced da Bruker AXS, equipado com um goniômetro  $\theta/\theta$ , acoplado na geometria de transmissão com porta-amostra fixo e fonte de radiação Cu (linha de emissão  $K\alpha$  de  $0,15419\text{nm}$ ). Este equipamento também permite que sejam realizadas medidas com variação de temperatura através do uso de uma câmara Anton Paar, modelo TCU 110. As medidas foram realizadas sob uma tensão de aceleração de  $40\text{ kV}$  e corrente de  $40\text{ mA}$ , na geometria de Bragg Brentano. Para determinação do tamanho de cada partícula analisada foram utilizadas peneiras padrão reguladas em *mesh*.

## 2.3 Calorimetria diferencial exploratória

Medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um Netzsch STA409. As medições partiram da temperatura ambiente até  $650^\circ C$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ C/\text{min}$ , sob fluxo de nitrogênio, utilizando cadinhos de alumínio fechados, com cerca de  $30\text{ mg}$  de amostras *bulk* e da ordem de  $106\ \mu\text{m}$  e  $8\text{ mg}$  de amostras da ordem de  $37\ \mu\text{m}$ . Para determinação do tamanho de cada partícula analisada foram utilizadas peneiras padrão reguladas em *mesh*.

## 2.4 Espectroscopia Infravermelho

Para estudo do espectro de refletância nos cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  foi utilizado um espectrômetro de absorção infravermelho por transformada de Fourier FT-IR VERTEX 70v, da marca Bruker à vácuo (figura 2.2). Uma lâmpada de vapor de mercúrio foi utilizada como fonte para obtenção de espectros na região do infravermelho distante (*Far infrared* - FIR) e uma fonte de Globar foi utilizada para região do infravermelho médio (*Middle infrared* – MIR) munidos de detectores piroelétricos DLaTGS para captação de sinais emitidos pela amostra. Este equipamento possui uma fonte de laser HeNe com 633nm de comprimento de onda que permite a calibração do caminho ótico do feixe infravermelho junto aos espelhos internos do espectrômetro.

Este espectrômetro opera com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$  e divisor de feixe (*beam splitter*) *Wide-range* composto por silício que permite sua utilização para medidas nas regiões do infravermelho médio e distante. A utilização do vácuo nestes experimentos foi importante para melhoria da sensibilidade do detector em picos na região distante (baixas frequências) onde a radiação eletromagnética pode ser fortemente absorvida por vapor de água ou  $\text{CO}_2$  provocando imperfeições no espectro.



**Figura 2.2.** Espectrômetro FT-IR VERTEX70v – BRUKER

Para medidas de refletância difusa utilizou-se um acessório *PIKE Technologies EasiDiff* (figura 2.3) cujos componentes óticos fundamentais para o caminho do feixe são mantidos em uma configuração fixa de fábrica. A focalização da amostra é feita através de uma alavanca regulada em micrômetros para melhor aproveitamento do espectro.



**Figura 2.3.** Acessório de Refletância Difusa *PIKE Technologies EasiDiff*.

## 2.5 Espectroscopia Raman

Em um nível molecular a radiação eletromagnética pode interagir com a matéria através de fenômenos de espalhamento ou absorção. O fenômeno de espalhamento pode ser classificado de duas formas distintas: espalhamento Rayleigh ou espalhamento Raman. Um espalhamento pode ser classificado como espalhamento Rayleigh quando a frequência da onda eletromagnética espalhada é igual à frequência da onda que incide na matéria, ou seja, quando há um espalhamento elástico. Já o espalhamento Raman é definido quando a onda eletromagnética espalhada possui frequências diferentes daquela apresentada pela onda incidente, ou seja, quando há um espalhamento inelástico.

O fenômeno do espalhamento Raman foi previsto teoricamente por Smekal (1923) e comprovado experimentalmente por Raman (1928). Até a década de 50 o método de obtenção de espectros Raman baseava-se basicamente no uso de radiação 435.8 nm, gerada por arcos de mercúrio, para excitação de espectros e espectrógrafos que utilizavam prismas como difratores e detectores. O uso da radiação à laser como fonte de excitação de espectros nesta técnica foi empregada em 1962 Porto e Wood, que utilizaram lasers pulsantes de rubi. No entanto, em 1963, Kogelnik e Porto empregaram o uso de laser contínuo com fonte de HeNe (632.8 nm) nas análises de espectroscopia Raman.

Ao fim da década de 1960 o desenvolvimento de lasers de  $Ar^+$  e  $Kr^+$  empregados em espectrômetros Raman comerciais equipados com monocromadores duplos ou triplos foram utilizados na detecção de sinais Raman e mostraram-se mais eficientes que as técnicas anteriores. Atualmente espectrômetros Raman utilizam detectores Multicanais, conhecidos como dispositivos de carga acoplada (*charge-coupled device* - CCD), que possibilitam a determinação de espectros em segundos. Além de equipamentos

sofisticados, a aplicação de estudos sobre as propriedades de simetrias e de teoria de grupos permitiu que a atribuição de frequências tenha embasamento empírico e teórico, assim, a espectroscopia Raman torna-se mais eficiente em análises estruturais de diversos compostos.

### 2.5.1 Descrição Clássica do Espalhamento Raman

Vamos considerar uma aproximação para a teoria do espalhamento Raman em que a radiação eletromagnética é tratada classicamente. Através da teoria clássica não podemos descrever com todos os detalhes o espalhamento Raman. No entanto, algumas conclusões importantes podem ser derivadas através deste método.

A teoria da radiação eletromagnética prevê que dipolos elétricos e magnéticos devem oscilar com a mesma frequência da radiação os originou. Dessa forma, o fenômeno de espalhamento Raman é decorrente da radiação de um momento de dipolo induzido em um sistema (um cristal) por uma radiação eletromagnética. Em um cristal, o campo elétrico de uma onda plana de frequência  $\nu_i$  se propagando em uma direção  $\mathbf{K}_i$  é dado por:

$$\mathbf{E} = E_0 e^{-2\pi i(\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r} - \nu_i t)} \quad (2.1)$$

A frequência da radiação incidente geralmente está dentro do espectro visível. Assim,  $\nu_i$  é muito grande comparado com as frequências de qualquer vibração da rede cristalina. Para um índice de refração  $n_i$  teremos que o vetor de onda apresentado terá a forma [16]:

$$\mathbf{K}_i = \frac{n_i \nu_i}{c} \quad (2.2)$$

O momento de dipolo induzido no cristal pela radiação é definido por:

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.3)$$

onde  $\alpha$  é o tensor polarizabilidade, que representa a tendência à polarização de um cristal, e é definido por:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Uma vez que o campo incidente oscila com uma frequência  $\nu_i$  o momento de dipolo também irá oscilar e irradiará uma radiação eletromagnética de frequência  $\nu_i$ , originando o espalhamento Rayleigh. Contudo, uma vez que a resposta dos elétrons e núcleos dependerão da distância de uns aos outros, a polarizabilidade pode ser modulada

pela vibração natural da molécula, modulando assim o momento de dipolo e a amplitude da radiação emitida. Este processo gera o espalhamento Raman.

A equação (2.3) descreve a polarização de um cristal que, normalmente, é uma função das posições relativas dos átomos na rede. Classicamente a polarizabilidade pode ser expandida em termos de um conjunto de coordenadas normais ( $Q$ ) de vibração do cristal do cristal da seguinte forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_u \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_u} \right)_0 Q_u + \frac{1}{2} \sum_{ub} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial u \partial b} \right) Q_u Q_b + \dots \quad (2.5)$$

Se as vibrações da rede no cristal são definidas por:

$$Q_u = A_u e^{\pm 2\pi i(\mathbf{K}_u \cdot \mathbf{r} - \nu_u t)} \quad (2.6)$$

Dessa forma, o momento de dipolo aproximado será dado por:

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 e^{-2\pi i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \nu_i t)} + \sum_u \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q_u} \right)_0 A_u \mathbf{E}_0 e^{2\pi i[(\mathbf{K}_i \pm \mathbf{K}_u) \cdot \mathbf{r} - (\nu_i \mp \nu_u) t]} \quad (2.7)$$

A equação (2.7) descreve basicamente os três tipos de espalhamento de radiação em cristais. O primeiro termo desta equação representa o espalhamento Rayleigh, onde a frequência de oscilação do dipolo corresponde à frequência de oscilação  $\nu_i$  da radiação eletromagnética incidente. O segundo termo envolve duas frequências de oscilação, uma  $\nu_i - \nu_u$ , que representa o espalhamento Stokes, cuja frequência de oscilação do dipolo induzido é inferior à frequência da radiação incidente e uma frequência  $\nu_i + \nu_u$ , que representa o espalhamento anti-Stokes, cuja frequência de oscilação do dipolo induzido é superior à frequência de oscilação da radiação incidente.

De forma geral, o efeito Raman ocorre em um cristal quando um fóton de energia  $\hbar\omega_i$  interage com o cristal, aniquilando ou originando vibrações na rede cristalina do mesmo, através de quase-partículas denominadas por fônons e que possuem energia  $\hbar\omega_u$ . Dessa forma, o teorema de conservação de energia exige que após a interação do fóton inicial com a rede cristalina, a emissão de um fóton de energia  $\hbar(\omega_i \pm \omega_u)$  deve ocorrer. Por outro lado, esta interação também deve estar vinculada a conservação do momentum total, exigindo que  $\hbar\mathbf{K}_i = \hbar\mathbf{K} \pm \hbar\mathbf{q}$ . Dessa forma, as leis de conservação determinam que:

$$\begin{cases} \hbar\omega_i = \hbar\omega \pm \hbar\omega_u \\ \hbar\mathbf{K}_i = \hbar\mathbf{K}_e \pm \hbar\mathbf{K} \end{cases} \quad (2.8)$$

onde  $\omega$ ,  $\mathbf{K}_i$ ,  $\mathbf{K}_e$ ,  $\mathbf{K}$  são a frequência da radiação espalhada, o momentum da radiação incidente, o momentum da radiação espalhada e o momentum da onda na rede (fônon). A relação entre os fônons incidentes e espalhados devem estar próximas das frequências de oscilação naturais do cristal, assim, durante a interação entre fônon incidente e o cristal podem ocorrer destruição ou criação de fônons com vetor de onda  $\mathbf{K}$  na rede cristalina, estes processos de criação e destruição de fônons são denominados de espalhamento Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

Como um fônon configura-se como o modo quantizado de vibração na rede cristalina, este se propaga por toda a estrutura cristalina e pode ser caracterizado por uma velocidade discreta, uma frequência de oscilação e um vetor de onda. Costuma-se definir como relação de dispersão a relação entre a frequência e o vetor de onda de um fônon e pode apresentar dois tipos de modos: acústicos ou óticos que, por sua vez, podem apresentar vibrações longitudinais ou transversais. Vibrações longitudinais podem ser obtidas quando o deslocamento dos átomos durante a vibração coincide com a direção de propagação da onda na rede cristalina. Vibrações transversais ocorrem quando os átomos oscilam em uma direção perpendicular ao vetor propagação de onda na rede cristalina. Em geral, supondo que em um composto possamos encontrar  $N$  átomos por célula unitária, observaremos 3 modos acústicos (1 longitudinal e 2 transversais) e  $3N-3$  ramos óticos ( $N-1$  modos longitudinais e  $2N-2$  modos transversais). A direção de propagação do fônon depende de como as polarizações dos feixes incidentes e espalhados são escolhidas. Porém, a direção de polarização oscilante do fônon depende da orientação do dipolo induzido e, por consequência, da simetria da molécula, do sítio que a mesma ocupa e do grupo espacial apresentado pelo cristal. Dessa forma, a existência de fônons em uma determinada geometria de espalhamento pode ser prevista através de uma análise de teoria de grupo [17, 18].

A intensidade da radiação emitida por um dipolo oscilante em uma determinada direção é proporcional ao quadrado daquela componente do dipolo oscilante, ou seja:

$$I = |e_e\mu|^2 \quad (2.9)$$

ou ainda:

$$I = \left| \sum_k e_e \alpha_k e_0 \right|^2 \quad (2.10)$$

onde  $e_0$  é a polarização da luz incidente. A equação (2.10) determina a contribuição de um fônon  $k$  no espectro Raman como função das polarizações da radiação incidente e espalhada. Costuma-se utilizar a notação do Porto [19] para descrever as direções de polarização da radiação incidente e espalhada como  $a(bc)d$ , onde  $b$  e  $c$  são as direções de polarização da luz incidente e espalhada, respectivamente; e  $a$  e  $d$  representam as direções de propagação das luzes incidente e espalhada, respectivamente.

O movimento dos átomos de um sistema pode ser descrito com  $3N$  graus de liberdade. A representação redutível de simetria dos  $3N-3$  modos óticos da rede, observados durante o espalhamento Raman, pode ser obtida por aplicação das operações de simetria de fator de grupo para cada átomo da célula unitária. Assim, esta representação pode ser decomposta de forma a obter os modos ativos no espectro Raman, em termos das representações irredutíveis do grupo espacial do cristal.

As bandas Raman costumam ser agudas, sua largura é gerada pela anarmonicidade das vibrações geradas por impurezas ou imperfeições na rede cristalina. Como o espectro Raman depende da simetria do cristal, quando ocorre uma modificação na estrutura cristalina (alteração de simetria), a distribuição dos modos do espectro Raman deve sofrer alterações. Um estudo mais detalhado sobre a espectroscopia Raman pode ser obtido em diversos textos sobre o tema, como [16-18, 20].

### 2.5.2 Medidas de Espalhamento Raman

Para medidas de espalhamento Raman nos cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  utilizou-se um espectrômetro Raman triplo modelo T64000 Jobin-Yvon (figura 2.4), equipado com um dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device-CCD*) resfriada com nitrogênio líquido. Para excitação das amostras utilizou-se um laser de argônio operando com 514.5 nm de comprimento de onda e 68mW de potência. O feixe de laser foi focalizado utilizando um microscópio OLYMPUS BX40 formando um *spot* de aproximadamente  $2 \mu\text{m}^2$  sobre a superfície da amostra. As fendas do espectrômetro foram ajustadas para obter uma resolução de espectros da ordem de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Para focalizar as amostras dentro das células de pressão, utilizou-se também uma lente objetiva Nikon 20x de distância focal ( $f$ ) de 20.5 mm e abertura numérica de 0.35.



**Figura 2.4.** Espectrômetro Raman Triplo T64000 Jobin-Yvon (HORIBA)

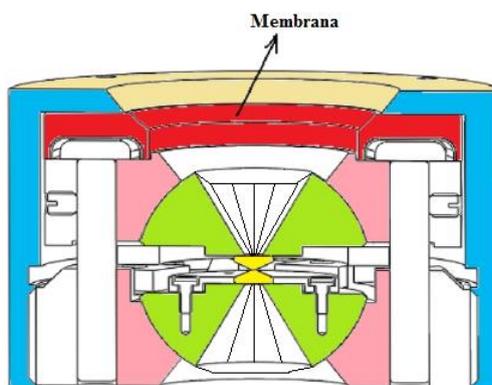
Para medidas na investigação da influência do tamanho dos cristais sob seus domínios e seu espectro de espalhamento Raman em cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , utilizou-se um espectrômetro Raman modelo LabRAM Jobin-Yvon HORIBA, equipado com um dispositivo de carga acoplada (*charge-coupled device-CCD*) resfriada com nitrogênio líquido. Para excitação das amostras utilizou-se um laser de HeNe operando com 632.8 nm de comprimento de onda. O feixe de laser foi focalizado na superfície da amostra utilizando uma lente de microscópio OLYMPUS 50x e abertura numérica de 0.75 formando um spot de aproximadamente  $4 \mu\text{m}^2$  sobre a superfície da amostra.

Computadores acoplados aos espectrômetros registram os dados espectrais obtidos e controlam os procedimentos de medida por meio do software LabSpec5. Em seguida, os resultados obtidos eram levados a outro computador onde softwares como Origin® (OriginLab Corporation) e Fityk (Copyright (C) 2001 - 2011 Marcin Wojdyr) foram utilizados para realizar ajustes através de somas de picos descritos por Lorentzianas, disponibilizando assim dados relevantes como frequência, intensidade e largura dos modos observados.

### 2.5.3 Medidas de Espalhamento Raman sob altas pressões

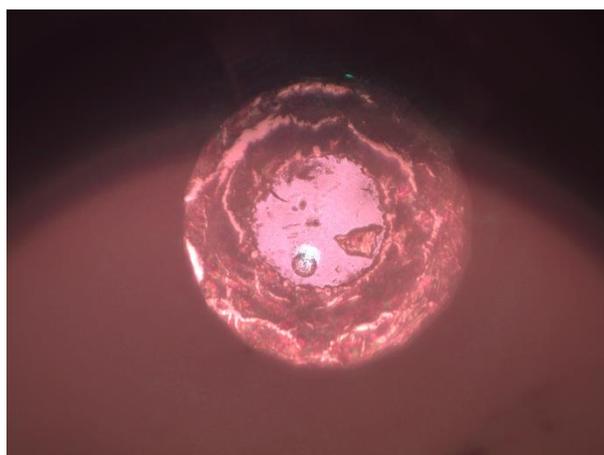
No experimento sob alta pressões utilizou-se junto ao espectrômetro triplo uma célula de membrana com bigorna de diamante (*Membrane Diamond Anvil Cell – MDAC*) [21]. Um corte transversal desta célula está representado na figura 2.5. Este sistema funciona como um quebra nozes [22] onde a amostra e uma lasca de rubi são colocadas em um orifício localizado entre dois diamantes, um móvel e outro fixo. O diamante móvel é deslocado ao passo que é empurrado por uma membrana que é preenchida gradualmente por um gás. Este tipo de célula de pressão foi pioneiro na França [23] e a membrana pode ser preenchida com diversos gases como argônio, neônio, hélio, entre outros [22]. A

principal vantagem deste tipo de célula é a maior precisão no controle da variação da pressão interna da mesma, uma vez que temos um controle muito preciso da quantidade de gás que preenche a membrana. No presente estudo foram realizadas duas experiências para estudar faixas de pressão diferentes, mas ambas com gaxetas de aproximadamente 0.20 mm.



**Figura 2.5.** Corte transversal de um modelo de célula de bigorna de diamantes com membrana

Na primeira experiência foi utilizada uma gaxeta dentada onde foi depositada uma amostra de aproximadamente  $2000 \mu\text{m}^2$  (figura 2.6), com intervalos de medidas de aproximadamente 0,5 GPa chegando até 13 GPa. Na segunda experiência utilizou-se uma gaxeta convencional com intervalos de medidas de aproximadamente 0,3 GPa para acompanharmos com maiores detalhes o comportamento do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  de 0 GPa até 3 GPa.



**Figura 2.6.** Câmara de pressão utilizada nas análises da amostra de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$

A calibração da pressão dentro da câmara é feita da seguinte forma: uma vez que conhecemos o valor de energia da linha de emissão  $R_2$  do cromo, bem como a energia de

transição  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  que varia na ordem de  $7,53 \text{ cm}^{-1}$  por GPa [24], tal fato nos permite fazer uso da equação (2.11) para determinar a pressão dentro da câmara.

$$\Delta P = \frac{R_1 - R_2}{7,53} \quad (2.11)$$

Dessa forma, a calibração da pressão interna das câmaras é determinada pelas linhas de emissão do fragmento de rubi [21] que é colocado na gaxeta junto com a amostra e o meio compressor no momento de montagem das câmaras. O meio compressor tem como principal finalidade manter a amostra sob pressão hidrostática, garantindo assim que toda a estrutura cristalina do material esteja sobre a mesma tensão. Existem várias possibilidades para escolha de um meio compressor: óleo mineral, gases (argônio, hélio), entre outros [25, 26]. Neste estudo utilizamos o óleo mineral (nujol) como meio compressor.

### 3 ESTRUTURA CRISTALINA DO $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$

Até o presente momento não há uma determinação precisa sobre a estrutura cristalina do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , tendo em vista que muitos autores propuseram diferentes classificações estruturais para as faces cristalinas do mesmo. Estas propostas estão contidas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Estruturas cristalinas do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  sob condições ambiente

$\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$						
T(K)	Simetria	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta^\circ$	Ref.
300	$P2_1/m, P2_1$	10.67	10.61	28.47	90.3	[27]
300	$C2, Cm, C2/m$	10.64	10.61	28.47	90.28	[4]
298	$P2_1/m, P2_1$	10.64	28.52	10.64	90	[2]

Uma vez que estes cristais também apresentam um processo de torção em suas camadas da rede cristalina (denominadas como planos em *twin*), e estes planos em *twin* podem gerar diferentes reflexões, quanto menor o cristal, menor será o número de camadas presentes em sua estrutura. Dessa forma, devemos utilizar o menor conjunto de partículas possível para difração de raios-X no intuito de conseguirmos a menor orientação preferencial de camadas. Assim, nossas análises de difração de raios-X foram realizadas em microcristais de diâmetros de aproximadamente 37  $\mu\text{m}$ .

Quando o resultado do difratograma é comparado com simulações teóricas para os difratogramas dos grupos pontuais disponíveis na literatura (Tabela 3.1), podemos observar que o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  pode apresentar qualquer simetria proposta por outros autores, pois os modos obtidos apresentam considerável concordância com aqueles estipulados para os grupos pontuais apresentados (figura 3.1).

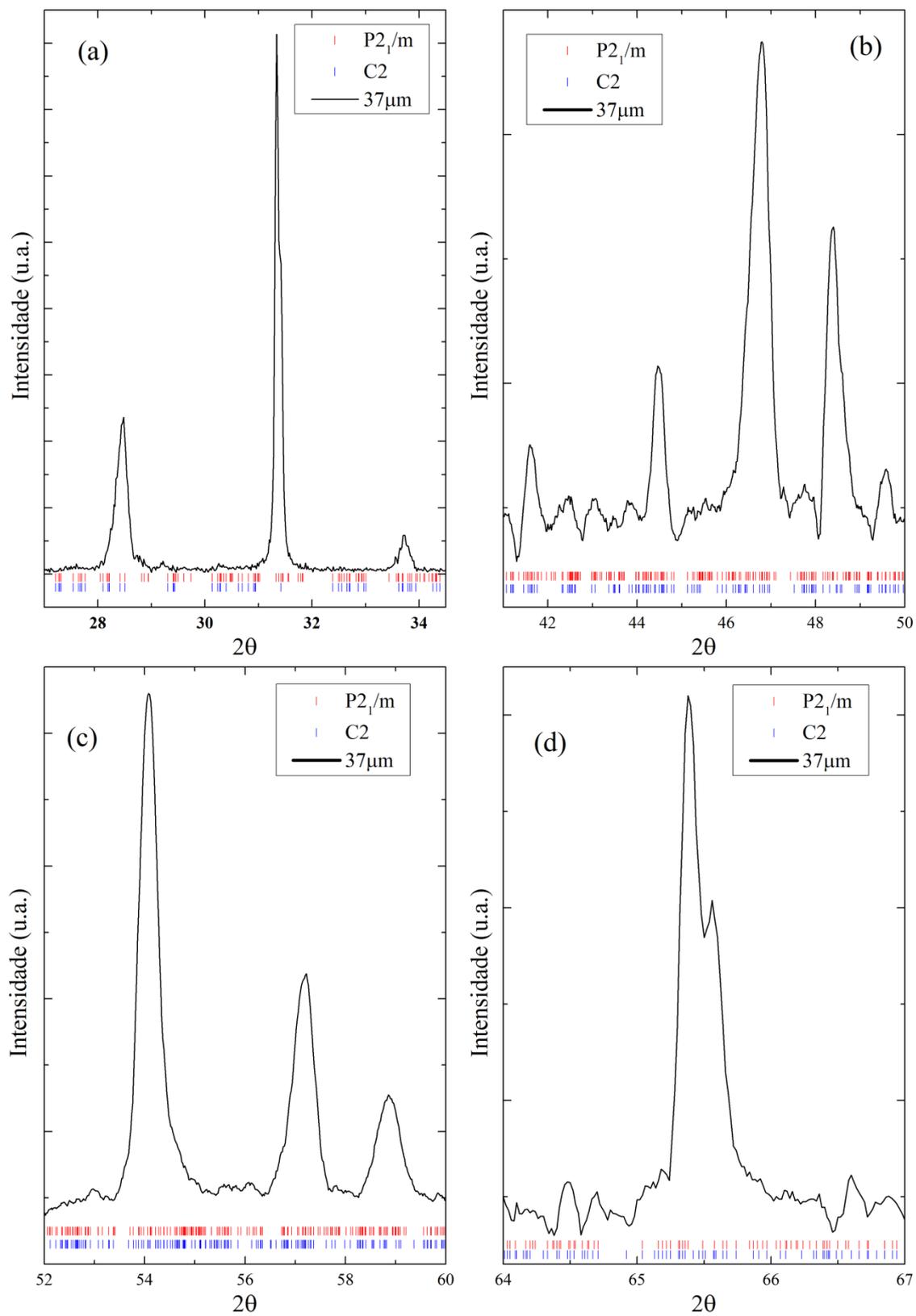
Na figura 3.1(a) podemos observar 3 reflexões mais intensas em: 28.42, 31.34 e 33.7°. O primeiro pico observado do difratograma em 28.42° pode ser encontrado para grupos pontuais  $C2$  e  $P2_1/m$ , enquanto que o pico localizado em 31.34° pode ser visto somente em grupos de simetria  $C2$  e o pico em aproximadamente 33.7° pode ser encontrado em qualquer das duas simetrias.

Na figura 3.1(b) encontramos também 3 reflexões mais intensas, um em 44.48°, o mais intenso em 46.8° e um pico em 48.4°. Os modos em 44.48° e 46.8° podem ser encontrados em qualquer das duas simetrias, enquanto que o modo em 48.4° pode ser encontrado somente em cristais de simetria  $P2_1/m$ .

Na figura 3.1(c) encontramos 3 reflexões intensos: 54.08, 57.2 e 58.9°. O pico em 57.2° pode ser gerado por qualquer uma das duas simetrias, enquanto que o pico em 54.08 pode ser em gerado por cristais de simetria  $C2$ , ao passo que o pico em 58.9° é gerado por cristais de simetria  $P2_1/m$ .

Na figura 3.1(d) podemos observar duas reflexões mais intensas, um em aproximadamente 65.4° e outro em 65.58° e esses dois picos podem ser originados em cristais que apresentem qualquer das duas simetrias tomadas como exemplo.

Com base nas análises anteriores podemos concluir que qualquer uma das simetrias propostas na literatura são aplicáveis ao  $Pb_8O_5(VO_4)_2$ . Contudo, uma vez que não podemos definir precisamente a organização atômica do  $Pb_8O_5(VO_4)_2$  torna-se difícil uma determinação precisa sobre suas simetrias. Dessa forma, devido a imprecisão apresentada nos dados cristalográficos para este composto, uma análise detalhada da teoria de grupo não pôde ser elaborada.



**Figura 3.1.** Comparação entre os difratogramas do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  e os simulados para alguns possíveis grupos pontuais.

Por outro lado, o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  apresenta certas semelhanças com outros elementos da família  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{XO}_4)_2$ , pois estes materiais diferem somente no elemento pentavalente ( $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  e  $\text{V}^{5+}$ ) de sua composição [3]. Assim podemos esperar que os compostos pertencentes a esta família apresentem fases isoestruturais. De acordo com Shannon et al. [28] os raios iônicos dos elementos  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{As}^{5+}$  e  $\text{V}^{5+}$  são 0.174Å, 0.335Å e 0.355Å, respectivamente. Baseando-se em uma coordenação tetraédrica (N=4) para os elementos pentavalente, podemos esperar que o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  apresente uma estrutura cristalina próxima daquela apresentada pelo  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$ , que consiste de uma estrutura monoclinica de grupo espacial  $\text{C}_{2h}^3$  [3]. As estruturas cristalinas dos demais compostos desta família à temperatura ambiente estão contidas na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2.** Estrutura cristalina dos demais compostos da família  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{XO}_4)_2$

Elemento	Simetria	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ °	Ref.
$\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$	C2/m	10.79	10.42	14.61	98.08	[29]
$\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{PO}_4)_2$	C2/m	10.64	10.20	14.35	98.32	[29]

Com base nesta possível semelhança entre estes compostos, a figura 3.2 traz um comparativo entre os padrões de difração de raios-x obtidos para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  com aquele simulado para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$ . No caso do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , além do difratograma já apresentado, incluímos nessa figura um padrão de difração obtido em amostras *bulk*. Estas amostras em particular devem apresentar um formato de lâminas que clivam facilmente ao longo da direção perpendicular à face maior. Portanto, podemos esperar o difratograma característico de uma amostra fortemente orientada.

Na região entre 27° e 35° o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  apresentou 3 reflexões (figura 3.2(a)) para amostras de diâmetros da ordem de 37 µm e apenas 1 reflexão quando realizamos medidas em cristais *bulk*. Contudo, o pico em 28.48° obtido para cristais com diâmetro ordem de 37 µm pode ser atrelado ao pico em 28.77° gerado para o arsenato; O pico central nesta região, que para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  se encontra em 31.34°, pode ser relacionado à reflexão localizado em 30.9° para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$  e que pertencente ao plano (005). O fato desta reflexão ser a única exibida em cristais *bulk* de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  pode ser um indício para o fato de que cristais apresentam uma orientação preferencial ao longo do parâmetro de rede *c*. A reflexão de menor intensidade localizada em 33.72° no  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  pode estar relacionada aquela em 33.22 no  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$ .

Na região entre 42° e 50° (figura 3.2(b)) o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  apresentou três reflexões em amostras de diâmetros da ordem de 37  $\mu\text{m}$  e apenas uma reflexão para cristais *bulk*. O pico em 44.4° no  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  é muito semelhante ao pico que está localizando em 43.8° pertencente ao plano (007) para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$ . Vale ressaltar que esta foi a única reflexão observada em cristais *bulk* de vanadato. A reflexão obtida em 46.78° exibida pelo  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  é o mais intenso e deve estar relacionado ao pico em 46.9° no  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$  e o pico em 48.36° no observado no vanadato se relaciona aquele em 48.57° simulado para o arsenato.

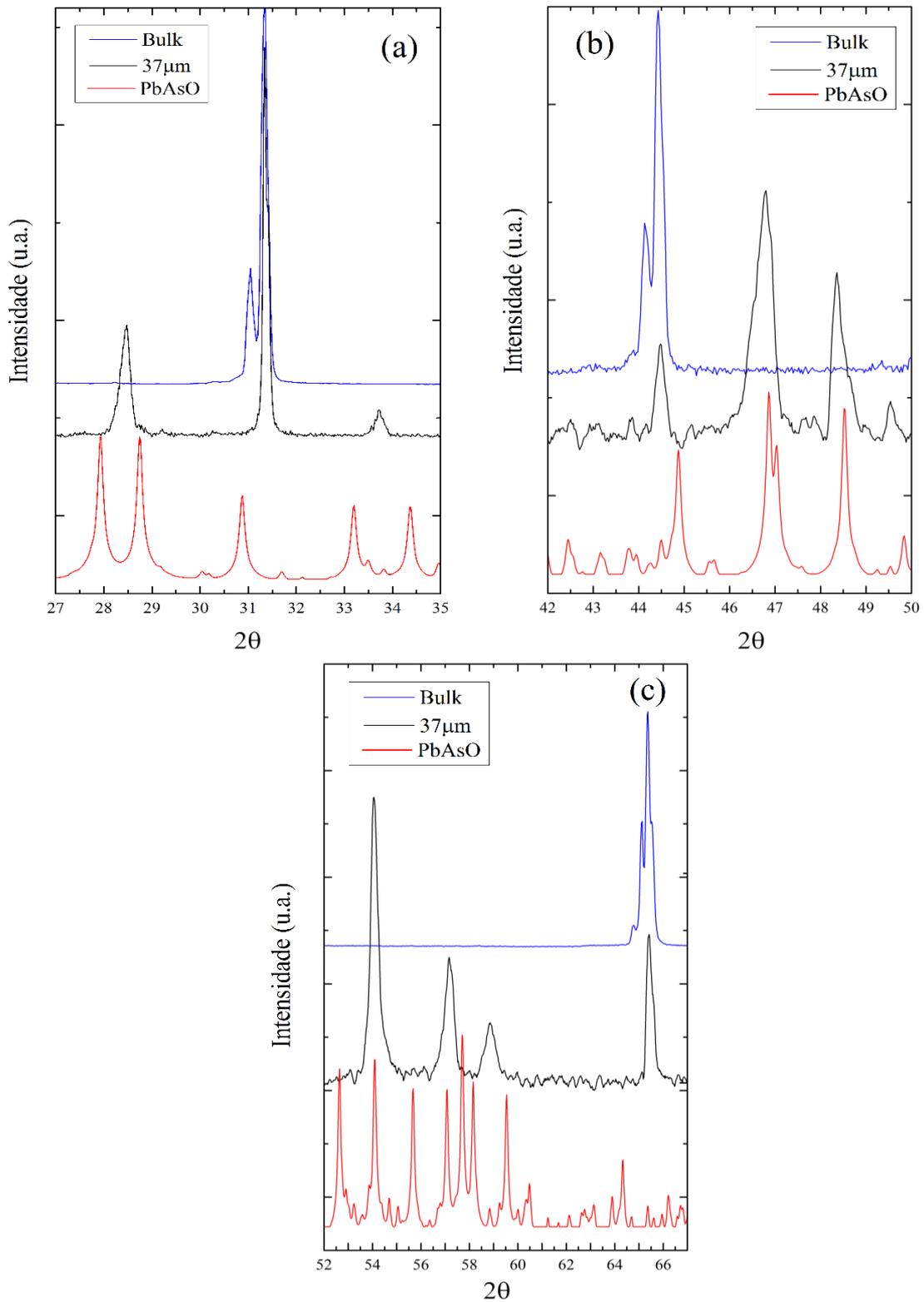
Entre 52° e 60° (figura 3.2(c)) o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  apresentou 3 reflexões para cristais de diâmetros da ordem de 37  $\mu\text{m}$ , mas nenhuma reflexão foi observada nos cristais *bulk*. A reflexão localizada em 54.08° no vanadato também pode estar apresentada no arsenato como a reflexão em 54.13°. O segundo pico mais intenso obtido para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  e localizado em 57.18° está relacionado com pico em 54.12° no  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$  e a reflexão em 58.9° pode ser relacionado à reflexão apresentada pelo arsenato em 58.88°.

Na região entre 62° e 67° (figura 3.2(c)) os dois tipos de cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  apresentaram somente duas reflexões. Estas reflexões ocorrem em 65.3° e 65.56° para o vanadato e devem relacionar-se com aquela em 64.4° contida no plano (0010) para  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$ .

Em resumo, as reflexões observadas na amostra com cristais *bulk* de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  podem ser correlacionadas com os planos (005), (007) e (0010), isto é, planos da família (00h). Dessa forma, podemos concluir que o processo de crescimento a qual o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  foi submetido determinou a formação de lâminas cuja superfície maior é perpendicular ao eixo *c* da rede cristalina deste composto.

Com base nos dados da Tabela 3.2 e na disposição dos picos de reflexão obtidos no estudo de difração de Raios-X dos dois compostos, podemos inferir que a organização estrutural sob temperatura ambiente do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  está relacionada com a do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$ , bem como com os demais elementos pertencentes à esta família pelo dobramento do parâmetro de rede *c*. Desta forma, podemos afirmar que a estrutura do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , assim como os demais compostos desta família, deve ser constituída de camadas de PbO intercaladas com camadas de tetraedros de  $\text{VO}_4^{3-}$  e seu espectro vibracional deve ser dominado por modos internos destes tetraedros em regiões de altas

energias, enquanto que para regiões de baixo número de onda ele é dominado pelas vibrações das camadas de PbO.



**Figura 3.2.** Difratoograma obtido para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  comparado com o difratoograma simulado para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$

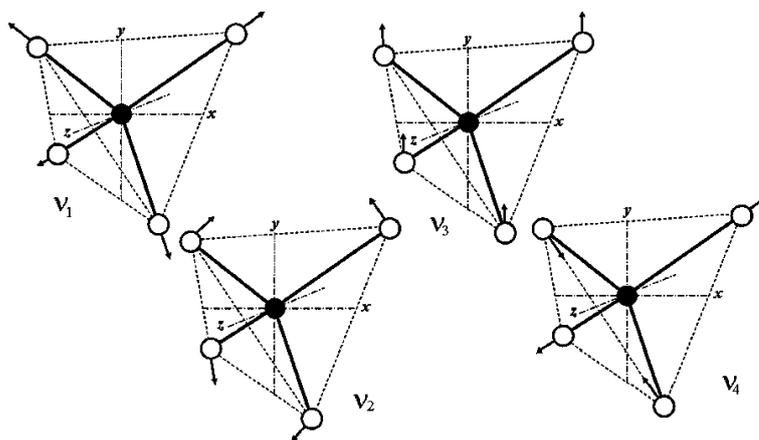
## 4 RESULTADOS

### 4.1 Vibrações dos Íons $(\text{XO}_4)^{3-}$

Os compostos pertencentes à família  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{XO}_4)_2$  são basicamente formados por duas sub-redes de íons  $\text{PbO}$  e  $(\text{XO}_4)^{3-}$  [3]. O íon  $(\text{XY}_4)^{3-}$  apresenta uma estrutura tetraédrica e grupo pontual  $T_d$ . Os modos de vibração deste grupo estão contidos na representação irreduzível do grupo pontual  $T_d$  da seguinte forma:

$$\Gamma = A_1(\nu_1) + E(\nu_2) + F_1(T) + 3F_2(R, \nu_3, \nu_4) \quad (1.2)$$

Assim, íons  $\text{XY}_4$  possuem duas representações triplamente degeneradas associadas às rotações (R) e translações (T) e os modos internos de vibração:  $\nu_3$  e  $\nu_4$  triplamente degenerados,  $\nu_2$  duplamente degenerado e  $\nu_1$  totalmente simétrico. Estes quatro modos normais de vibração são Raman e infravermelho ativos. Para grupos desta família adotaremos a notação  $\nu_1$  para modos de estiramento (*stretching*) simétrico,  $\nu_3$  para modos de estiramento antissimétricos e  $\nu_2$  e  $\nu_4$  para deformações (*bending*) simétricas e assimétricas, respectivamente [3].



**Figura 4.1.** Modos normais de vibração do íon  $\text{XY}_4$ .

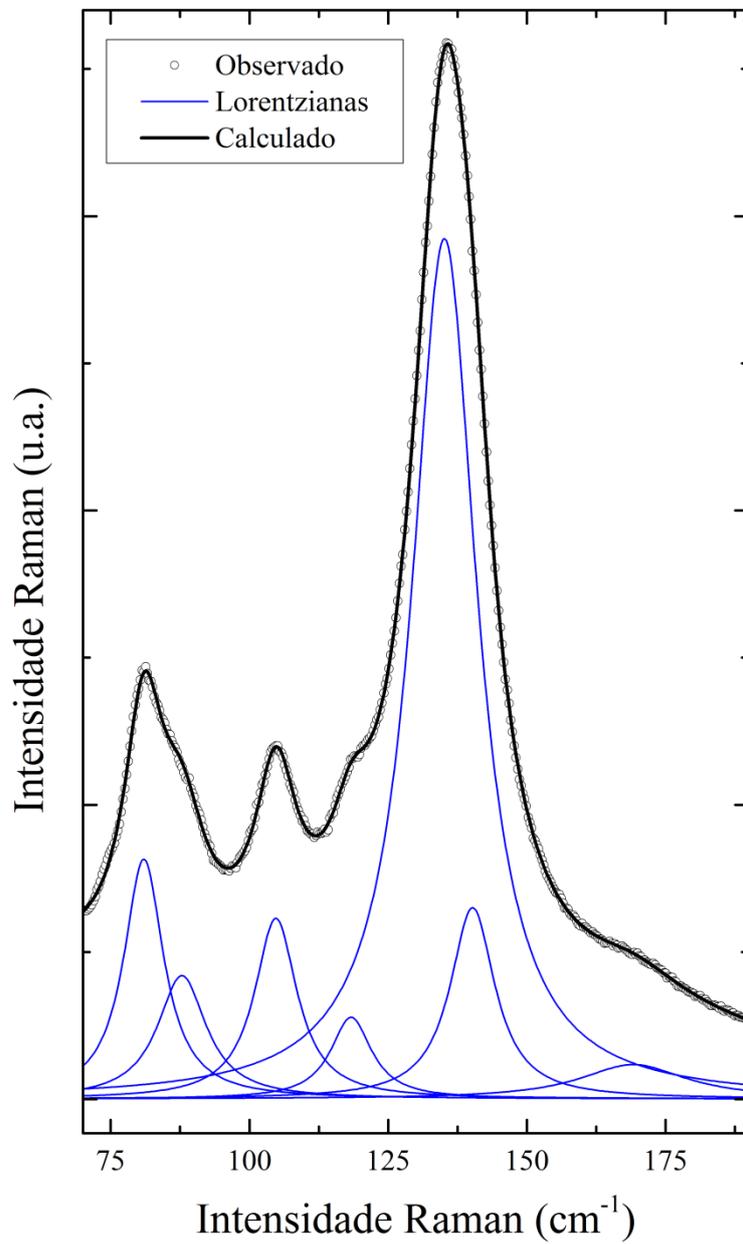
## 4.2 Espectros sob Condições Ambiente

Como discutido anteriormente, os modos internos do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  são determinados pelos tetraedros de  $\text{VO}_4^{3-}$ . De acordo com a literatura os modos pertencentes a este grupo ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ) estão localizados na região entre  $200$  e  $900\text{cm}^{-1}$  [30]. Basicamente, os modos translacionais ou libracionais de vibração da rede formada por cadeias de PbO estão localizados abaixo de  $200\text{cm}^{-1}$ , os modos  $\nu_2$  e  $\nu_4$  são esperados entre  $200$  e  $700\text{cm}^{-1}$  e os modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  são esperados entre  $700$  e  $900\text{cm}^{-1}$ .

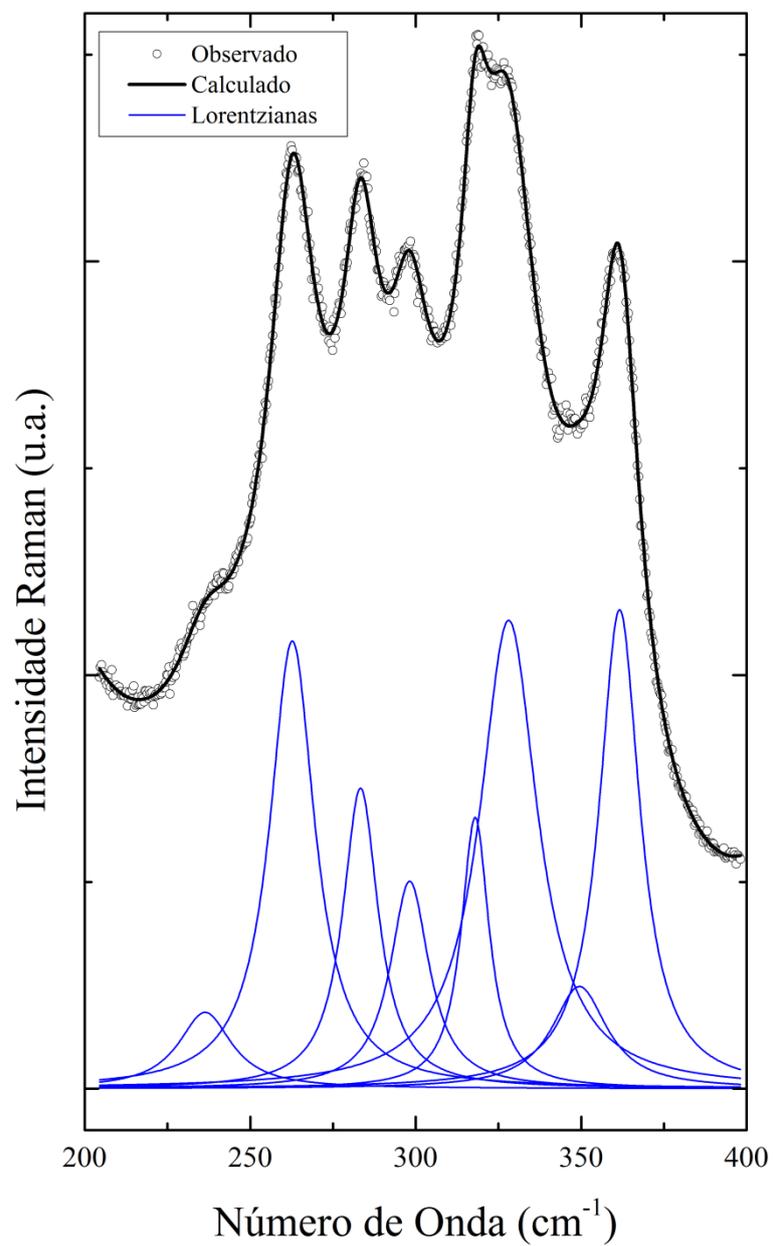
As figuras 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5 mostram os espectros Raman obtidos sob condições ambiente para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ . Primeiro discutiremos estes espectros onde podemos visualizar vinte e sete modos vibracionais.

Na figura 4.2 observamos o espectro Raman para baixos número de onda, nesta região encontramos os modos externos relacionados com translações dos íons  $\text{VO}_4^{3-}$  e PbO e acoplamentos com librações dos íons  $\text{VO}_4^{3-}$ . Nesta região encontramos 7 modos vibracionais. Analisando os resultados obtidos por outros autores para compostos de PbO [31];  $\text{PbHAsO}_4$  e  $\text{PbHPO}_4$  [32]; e  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SeO}_4)_2$  [33], podemos concluir que banda mais importante e mais intensa nesta região espectral é aquela em  $138\text{cm}^{-1}$  por apresentar-se como uma banda característica dos compostos que exibem a estrutura de PbO. Esta banda foi classificada pelos autores como um estiramento simétrico de ligações Pb-O [3].

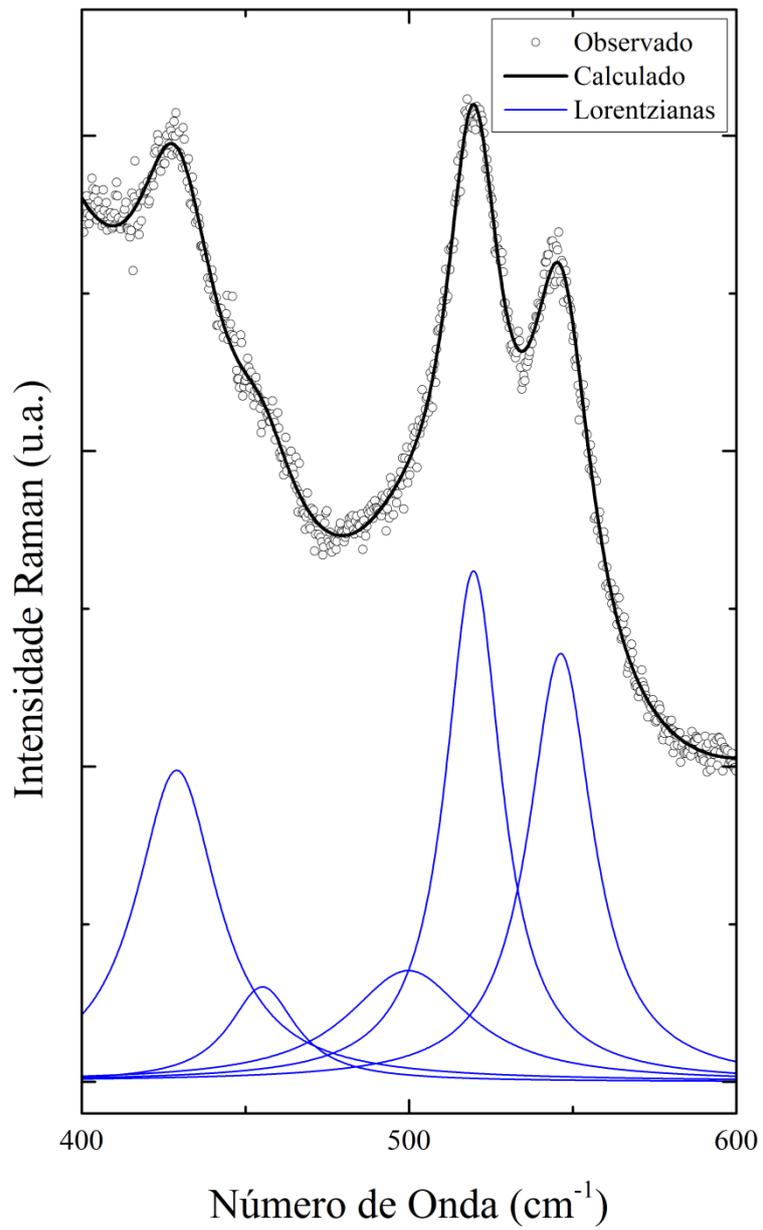
Na região de médio número de onda se localizam os modos de deformação  $\nu_2$  e  $\nu_4$ , encontramos 13 (treze) modos vibracionais. As regras de intensidade referentes ao  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  para estes modos afirmam que no espectro Raman os modos do tipo  $\nu_2$  devem ser mais intensos que os modos do tipo  $\nu_4$  [33, 34]. Observamos dois grupos de bandas bem separadas no espectro através das figuras 4.3 e 4.4, onde observamos 8 modos entre  $200$  e  $400\text{cm}^{-1}$  classificados como modos  $\nu_2$  (figura 4.3) e 5 modos entre  $400$  e  $600\text{cm}^{-1}$  classificados como  $\nu_4$  (figura 4.4). A diferença entre o número de modos entre a vibrações  $\nu_2$  e  $\nu_4$  deve estar relacionada com as vibrações das camadas de PbO [3] que devem anular umas às outras.



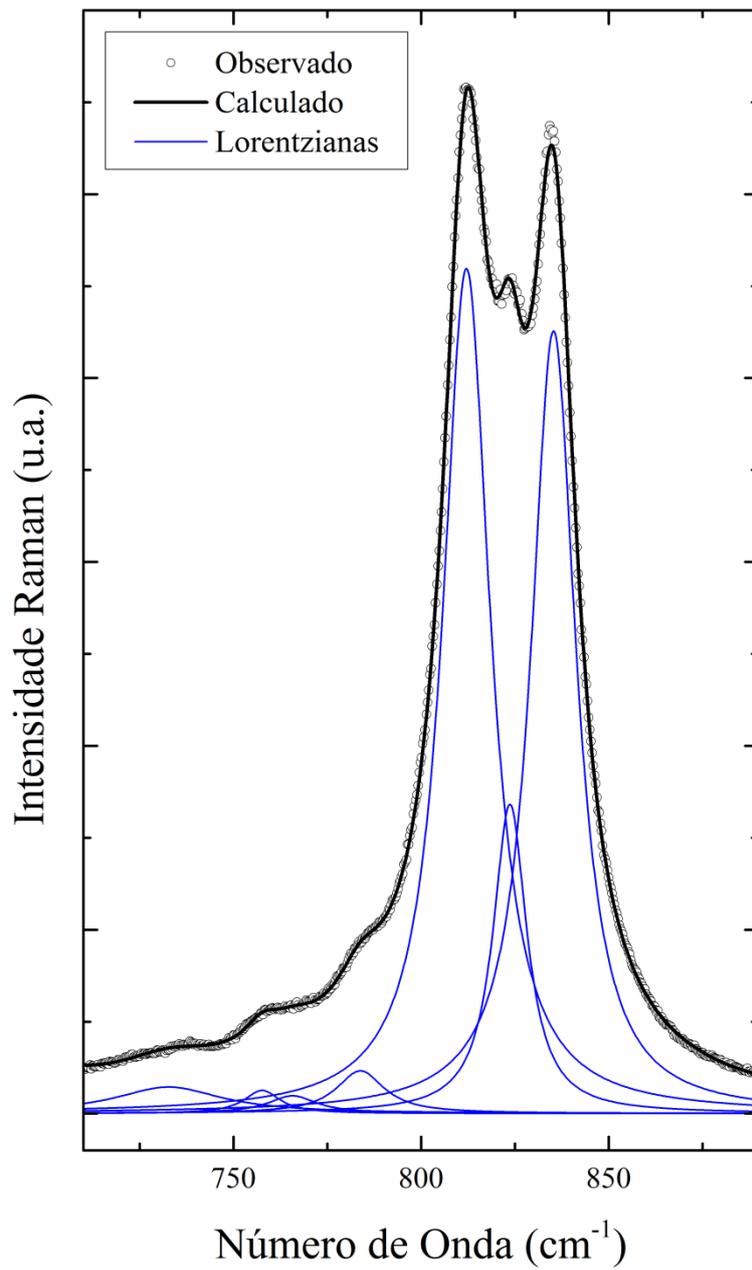
**Figura 4.2.** Espectro Raman à temperatura Ambiente do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 75 a 200 $\text{cm}^{-1}$



**Figura 4.3.** Espectro Raman à temperatura Ambiente do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 200 a 400 $\text{cm}^{-1}$



**Figura 4.4.** Espectro Raman à temperatura Ambiente do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 400 a 600 $\text{cm}^{-1}$



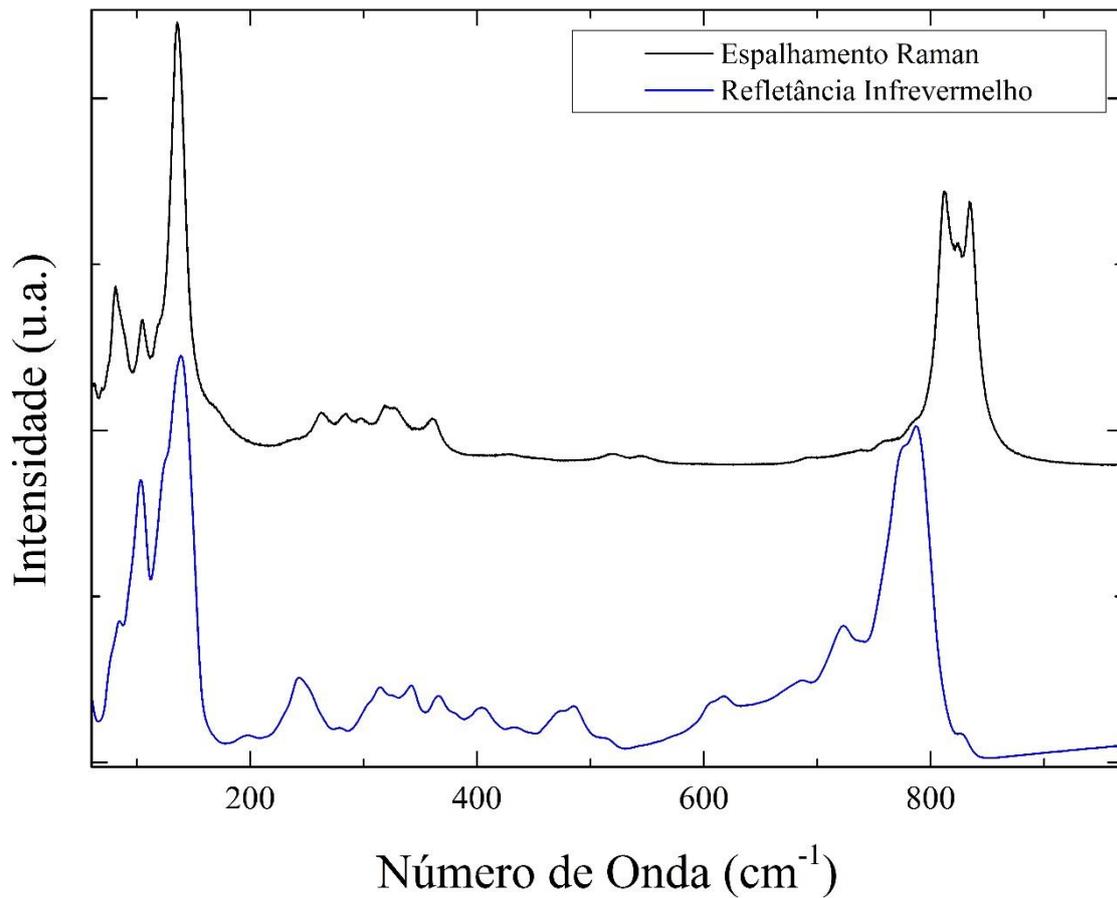
**Figura 4.5.** Espectro Raman à temperatura ambiente do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 700 a 900 $\text{cm}^{-1}$

Na região entre 700 e 900  $\text{cm}^{-1}$  foram encontrados 7 modos vibracionais, figura 4.5. Nesta região se localizam os modos de frequência  $\nu_1$  e  $\nu_3$  e, para o espectro Raman, os modos  $\nu_1$  são mais intensos que os modos  $\nu_3$  quando os compostos em estudo apresentam tetraedros de vanadato, selenato, fosfato e arsenato [3]. Assim, podemos associar as bandas em 812, 823 e 835  $\text{cm}^{-1}$  como vibrações do tipo  $\nu_1$  e as bandas localizadas em 732, 757, 765 e 783  $\text{cm}^{-1}$  são associadas como vibrações do tipo  $\nu_3$ .

Também foram realizadas medidas de refletância difusa no infravermelho com cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  sob condições ambiente de temperatura e pressão. Os resultados obtidos para cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  estão apresentados na figura 4.6. Nesta figura também podemos comparar os modos vibracionais presentes na análise de refletância no infravermelho e os modos presentes no espalhamento Raman, aqui notamos algumas similaridades em relação ao espectro Raman discutido anteriormente.

Na região de baixas energias esperamos visualizar os modos externos, que se estendem até frequências de 200  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta faixa podemos notar que um modo em torno de 135  $\text{cm}^{-1}$  tem sua intensidade destacada em relação aos demais modos desta região. Este comportamento é semelhante aquele observado nos espectros Raman de compostos constituídos de camadas de PbO onde encontramos um modo de intensidade destacada por volta de 138  $\text{cm}^{-1}$ .

Na região de médio número de onda (200 até 400  $\text{cm}^{-1}$ ), onde estão localizadas as deformações simétricas ( $\nu_2$ ) e assimétricas ( $\nu_4$ ), podemos visualizar 12 modos, onde 7 modos, localizados entre 200 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , devem corresponder a vibrações  $\nu_2$  e 5 modos, entre 400 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes a vibrações  $\nu_4$ . Fica evidente também que nesta análise de infravermelho os modos  $\nu_4$  apresentam-se com maior intensidade. Ao contrário do que foi observado nas relações de intensidade no espalhamento Raman, os modos  $\nu_4$  apresentam uma boa intensidade relativa com os modos  $\nu_2$  no infravermelho, isso decorre do fato de os modos  $\nu_4$  serem deformações assimétricas fazendo com que essas moléculas se apresentem mais propícias à formação de dipolos elétricos que são requisitos fundamentais para atividade no infravermelho.



**Figura 4.6.** Espectros de Refletância difusa no Infravermelho e Espalhamento Raman obtidos para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  sob condições ambiente de temperatura e pressão.

Na região de mais altas energias, onde deveríamos encontrar os modos de estiramento simétrico ( $\nu_1$ ) e antissimétricos ( $\nu_3$ ) obtivemos 5 modos para o espectro de infravermelho. Devemos lembrar que os modos  $\nu_1$  estariam localizadas a partir de 800  $\text{cm}^{-1}$  e, no caso de espalhamentos Raman, seriam mais intensos que os modos  $\nu_3$ , localizados entre 700 e 800  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, em análises de espectro de infravermelho podemos notar que os modos de vibração  $\nu_3$  apresentam-se em maior número e mais intensos que os modos de vibração  $\nu_1$ , isso ocorre novamente por conta da maior formação de dipolos durante os estiramentos antissimétricos. A partir de 700  $\text{cm}^{-1}$  podemos observar os 4 modos de vibração  $\nu_3$  bastante intensos, enquanto que somente 1 modo de vibração  $\nu_1$  localizado nas proximidades de 830  $\text{cm}^{-1}$  e de pouca intensidade pôde ser observado.

Contudo, pode-se inferir que para espectros de infravermelho, os modos vibracionais também são dominados pelas vibrações do grupo  $\text{VO}_4^{3-}$  e os modos da rede de PbO podem ser observados em frequências até 200  $\text{cm}^{-1}$ . As relações de intensidade entre os modos  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  se invertem se comparadas aquelas observadas durante o espalhamento Raman, pois, nos espectros de infravermelho, os modos  $\nu_3$  e  $\nu_4$  tendem a formar dipolos elétricos mais intensos, dando origem a fortes bandas de infravermelho. Uma comparação entre os espectros Raman e infravermelho também nos permite acreditar que o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  apresenta um centro de inversão, uma vez que cristais com centro de inversão em sua rede cristalina não permitem a atividade de um mesmo modo no espectro Raman e infravermelho ao mesmo tempo. Ainda que esta hipótese esteja de acordo com os principais grupos espaciais propostos para este composto, estes resultados não são totalmente conclusivos.

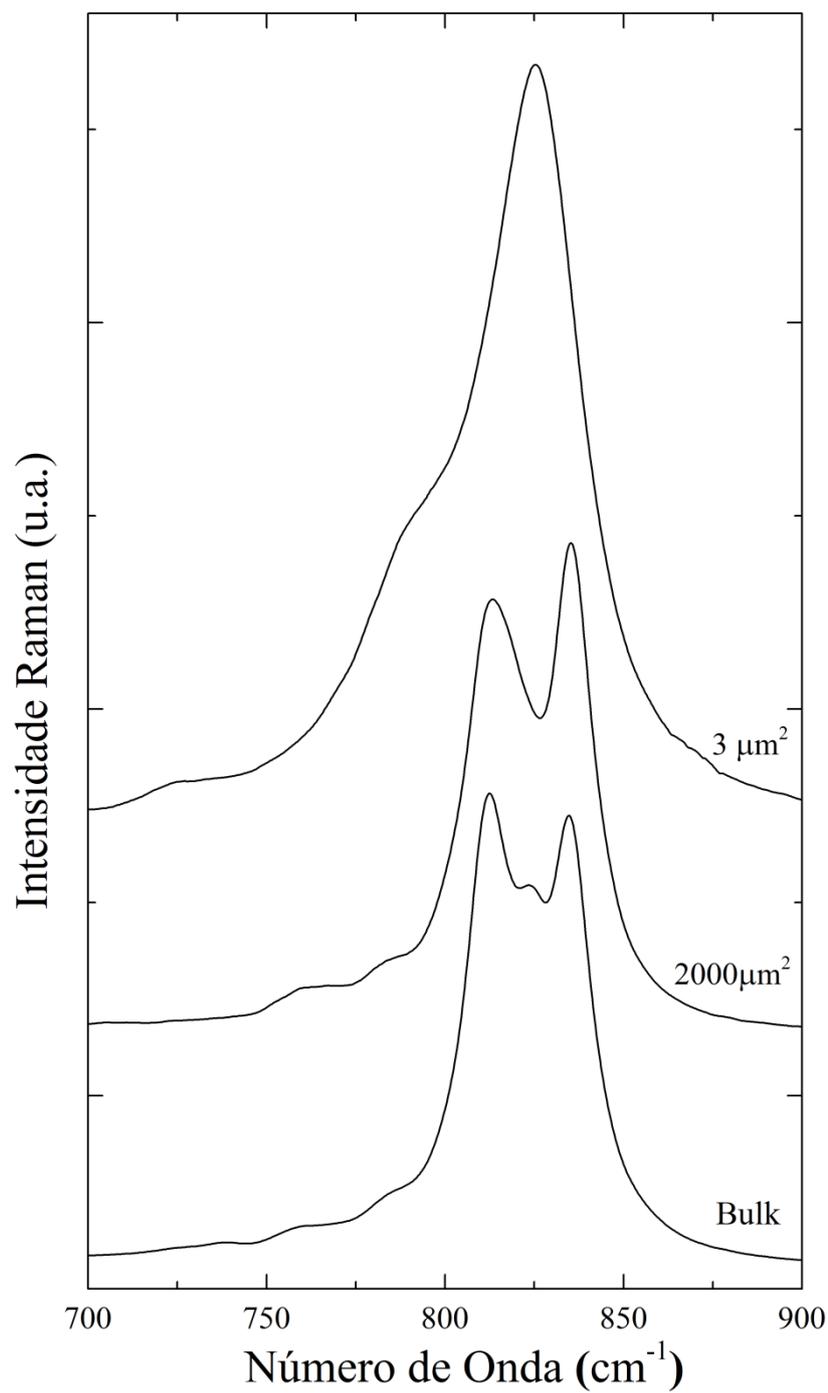
### 4.3 Efeito do Tamanho dos Cristais sob condição Ambiente

Materiais ferroelásticos tem sua fase ferroelástica caracterizada, entre outros fatores, pela presença de estrutura de domínios nos cristais bem como pela forma como os mesmos se apresentam. Esta estrutura de domínios não depende somente do histórico de temperatura ou pressão do cristal, mas certas condições do cristal também contribuem. Em cristais muito pequenos, por exemplo, a quantidade de energia necessária para manter os domínios, formando as paredes de domínios, é um fator tão impactante que, com a diminuição do tamanho do cristal, este apresentará uma tendência a configura-se como um cristal de domínio único. Assim, uma quantidade apreciável de energia é empregada nas paredes de domínio e isto deve induzir a adição de um termo a mais, referente a esta energia de domínios, na energia livre de um cristal ferroelástico. Dessa forma, fatores característicos destes compostos como temperaturas de transição podem ser influenciadas pelas paredes de domínios e, por consequência, pelos tamanhos de cada cristal analisado.

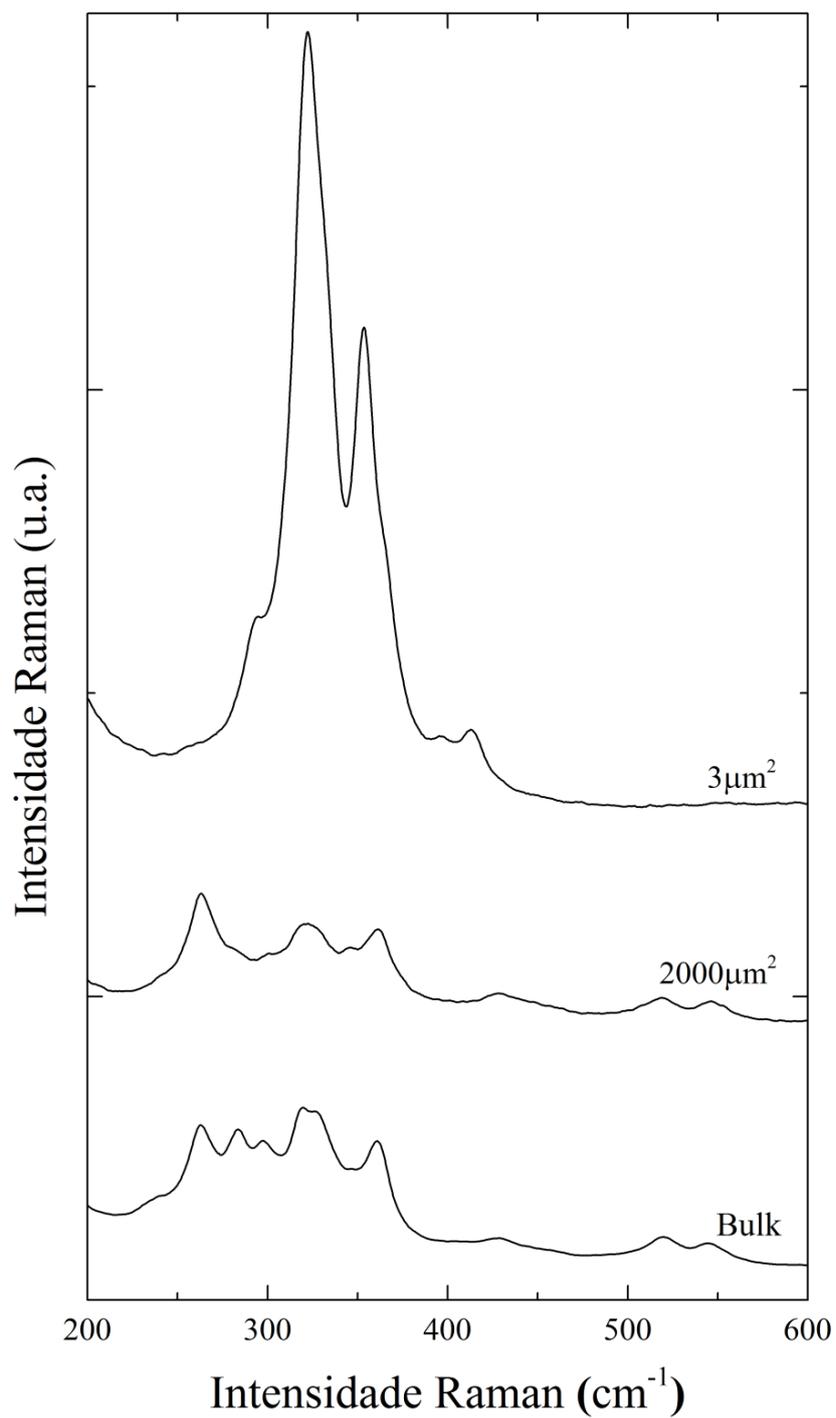
Ainda que esta relação entre as dimensões dos cristais e os padrões de domínios apresentados pelos mesmos não seja muito claramente definida, medidas experimentais comprovam o fato de que cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  com tamanhos diferentes, sob as mesmas condições de temperatura e pressão, podem apresentar diferentes espectros Raman sugerindo a existência de transformações estruturais induzidas pelas dimensões dos cristais.

Desta forma, analisamos diferentes cristais sob condições ambiente de temperatura e pressão para acompanharmos a influência do tamanho de cada cristal no espectro Raman gerado pelos mesmos. As superfícies destes cristais variam de  $3 \mu\text{m}^2$  até superfícies superiores a  $4000 \mu\text{m}^2$  as quais denominaremos como cristais *bulk* daqui em diante. Para determinação dos diferentes tamanhos de cristais forma utilizados softwares de processamento de imagem (*ImageJ* – v.1.48) e peneiras de modelo padrão reguladas em *Mesh*. Nas figuras 4.7 a 4.9 estão representados os espectros Raman destes diferentes cristais sob condições ambiente de temperatura e pressão.

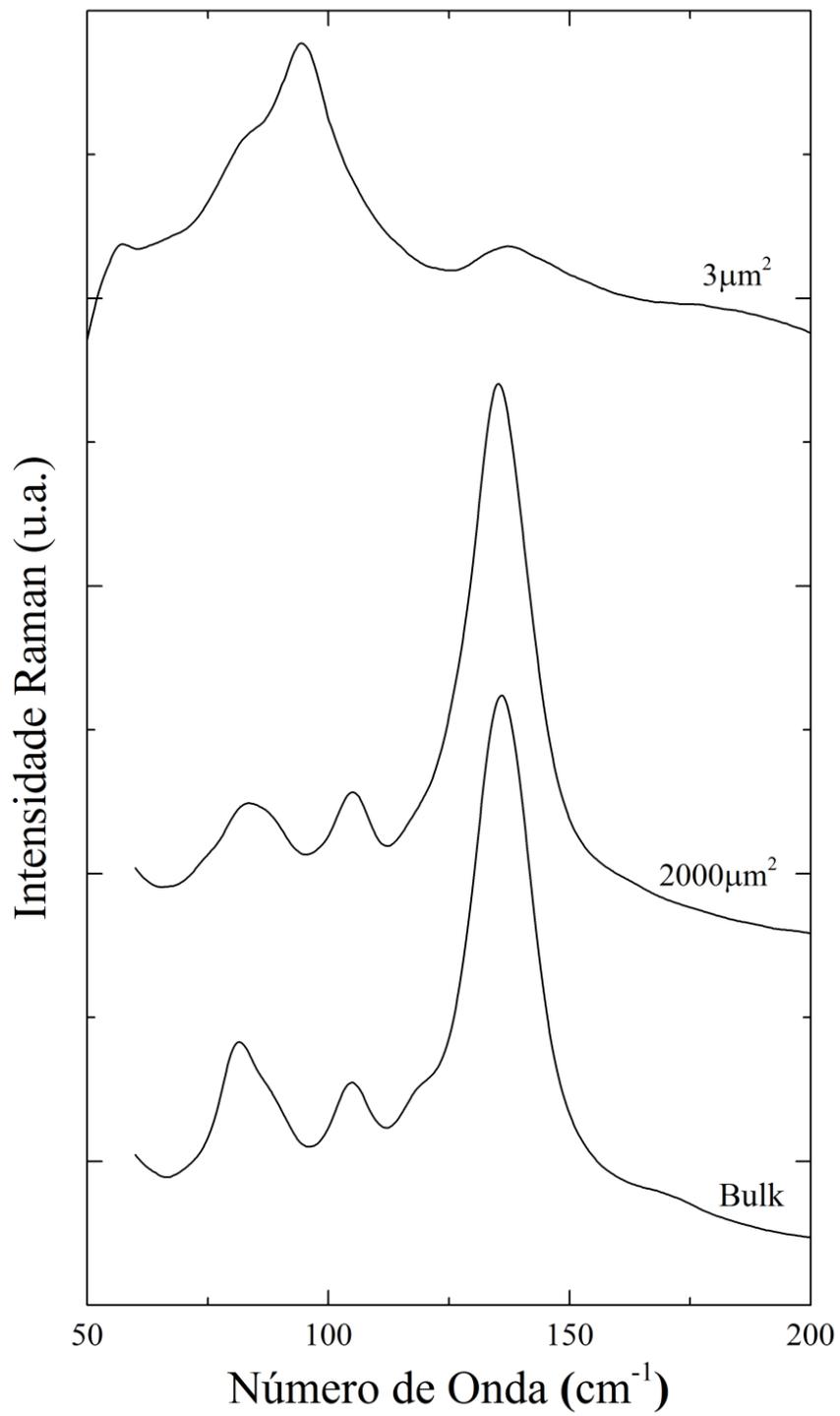
Na região de altos números de onda (figura 4.7) em cristais *bulk* podemos observar todos os modos  $\nu_1$  e  $\nu_3$  como se esperava de acordo com a literatura [35]. Em cristais de superfície da ordem de  $2000 \mu\text{m}^2$  as bandas estiramento  $\nu_3$  mantem-se as mesmas, no entanto a banda central, que em um *bulk* estava em  $823 \text{ cm}^{-1}$ , aparece deslocada para  $819 \text{ cm}^{-1}$ , dando a aparência de observarmos somente dois modos de



**Figura 4.7.** Espectros sob condições ambiente na região de altos números de onda para cristais de diferentes tamanhos.



**Figura 4.8.** Espectros sob condições ambiente na região de médio número de onda para cristais de diferentes tamanhos.



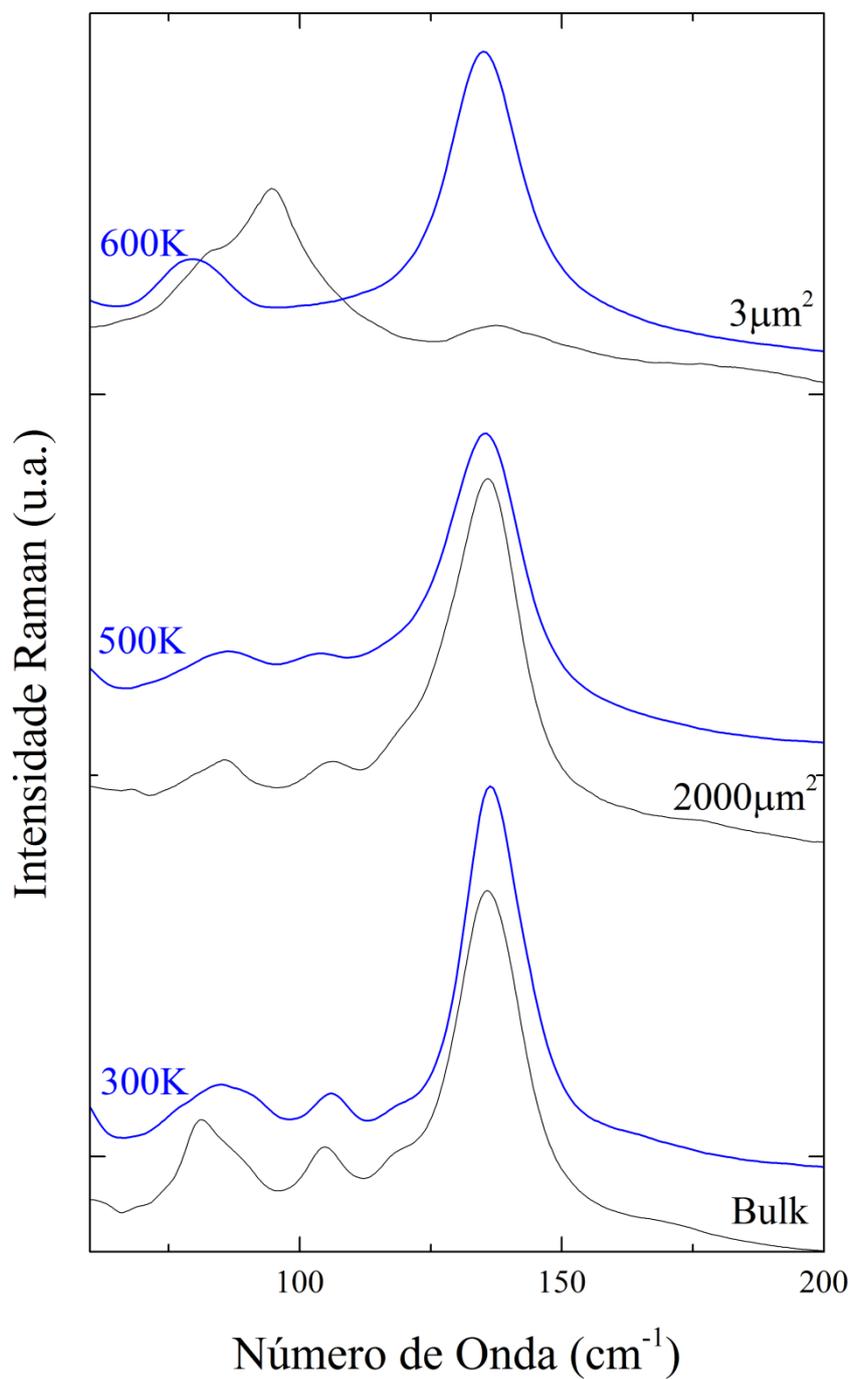
**Figura 4.9.** Espectros sob condições ambiente na região de baixos número de onda para cristais de diferentes tamanhos.

estiramento  $\nu_1$ . Por outro lado, em cristais da ordem de  $3 \mu\text{m}^2$  o modo central desaparece completamente restando apenas uma banda em  $817$  e outra  $828 \text{ cm}^{-1}$ , aparentando a existência de apenas um modo. O estiramento  $\nu_3$  em  $762 \text{ cm}^{-1}$  também desaparece, restando apenas um modo único modo  $\nu_3$  em  $790 \text{ cm}^{-1}$ . Estas mudanças na posição dos modos  $\nu_1$  laterais e o desaparecimento da banda central assemelha-se com mudanças obtidas durante a transição de primeira ordem em estudos de temperatura realizados na literatura [2, 3], este comportamento deve ser ocasionado por uma reorientação dos tetraedros de  $\text{VO}_4^{3-}$  atrelada à extinção dos domínios ferroelásticos do material.

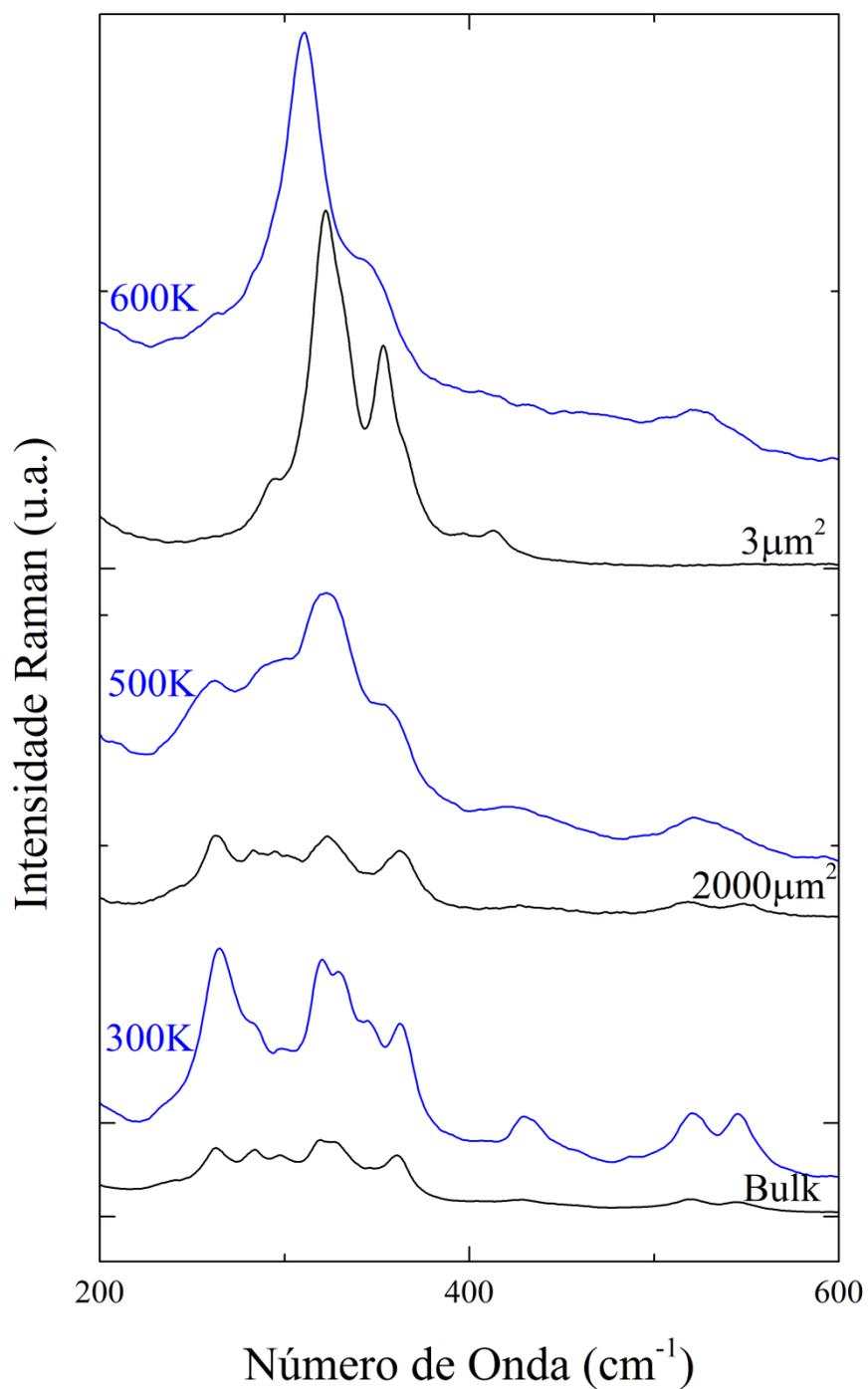
Na região de médio número de onda (figura 4.8), cristais *bulk* apresentaram 8 modos de vibração  $\nu_2$  e 5 modos  $\nu_4$ , enquanto que cristais de superfície da ordem de  $2000 \mu\text{m}^2$  apresentam 7 modos  $\nu_2$ , onde os modos inicialmente em  $328$  e  $317 \text{ cm}^{-1}$  juntam-se em um único modo em  $323 \text{ cm}^{-1}$ , e 4 modos  $\nu_4$ , onde os modos em  $497$  e  $519 \text{ cm}^{-1}$  juntam-se em um único em  $517 \text{ cm}^{-1}$ . Já em cristais da ordem de  $3 \mu\text{m}^2$  observamos cinco modos de deformação  $\nu_2$  com aumento de intensidade em relação aos demais tipos de cristais, mas somente um modo de deformação  $\nu_4$  em  $413 \text{ cm}^{-1}$ .

Na região de baixos números de onda (figura 4.9), onde estão presentes os modos externos do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , podemos observar 9 modos vibracionais em cristais *bulk*, enquanto que em cristais de  $2000 \mu\text{m}^2$  temos apenas 7 modos devido ao desaparecimento dos modos em  $69$  e  $73 \text{ cm}^{-1}$ . Em cristais de  $3 \mu\text{m}^2$ , o modo característico de compostos formados por cadeias de  $\text{PbO}$  ( $137 \text{ cm}^{-1}$ ) desaparece quase que completamente apresentando um aumento de largura bem como uma diminuição de intensidade, o modo que nos demais cristais se localizava em  $85 \text{ cm}^{-1}$  agora desloca-se para  $94 \text{ cm}^{-1}$ . Também percebe-se o aparecimento de uma banda em  $60 \text{ cm}^{-1}$  formada por dois modos em  $60$  e  $55 \text{ cm}^{-1}$ .

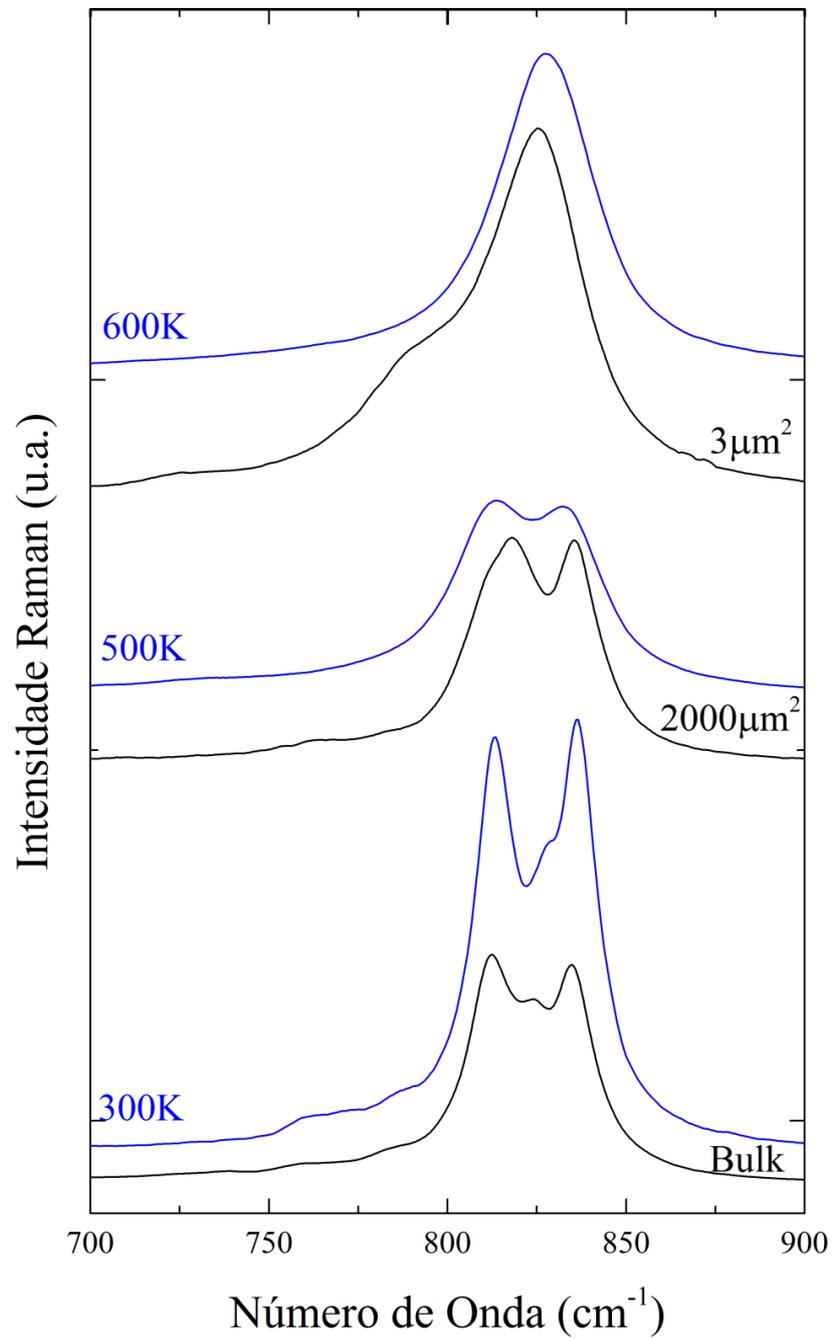
Estes resultados sugerem que poderiam existir transições estruturais induzidas pelo tamanho dos cristais, fazendo com que cristais de diferentes tamanhos possam não apresentar as mesmas fases de estrutura cristalina. Dessa forma, é interessante comparar os espectros Raman obtidos para os diferentes tamanhos de cristais com aqueles das fases de alta temperatura reportados por Oliveira et al. [35] em cristais *bulk*. Esta comparação pode ser acompanhada nas figuras 4.10 a 4.12. Podemos notar claramente que os espectros das amostras com tamanho da ordem de  $2000 \mu\text{m}^2$  apresentam as mesmas características que os da fase ferroelástica intermediária ( $500 \text{ K}$ ). Da mesma



**Figura 4.10.** Comparação entre os efeitos de redução do tamanho do cristal e o efeito da temperatura (Oliveira 2011) nos espectros Raman do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  para números de onda entre 70 e 200  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.11.** Comparação entre os efeitos de redução do tamanho do cristal e o efeito da temperatura (Oliveira 2011) nos espectros Raman do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  para números de onda entre 200 e 600  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.12.** Comparação entre os efeitos de redução do tamanho do cristal e o efeito da temperatura (Oliveira 2011) nos espectros Raman do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  para números de onda entre 700 e 900 $\text{cm}^{-1}$ .

forma, também observamos uma boa correlação entre o espectro da fase paraelástica (600K) e aquele gerado por cristais da ordem de unidades de  $\mu\text{m}^2$ . É importante lembrar que o aparecimento de domínios em compostos ferroelásticos tem como finalidade gerar um estado macroscópico de *strain* nulo como consequência da soma das contribuições dos domínios orientados de acordo com as simetrias perdidas na fase ferroelástica, ou seja, estes domínios ferroelásticos estabilizam possíveis deformações espontâneas, presentes nas estruturas de materiais ferroelásticos. Isto leva à necessidade de formação e paredes de domínio o que implica num custo de energia adicional. O estado de domínios é consequência do equilíbrio entre estes efeitos. No entanto, ao reduzir o tamanho dos cristais, o custo energético das paredes de domínio pode não ser compensado com a cancelamento do *stress* e uma transição de fase pode ser induzida. Deste modo, podemos afirmar que em pequenos cristais a fase paraelástica é estabilizada.

Uma vez que cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  com diferentes tamanhos devem apresentar algumas diferenças em sua estrutura cristalina e, por consequência, em seu espectro Raman, esperamos que o tamanho destes cristais também apresente diferenças nos difratogramas de Raios-X gerados por cada amostra. Assim, análises de diferentes cristais com dimensões de *bulk* e em cristais de aproximadamente 106, 75 e 37  $\mu\text{m}$  de diâmetro também foram analisadas por difração de Raios-X.

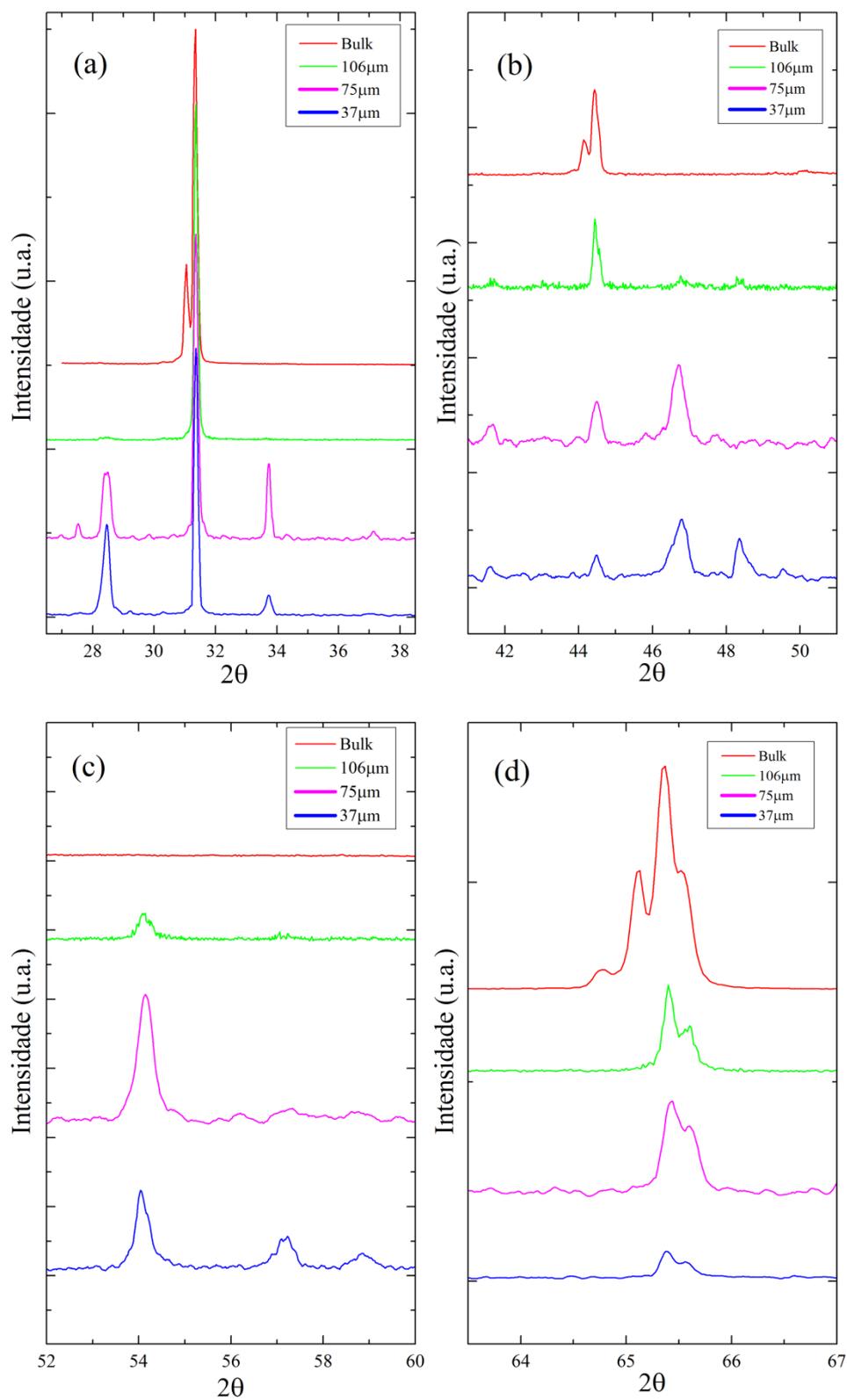
Na figura 4.13(a), na região entre  $27^\circ$  e  $38^\circ$  todos os cristais apresentam o pico mais intenso para este composto localizado em  $31.35^\circ$ , no entanto, apenas os menores cristais apresentaram picos menos intensos em  $28.44^\circ$  e  $33.74^\circ$  evidenciando uma orientação preferencial na presença de domínios que inibe estes picos.

Na figura 4.13(b) este mesmo fenômeno ocorre, o pico em  $44.43^\circ$  é comum à todos os cristais, mas os picos localizados em  $46.74^\circ$  apenas são exibidos nos menores cristais e o pico menos intenso localizado em  $48.34^\circ$  que só está presente em cristais de diâmetros da ordem de 37  $\mu\text{m}$ .

Na figura 4.13(c) encontram-se os picos menos intensos para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  e, como se manifestam apenas com a diminuição do tamanho das partículas, devem ser os mais sensíveis à orientação preferencial (em torno do eixo *c*) observada na estrutura do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ . O pico em  $54.14^\circ$  não é exibido em cristais *bulk* e os picos em  $57.3^\circ$  e  $58.86^\circ$  são quase imperceptíveis em cristais cujos diâmetros são de ordem superior a 37  $\mu\text{m}$ .

Na região que compreende as reflexões entre  $64^\circ$  e  $67^\circ$  (figura 4.13(d)) observamos apenas aquela em  $65.3^\circ$  em todos os tipos de cristal analisados.

A grande diferença espectral obtida nesta parte do estudo indica que os padrões de domínios de cada amostra, bem como a estrutura cristalina apresentada por cada uma, estão diretamente relacionados com suas dimensões. Estes Padrões de domínios também podem ser apresentados em disposições diferentes ou até inexistentes dependendo das dimensões da amostra analisada. Dessa forma, também foram realizadas análises de microscopia ótica polarizada em diversos cristais com variados tamanhos. Os resultados obtidos em amostras de diâmetro da ordem de  $37 \mu\text{m}$  (figura 4.14) reforçaram nossa afirmativa de que, em cristais da ordem de unidades ou dezenas de micrômetros, podemos não visualizar a presença de domínios em suas superfícies. Enquanto que em cristais *bulk* podemos observar facilmente a presença dos domínios ferroelásticos do tipo de cunha ou em V (figura 4.15) mencionados na sessão 1.2 mostrando concordância com os possíveis padrões de domínios reportados na literatura [2].



**Figura 4.13.** Difratoograma de cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  com diferentes tamanhos

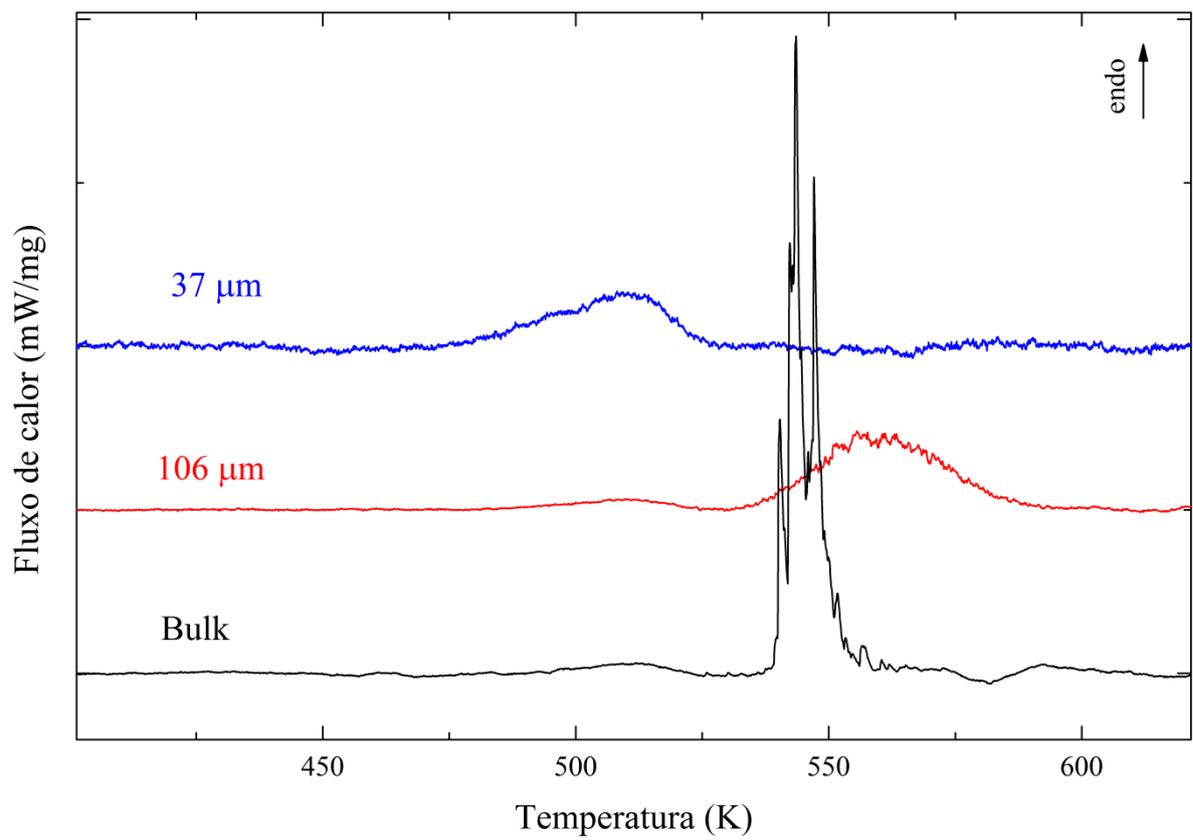


**Figura 4.14.** Cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  com diâmetros da ordem de centenas de micrômetros que apresentam ausência de padrões de domínios ferroelásticos em suas superfícies.



**Figura 4.15.** Cristais bulk de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  sob condições ambientes de temperatura e pressão onde observa-se padrões de domínios ferroelásticos em forma de cunha ou V em suas superfícies.

Também investigamos o efeito do tamanho através de medidas de DSC, como mostrado na figura 4.16. Todas as curvas mostradas apresentam um evento em volta de 500 K, que é possivelmente associado a um artefato da medida. Contudo, podemos observar que na análise de DSC referente a cristais *bulk*, ocorre um conjunto de picos endotérmicos com temperatura de *onset* de 542 K e entalpia total de 2,25 J/g. Estes picos estão relacionados a uma transição de primeira ordem da fase ferroelástica intermediária para a paraelástica, esta transição possui uma considerável histerese [35], sendo que a dispersão nas temperaturas de transição devem-se às variações das estruturas de domínios em cada tipo de cristal. No caso da amostra analisada cujo diâmetro é da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , é esperado que as mesmas se encontrem na fase ferroelástica intermediária, e portanto deveriam exibir esta transição de primeira ordem para a fase paraelástica. De fato isto é observado através de um evento muito largo, mas com aproximadamente a mesma temperatura de *onset* (548 K) e entalpia de transição levemente mais baixa (1,50 J/g). Ainda que não seja exibido nesta figura, durante as análises de descida de temperatura (de 600K até 300K) pudemos observar outro fato interessante. Nestas análises para todas as amostras também foram verificados os mesmos fenômenos, ou seja, estas amostras exibiram uma histerese com valores similares quando suas temperaturas partem de 600 até 300K. Por fim, de acordo com os resultados anteriores, as amostras de diâmetro da ordem de 37  $\mu\text{m}$  já deveriam estar já na fase paraelastica e não deveriam apresentariam este pico endotérmico de transição a alta temperatura. De fato isso ocorre, nenhum pico é encontrado por volta de 540 K em amostras cujo diâmetros são da ordem de 37  $\mu\text{m}$  na correspondente curva de DSC.



**Figura 4.16.** Curvas de DSC de cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  com diferentes tamanhos.

#### 4.4 Espectros sob Altas Pressões

Para investigar o comportamento do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  sob variações de pressão hidrostática, amostras de aproximadamente  $2000 \mu\text{m}^2$  (figura 2.6) foram analisadas. A escolha de cristais com esta ordem de dimensões foi feita levando em conta as limitações de espaço da câmara de alta pressão. Na primeira amostra, utilizamos uma gaxeta dentada que permitiu atingir pressões de até 16.7 GPa com intervalos de aproximadamente 0.5 GPa. Utilizamos também uma segunda amostra onde investigamos com maiores detalhes a região de baixas pressões até 3GPa com intervalos de 0.3 GPa. Os espectros obtidos para as duas amostras estão apresentados nas figuras 4.17 à 4.19.

Nesta parte do trabalho obtivemos um total de 25 modos vibracionais em todas as regiões do espectro. Pode-se notar uma diferença entre número de modos obtidos para o espectro obtido neste trabalho sob pressão ambiente e aquele reportado por [35] sob temperatura ambiente, por exemplo. A forma como se manifestam os domínios ferroelásticos, bem como o fenômeno de espalhamento Raman exibido pelos materiais ferroelásticos está diretamente relacionado à fase cristalina de cada amostra analisada. Como discutimos na sessão anterior, a estrutura cristalina de cada amostra de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  sofre influência direta do tamanho de cada cristal em análise, assim a razão para o surgimento desta redução no número de modos exibidos nas duas análises pode ser explicada pelos tamanhos dos cristais utilizados em cada experimento. Com base no tamanho dos cristais utilizados e nos espectros Raman medidos à pressão atmosférica, podemos assumir que a estrutura inicial das medidas de altas pressões é a fase ferroelástica intermediária encontrada no  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ .

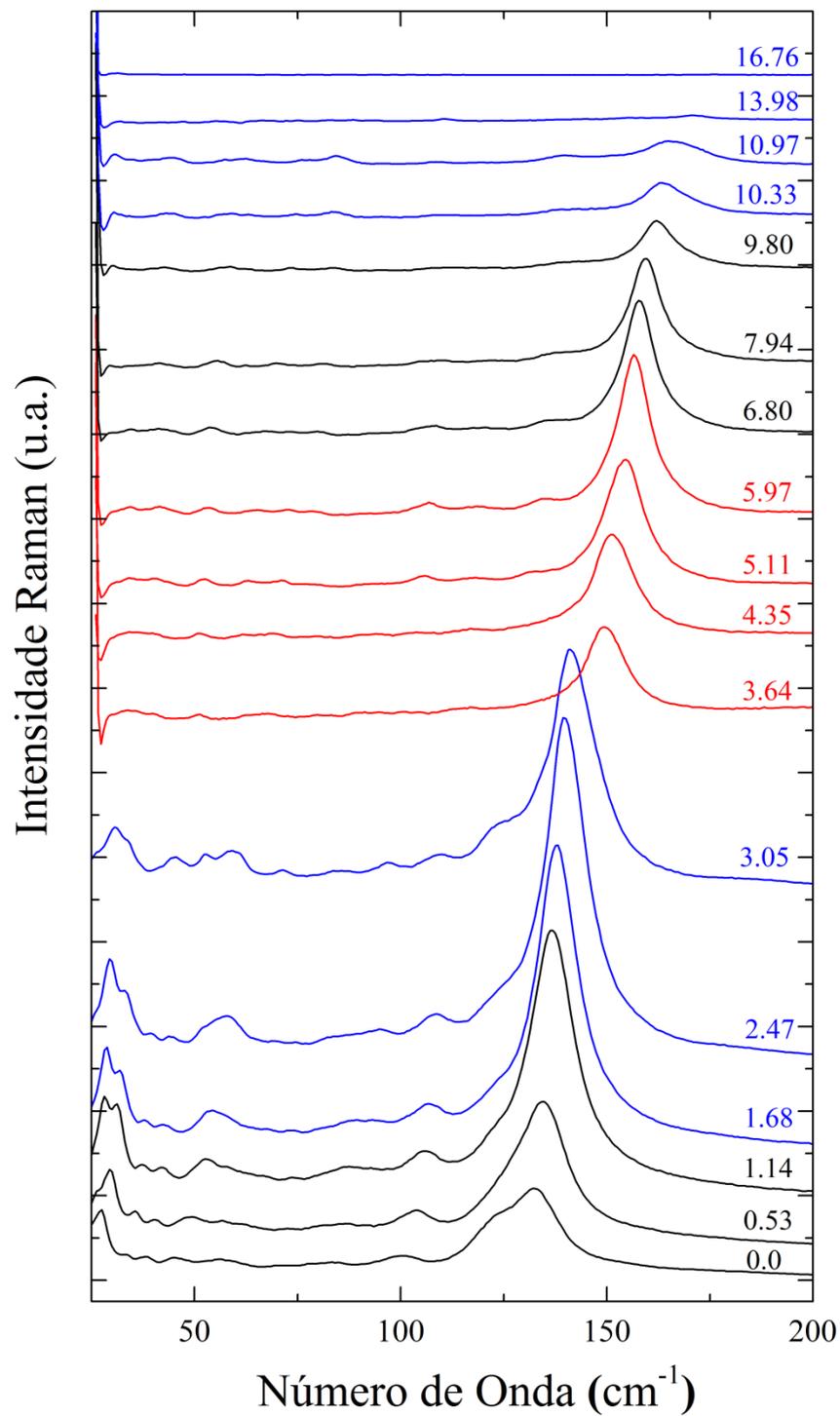
As figuras 4.17 até 4.19 apresentam a evolução do espectro Raman do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  no intervalo da pressão entre a ambiente (0 GPa) até 16 GPa, onde podemos observar a variação das bandas com o aumento da pressão. De um modo geral, ainda que sob o efeito da pressão, o espectro Raman do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  é dominado pelos modos internos do grupo  $\text{VO}_4^{3-}$  e pelos modos característicos da subrede de PbO. No entanto, neste ponto é importante notar que acima de 11 GPa há um considerável alargamento dos modos do íon  $\text{VO}_4^{3-}$  que levam até sua quase desapareção. Este fenômeno é característico de um processo de amorfização da amostra devido a mesma estar submetida a pressões muito altas. Estes fenômenos de amorfização podem acontecer de forma reversível ou irreversível dependendo das características do material.

Na figura 4.17 estão apresentados os modos de vibração externos, onde encontramos o modo característico de compostos formados de camadas de PbO em  $138\text{ cm}^{-1}$ , e podemos notar mudanças no número e na posição das bandas a partir da pressão ambiente. A partir de 1 GPa podemos observar leves mudanças nas bandas presentes na região em torno de  $100\text{ cm}^{-1}$ , nas proximidades de 3.3 GPa notamos uma diminuição no número de bandas e, a partir de 6 GPa, ocorre uma queda de intensidade das bandas remanescentes.

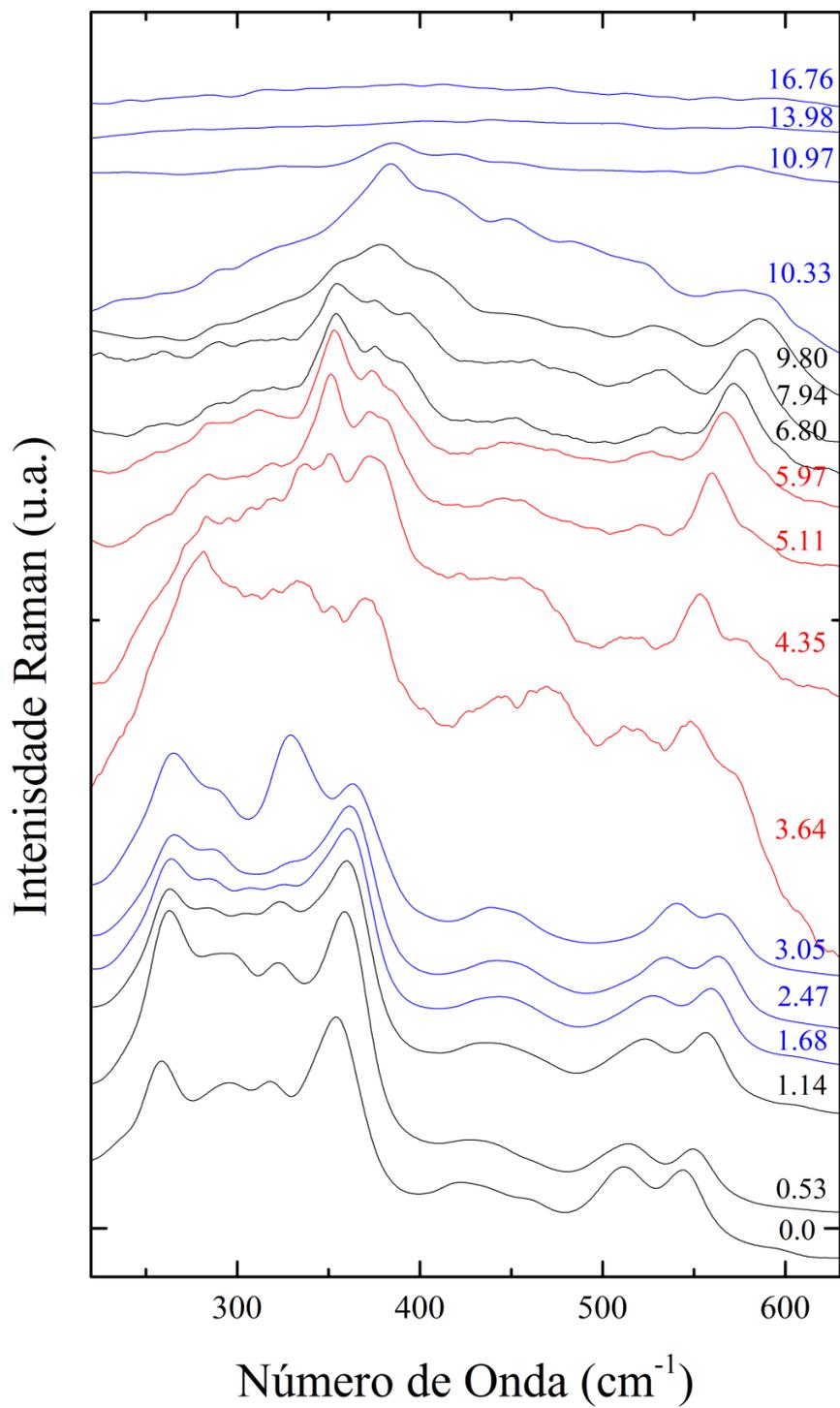
Nas figuras 4.18 a 4.19 encontramos os modos internos do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  que estão diretamente relacionados às vibrações que ocorrem nos íons  $\text{VO}_4^{3-}$ . Nestas figuras encontramos quatro tipos de modos vibracionais: estiramentos simétricos e antissimétricos ( $\nu_1$  e  $\nu_3$ ) e deformações simétricas e antissimétricas ( $\nu_2$  e  $\nu_4$ ).

Na figura 4.18 encontramos o espectro Raman do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  na região entre  $200$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  onde encontram-se os modos de vibrações  $\nu_2$  e  $\nu_4$ . Nesta faixa podemos notar o alargamento das bandas entre  $200$  e  $400\text{ cm}^{-1}$  a partir de 3.3 GPa. Para a região entre  $400$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  não podemos observar mudanças tão impactantes além do alargamento das bandas a partir de  $500\text{ cm}^{-1}$ .

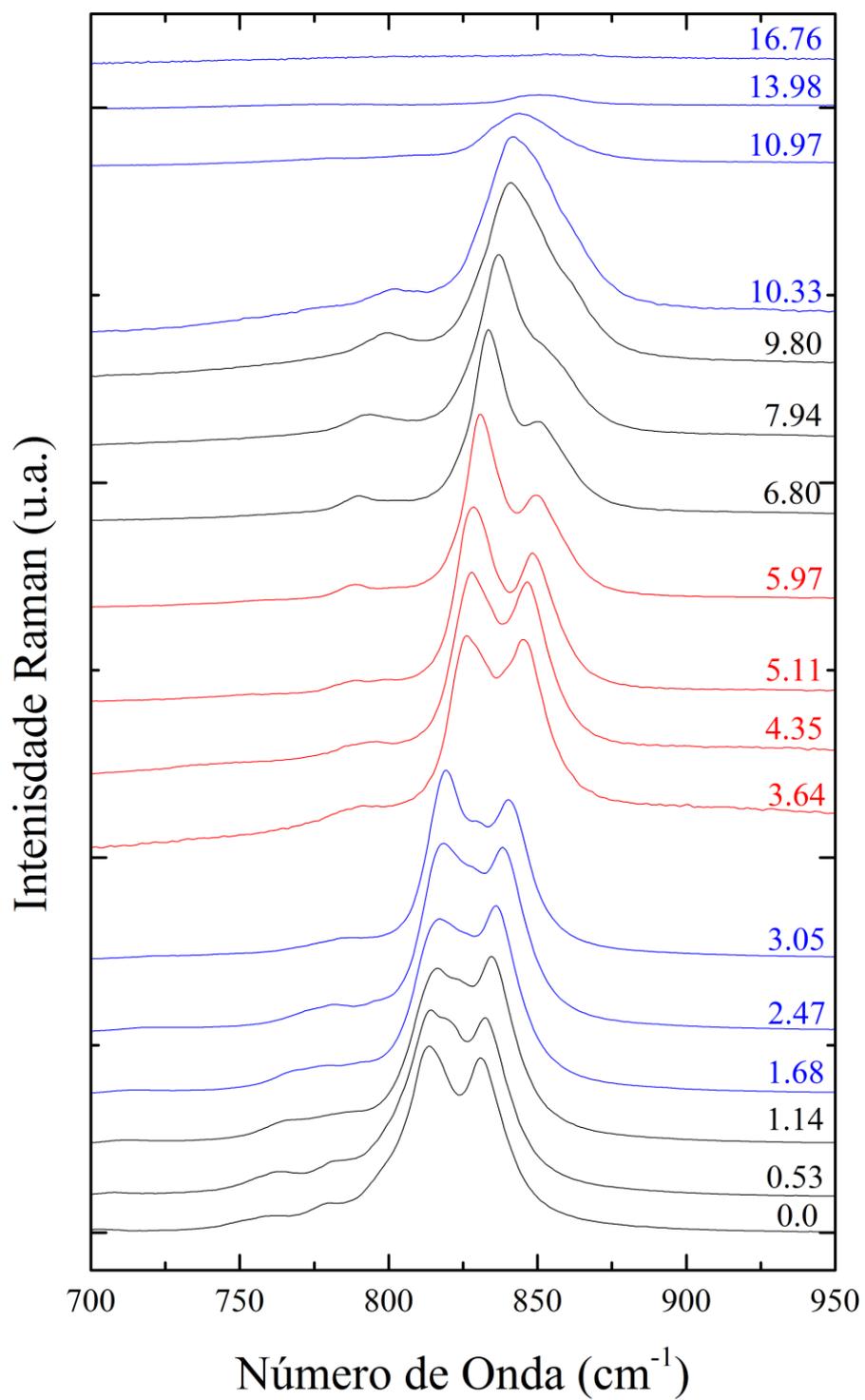
Os espectros Raman do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  contendo os modos vibracionais de altos números de onda estão contidos na figura 4.19. Sob pressão ambiente o espectro apresenta três modos de vibração  $\nu_1$  do  $\text{VO}_4^{3-}$  em  $817$ ,  $823$  e  $835\text{ cm}^{-1}$ , a disposição destes modos se modifica em 6 GPa onde o modo central em  $823\text{ cm}^{-1}$  desaparece gradualmente. Entre  $700$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , região que compreende modos vibracionais  $\nu_3$  do íon  $\text{VO}_4^{3-}$ , podemos observar muitas mudanças no número e na largura dos modos em 1, 3 e 6 GPa.



**Figura 4.17.** Espectros Raman em função da pressão para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  na região de baixas frequências



**Figura 4.18.** Espectros Raman em função da pressão para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  na região de frequências médias

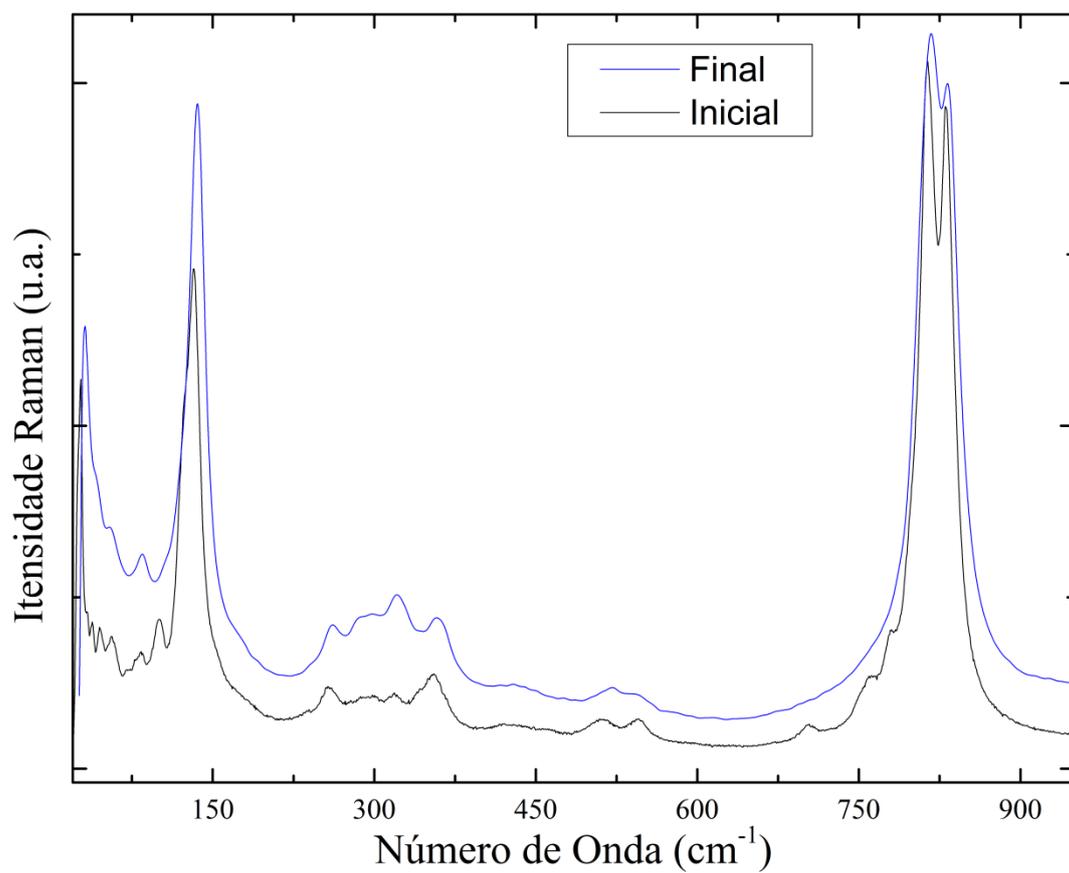


**Figura 4.19.** Espectros Raman em função da pressão para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  na região de altas frequências.

Como dito anteriormente, os cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  iniciam um processo de amorfização a partir de 11GPa. Nas regiões contendo os modos externos da rede podemos observar o alargamento de todas as bandas, juntamente com uma queda de intensidade dos principais modos característicos nesta região como aqueles em 84, 139 e  $164\text{cm}^{-1}$ . Na região de médio número de onda entre  $200$  e  $700\text{cm}^{-1}$  onde encontramos os modos internos  $\nu_2$  e  $\nu_4$  os modos diminuem de intensidade gradualmente até não serem mais visíveis no espectro. Já na região de altas frequências os modos de vibração  $\nu_3$  perdem intensidade até tornarem-se quase imperceptíveis, mas os modos  $\nu_1$  tendem a unir-se muito de forma muito semelhante à transição de primeira ordem obtida nas ref. [2, 3], no entanto, este comportamento deve-se ao processo de amorfização no  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ .

Na figura 4.20 são apresentados os espectros Raman inicial e após retornar à pressão atmosférica depois de concluído o processo de compressão/descompressão com as amostras de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ . Os dois espectros foram obtidos dentro da câmara de pressão. Podemos notar que na região dos modos externos as bandas características em  $82$  e  $135\text{cm}^{-1}$ , bem como outros modos de menor intensidade voltam a torna-se intensos e bem definidos. O mesmo fenômeno pôde ser observado em médios números de onda onde os modos  $\nu_2$  em  $240, 262, 294, 305, 323$  e  $360\text{cm}^{-1}$ ; e os modos  $\nu_4$  em  $423, 438, 467, 515$  e  $550\text{cm}^{-1}$ , que tornaram-se indistinguíveis durante a amorfização também retornaram às suas posições iniciais. Na região de altos números de onda o retorno dos modos  $\nu_3$  em  $755, 762, 766$  e  $783\text{cm}^{-1}$  não é tão perceptível, porém nos quatro modos de vibração  $\nu_1$  em  $805, 817, 823$  e  $835\text{cm}^{-1}$  comportamento recuperação de posição e intensidade iniciais ocorre da mesma forma como ocorrem nas demais regiões do espectro.

A comparação destes espectros não mostra diferenças significativas que possam ser associadas a processos irreversíveis. Deste modo, podemos afirmar que as deformações estruturais que a rede cristalina do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  experimenta induzidas pela pressão hidrostática são reversíveis.

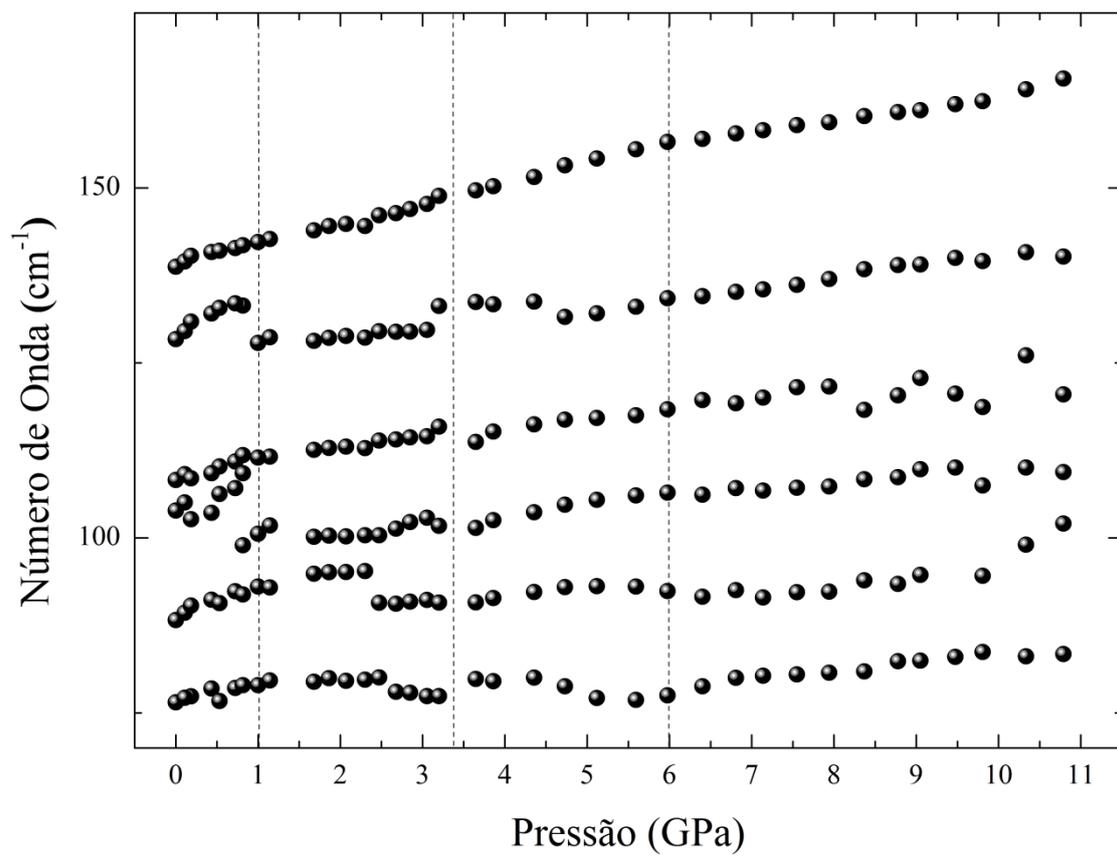


**Figura 4.20.** Espectros Raman sob pressão atmosférica antes e após o processo de compressão obtidos para cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  dentro da célula de pressão.

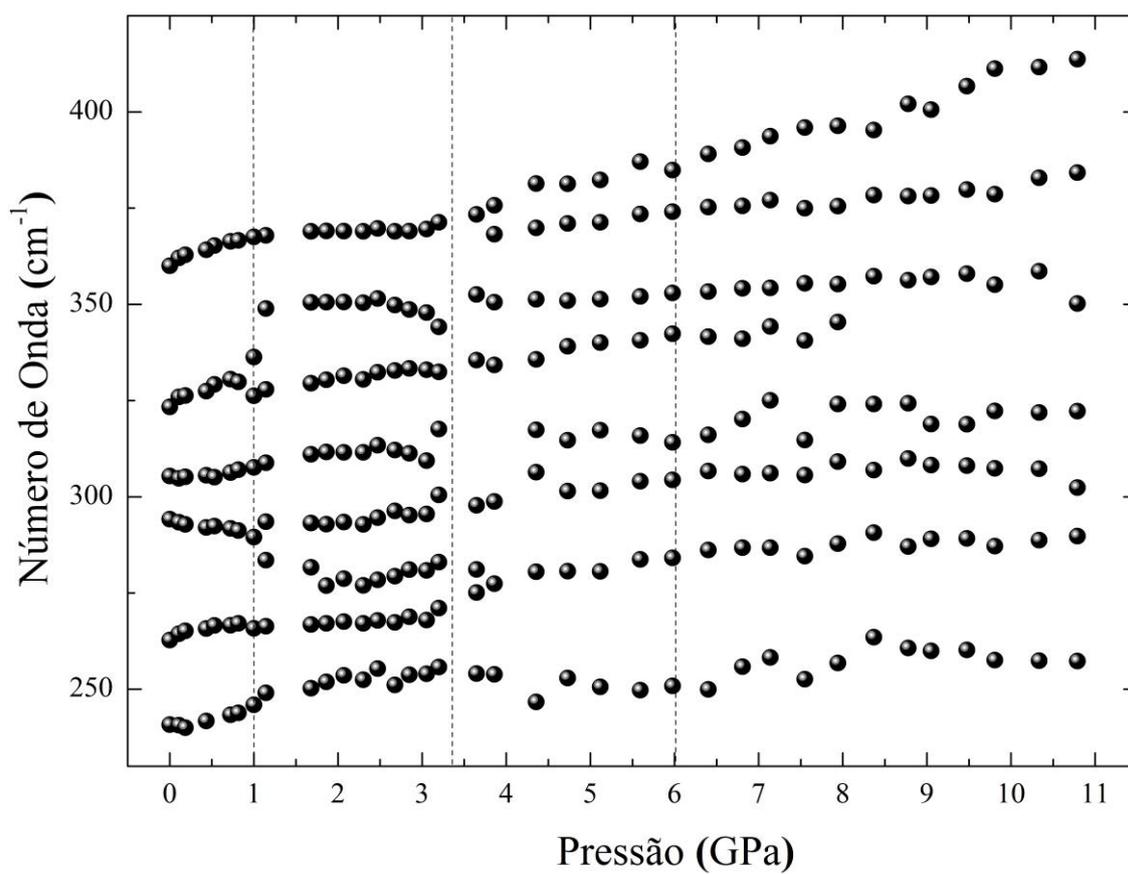
As considerações anteriores, bem como as imagens contendo os espectros de pressão para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , mostram que os mesmos exibem mudanças importantes no número e posições dos modos quando estes cristais são submetidos ao aumento de pressão. Para pressões menores que 11 GPa, isto é, antes de que o processo de amorfização apresente uma contribuição dominante, foi realizada uma deconvolução dos espectros Raman. A mesma metodologia de análises de centro de bandas Raman aplicada no caso das medidas sob pressão atmosférica foi aplicada nos espectros Raman em função da pressão. Os resultados deste procedimento são apresentados nas figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, onde a energia dos modos vibracionais em função da pressão é mostrada.

Na figura 4.21 estão apresentadas as energias para os fônons obtidos na região de 70 até  $200\text{cm}^{-1}$ . Como dito anteriormente, para compostos da família  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{XO}_4)_2$ , os modos externos ou da rede apresentam frequências abaixo de  $200\text{cm}^{-1}$ , assim encontramos nesta região modos de vibração de baixa frequência. Nesta faixa de energia estão contidas as vibrações entre a rede de PbO e os tetraedros de  $\text{VO}_4^{3-}$ . Nas figuras 4.22 até 4.24 estão representadas as energias dos modos conhecidos como modos internos. Estes modos estão ligados exclusivamente às vibrações do grupo  $\text{VO}_4^{3-}$ . Na família  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{XO}_4)_2$ , seus números de onda geralmente estão acima de  $200\text{cm}^{-1}$  e, como dito anteriormente, são classificados de quatro formas diferentes ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ).

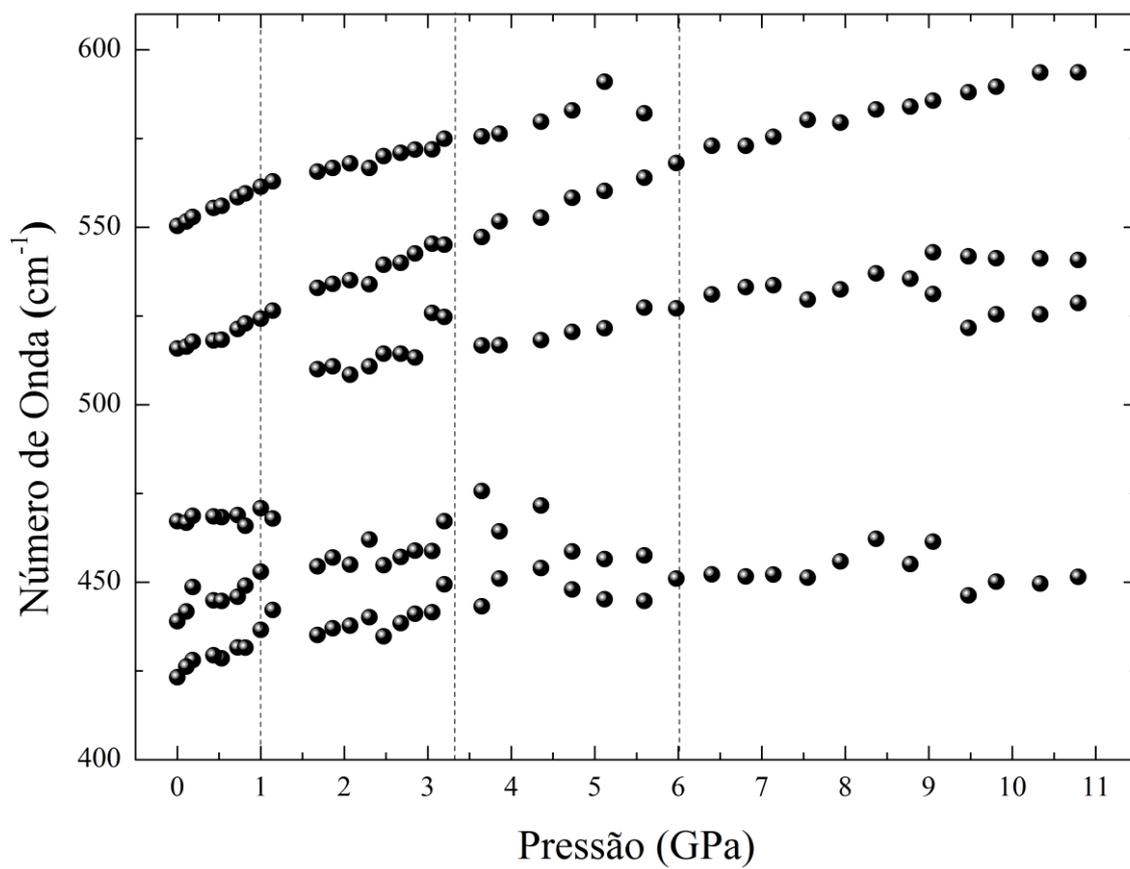
Em aproximadamente 1 GPa podemos notar que, na região de baixos números de onda onde se localizam os modos externos do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  (figura 4.21), os modos inicialmente em 102 e  $107\text{cm}^{-1}$  juntam-se em uma única banda em  $110\text{cm}^{-1}$ , o modo que inicialmente se localizava em  $87\text{cm}^{-1}$  divide-se em um par de modos em 89 e  $97\text{cm}^{-1}$  e ocorre um decaimento abrupto na energia do modo em  $127\text{cm}^{-1}$ . Na região dos modos internos, mais precisamente onde encontramos os modos de deformações simétricas ( $\nu_2$ ) (figura 4.22), notamos que o modo que inicialmente se localizava em 294 e  $323\text{cm}^{-1}$  dividem-se em um par de modos cada um. Na faixa de frequência onde encontramos as deformações assimétricas ( $\nu_4$ ) (figura 4.23), somente o modo inicialmente em  $467\text{cm}^{-1}$  desaparece. Já na região de altas energias (figura 4.24), onde encontramos estiramentos simétricos ( $\nu_1$ ) e assimétricas ( $\nu_3$ ), notamos que os modos inicialmente observados em 761 e  $766\text{cm}^{-1}$  juntam-se em um único modo em  $760\text{cm}^{-1}$ , o modo em  $783\text{cm}^{-1}$  divide-se em dois modos em 780 e  $789\text{cm}^{-1}$  e o modo em  $805\text{cm}^{-1}$  desaparece.



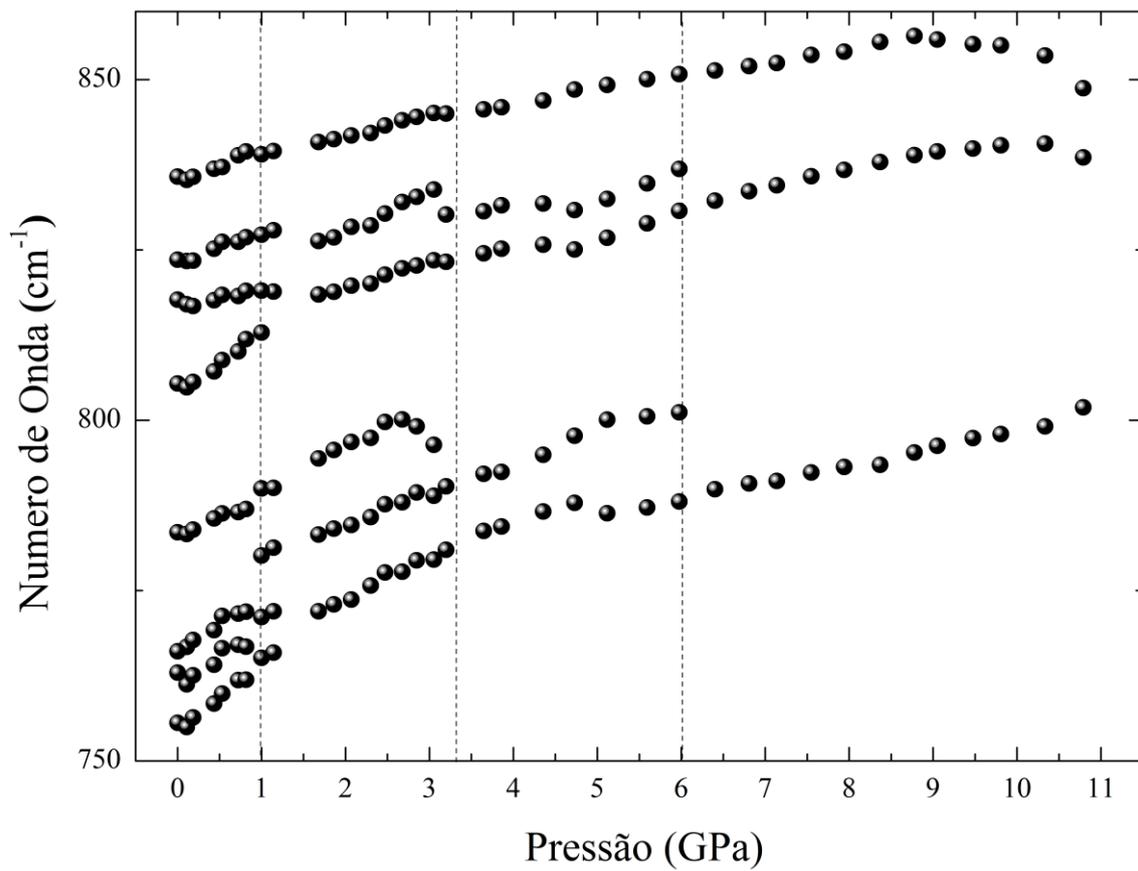
**Figura 4.21.** Dependência com a pressão do dos modos vibracionais do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de baixos números de onda.



**Figura 4.22.** Dependência com a pressão do dos modos vibracionais do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 200 até  $400\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.23.** Dependência com a pressão do dos modos vibracionais do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de 400 até  $600\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 4.24.** Dependência com a pressão do dos modos vibracionais do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , na região de altas energias.

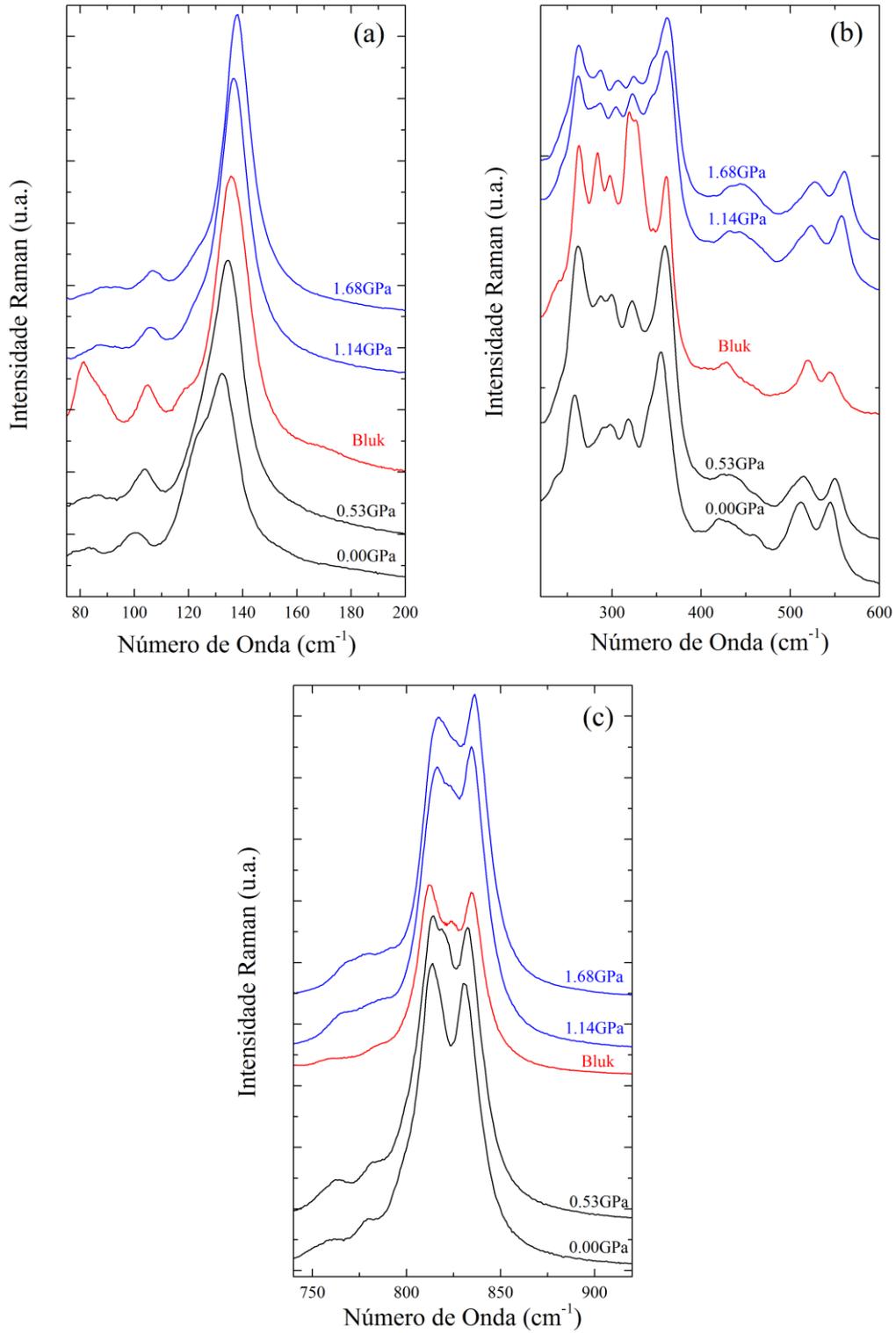
Em aproximadamente 3.3 GPa notamos que, na região dos modos  $\nu_2$  o modo inicialmente em  $260\text{ cm}^{-1}$  divide-se em dois modos em  $368$  e  $375\text{ cm}^{-1}$ . Já na região de altas energias, observamos o desaparecimento do modo  $\nu_3$  em  $796\text{ cm}^{-1}$  e uma diminuição abrupta na energia do modo  $\nu_1$  inicialmente em  $823\text{ cm}^{-1}$ .

Em 6GPa observamos, na região de estiramentos antissimétricos ( $\nu_4$ ), que o modo inicialmente em  $550\text{ cm}^{-1}$  sofre uma abrupta perda de energia até realizar uma fusão com a banda que inicialmente encontrava-se em  $515\text{ cm}^{-1}$ , bem como os modos que, em 5GPa, localizavam-se em  $445$  e  $456\text{ cm}^{-1}$  realizam uma fusão em um único modo em  $451\text{ cm}^{-1}$ . Já na região de altas energias, podemos notar o desaparecimento de uma banda de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) em  $801$  e outra de estiramento totalmente simétrico ( $\nu_1$ ) em  $836\text{ cm}^{-1}$ .

Observando cuidadosamente a primeira transição que ocorre por volta de 1GPa, podemos observar um comportamento curioso em todas as regiões do espectro. Na região de baixas energias podemos destacar o desaparecimento da banda á  $102\text{ cm}^{-1}$  e a diminuição abrupta na energia do modo inicialmente em  $127\text{ cm}^{-1}$  (figura 4.21). Para médios números de onda, destacamos o surgimento de duas bandas bem definidas em  $283$  e  $293\text{ cm}^{-1}$  (figura 4.22). Na faixa de altos números de onda (figura 4.24) ressaltamos o aumento gradual no número de onda do modo  $\nu_1$  que inicialmente se manifestava em  $823\text{ cm}^{-1}$ . Esta reorganização dos modos vibracionais coincide em número e posição com os modos obtido em amostras *bulk* e que foram apresentados na sessão 4.3 deste trabalho. Com base nestas considerações, podemos inferir que a transição em 1GPa torna o cristal de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , que encontrava-se em uma fase ferroelástica intermediária, muito semelhante aos cristais *bulk* que se encontram na fase ferroelástica primitiva. Uma comparação entre os espectros sob pressões próximas a 1GPa e o espectro para cristais *bulk* está mostrada na figura 4.25.

Uma vez que em um sistema termodinâmico o aumento de pressão equivale a uma diminuição de temperatura, as semelhanças observadas nesta faixa de pressão podem significar que este aumento inicial de pressão equivaleria, para um estudo de aumento de temperatura, a uma diminuição de temperatura nos cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ . Assim, as simetrias perdidas durante a transição de primeira ordem induzida pelo tamanho do cristal seriam recuperadas quando estes são submetidos à pressão de 1GPa. Para um estudo de temperatura, isso seria equivalente ao cristal retornar a seu estado de temperatura ambiente. Por tanto, podemos inferir que o cristal de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  que experimenta uma

transição de fase de primeira ordem induzida por suas dimensões, retorna à fase ferroelástica primitiva quando submetido à pressão hidrostática de 1GPa.



**Figura 4.25.** Espectros próximo a pressão de 1GPa e comparados aos espectros obtidos para cristais bulk nas regiões de (a)baixo (b)médio e (c)altos números de onda.

A partir da literatura sabemos também que, sob aumento de temperatura, o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  experimenta uma transição de fase de primeira ordem por volta de 525 K, onde deve ocorrer uma transição de uma estrutura monoclinica  $\text{P}2_1/\text{m}$  para uma ortorrômbica  $\text{P}222_1$  [3]. Esta mudança de fase é caracterizada no espectro Raman principalmente na região de altas energias que compreende estiramentos simétricos ( $\nu_1$ ) e antissimétricos ( $\nu_3$ ). Esta transição se manifesta através de uma diminuição no número de modos  $\nu_1$  (de três para dois) e dos modos  $\nu_3$  (de 4 para 1). Em nosso estudo, observamos uma tendência à existência de somente um modo de vibração  $\nu_1$  e também não foram observadas mudanças nos modos vibracionais nas regiões do espectro onde encontramos vibrações do tipo  $\nu_2$  e  $\nu_4$ . No entanto, como aumento de temperatura e o aumento de pressão constituem variações de grandezas termodinâmicas distintas, não podemos afirmar que uma transição de primeira ordem, semelhante à obtida por volta de 540K para estudos de temperatura, esteja relacionada com fenômeno observado por volta de 6GPa, apenas podemos inferir que os tetraedros de  $\text{VO}_4^{3-}$  sofrem algum tipo de reorientação similar nos dois casos.

## 5 CONCLUSÃO

Ainda que a estrutura cristalina de cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  ainda não seja bem definida na literatura, nossas análises de Difração de Raios-X comparadas a difratogramas teóricos para as possíveis simetrias apresentadas pela literatura mostraram que qualquer uma das simetrias citadas pode ser aplicada a estes cristais, tendo em vista que as reflexões obtidas apresentaram boa concordância com os difratogramas teóricos. Contudo, o difratograma do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  foi analisado em conjunto com o difratograma gerado para o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{AsO}_4)_2$ , onde pudemos observar grandes semelhanças entre estes compostos, indicando que os dois elementos podem ter suas estruturas cristalinas muito próximas uma da outra.

As análises de espalhamento Raman e refletância no infravermelho realizadas sob condições ambientes de temperatura e pressão em cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  revelaram que os modos vibracionais apresentados nos dois espectros são dominados pelas vibrações dos íons  $\text{VO}_4^{3-}$  e das camadas de PbO presentes na estrutura deste material. Os modos externos foram encontrados com números de onda até  $200 \text{ cm}^{-1}$  onde os modos característicos de compostos constituídos de camadas de PbO, localizado em torno de  $130 \text{ cm}^{-1}$ , puderam ser observados nas duas experiências. Os modos vibracionais encontrados nas demais regiões do espectro são relacionados às vibrações dos íons  $\text{VO}_4^{3-}$  e são classificados da seguinte forma: estiramentos simétricos ( $\nu_1$ ), estiramentos antissimétricos triplamente degenerados ( $\nu_3$ ), deformações simétricas duplamente degeneradas ( $\nu_2$ ) e deformações assimétricas triplamente degeneradas ( $\nu_4$ ). Os dois tipos de deformação podem ser encontrados com números de onda entre  $200$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  e os estiramentos aparecem no intervalo de  $700$  a  $900 \text{ cm}^{-1}$  tanto em espectros de espalhamento Raman como no infravermelho.

Para espectros de espalhamento Raman, os modos vibracionais citados anteriormente costumam obedecer algumas relações de intensidade: na região de médios números de onda os modos  $\nu_2$  costumam ser mais intensos que os modos  $\nu_4$  e, na faixa de altas energias, os modos  $\nu_1$  costumam ser mais intensos que os modos  $\nu_3$ . No entanto, era de se esperar que estas relações de intensidade não se mantivessem as mesmas para espectros de infravermelho, uma vez que, para que os modos vibracionais apresentem atividade no infravermelho devemos esperar a formação de dipolos nas moléculas do material assim, vibrações do tipo assimétricas mostram-se mais propícias a formação destes dipolos e apresentam maior intensidade. De fato isto foi observado, na região de

médios comprimentos de onda, os modos vibracionais  $\nu_4$  mostraram-se tão intensos quanto os modos  $\nu_2$  e, na região de altos números de onda, pudemos observar uma inversão de intensidades, onde os modos  $\nu_3$  apresentaram grande intensidade e apenas um modo  $\nu_1$  de pouca intensidade foi observado. Uma comparação entre os modos vibracionais obtidos nos espectros Raman e infravermelho nos permite acreditar que o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  apresente algum centro de inversão em sua rede cristalina. No entanto, estes resultados não são totalmente conclusivos.

Sabe-se que há uma rígida relação entre o tamanho de um cristal ferroelástico, a fase estrutural na qual ele se encontra e, por consequência, entre os padrões de domínios exibidos em sua superfície. Ainda que esta relação não seja muito claramente definida, medidas experimentais comprovaram o fato de cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  com tamanhos diferentes, sob as mesmas condições de temperatura e pressão, podem apresentar diferentes espectros de espalhamento Raman. Isto sugere a existência de transformações estruturais induzidas pelas dimensões dos cristais. Nossos resultados também confirmam esta afirmativa. Após análises de espalhamento Raman confirmamos que cristais cujo tamanhos variam desde unidades de micrometros até cristais visíveis a olho nu (de ordem superior a milhares de micrometros que denominados de *bulk*) podem apresentar diferenças significantes no número e posição dos modos vibracionais em toda região do espectro.

Quando os espectros Raman citados anteriormente são comparados com espectros apresentados em análises de temperatura reportados na literatura, notamos que cristais da ordem de unidades de micrometros apresentam grande semelhança com cristais que encontram-se na fase paraelastica (600 K) e cristais da ordem de milhares de micrometros assemelham-se com cristais presentes na fase ferroelástica intermediária, ou seja, cristais já teriam experimentado a transição de segunda ordem. Estas semelhanças podem ser explicadas pelo fato do equilíbrio energético ideal na estrutura do material. Ou seja, para permanecer em um estado de *stress* nulo, o cristal tende a formar domínios em sua estrutura através de um custo adicional de energia interna, contudo, se o tamanho do cristal é muito reduzido, este custo de energia para formação de domínios pode não ser compensado com o estado de *stress* nulo gerando assim uma torção na rede cristalina induzindo uma transição de fase estrutural nestes cristais.

Medidas de DSC também confirmam esta afirmativa, em cristais *bulk* observamos um conjunto de picos endotérmicos com temperatura *onset* próxima de 540 K e entalpia

de 2,25 J/g que seria referente a uma transição de primeira ordem entre a fase ferroelástica e a fase paraelastica. Para cristais de dimensão da ordem de centenas de micrometros, que deveriam se encontrar na fase ferroelastica intermediária, também observamos o mesmo fenômeno ocorrendo aproximadamente na mesma temperatura de *onset* (548 K) e entalpia levemente mais baixa (1,50 J/g). No caso de cristais da ordem de unidades de micrometros, esperava-se que este evento não ocorresse. De fato não foi observada a manifestação deste evento nesses cristais, reforçando a hipótese de que cristais de diâmetros da ordem de unidades de micrometros já devem apresentar-se na fase paraelastica.

Cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  com diferentes tamanhos foram analisados através de difração de Raios-X afim de investigar que fenômenos observaríamos nos difratogramas apresentados por cada cristal. Como era de se esperar, ao passo que o tamanho das partículas cresce, os difratogramas apresentaram graduais reduções no número de reflexões, sugerindo que quanto maior o cristal, maior a orientação preferencial de sua rede cristalina. Contudo, analisando especificamente o difratograma gerado por cristais bulk e comparados com o difratograma teórico de outro composto que possui uma organização cristalina similar ao  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$ , pudemos concluir que as reflexões observadas estão correlacionadas com os planos (00h), indicando que o processo de crescimento a qual o  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  foi submetido determinou a formação de lâminas cuja superfície maior é perpendicular ao eixo c de sua rede cristalina.

Durante análises de espalhamento Raman sob aumento de pressão submetemos cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  a pressões de até 16.7 GPa. Os espectros que obtivemos sob pressão ambiente apresentavam certas diferenças no número de modos daqueles reportados na literatura, isso deve-se as diferenças nas dimensões dos cristais utilizados nos experimentos. Ainda que sobre o efeito da pressão o espectro Raman do  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  mostrou que permanece dominado pelos modos internos do grupo  $\text{VO}_4^{3-}$  e pelos modos característicos da subrede de PbO. Contudo, acima de 11 GPa observamos um considerável alargamento dos modos do íon  $\text{VO}_4^{3-}$  ocasionando suas quase desapareição, configurando um processo de amorfização da rede cristalina. Após o processo de descompressão, o espectro Raman retornou a seu estado inicial sem exibir quaisquer diferenças significativas que nos induzam a classificar esta amorfização como um processo irreversível.

Os espectros sob aumento de pressão exibiram mudanças significativas no número e posição de modos vibracionais em várias regiões do espectro. Estas mudanças indicam que cristais de  $\text{Pb}_8\text{O}_5(\text{VO}_4)_2$  experimentam transições de fase sob pressões de aproximadamente 1, 3.3 e 6 GPa. A transição de 1GPa indica que o cristal que se encontrava em uma fase ferroelástica intermediária (cristais que já sofreram uma transição de primeira ordem induzida por seu tamanho) retorna à fase ferroelástica primitiva equivalendo a um retorno à temperatura ambiente no caso de estudos com aumento de temperatura. De acordo com a literatura uma transição de primeira ordem ocorre por volta de 540 K onde uma diminuição no número de vibrações  $\nu_1$  caracteriza uma transição da fase ferroelástica para paraelastica. Em nosso estudo de pressão também observamos uma redução no número de modos de vibração  $\nu_1$  por volta de 6GPa muito semelhante àquela sob aumento de pressão, no entanto não devemos acreditar que este fenômeno esteja relacionado com uma transição de primeira ordem porque aumento de pressão e temperatura constituem diferentes mudanças na rede cristalina do material. Podemos afirmar apenas que por volta de 6 GPa os tetraedros de  $\text{VO}_4^{3-}$  sofrem algum tipo de reorganização similar ao que ocorre no estudo de temperatura.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Isupov, V.A., *Phase Transitions in Anhydrous Phosphates, Vanadates and Arsenates of Monovalent and Bivalent Elements*. Ferroelectrics, 2002. **274**: p. 203-283.
2. Baggio, R., L.S. De wainer, and M.A.R. De benyacar, *Phase transitions in  $8PbO.V2O5$* . Ferroelectrics, 1983. **47**(1): p. 9-13.
3. Oliveira, E.A.D., *Estudo das transições de fase nos ferroelásticos  $Pb8O5(XO4)2$  com  $X = V$  e  $As$* . 2007. p. 124-124.
4. Hodenberg, R.V. Ber. Deutsch. Keram. Ges., 1962. **39**: p. 69-69.
5. Annenkoff, A., P. Garnier, and P. Gregoire, *Polymorphism of Lead Vanadate Oxide  $PB_3V_2O_{13}$* . Cmpptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C, 1979. **288**(12): p. 347-350.
6. Dudnik, E.F. and I.S. Kolesov,  *$PB_8V_2O_{13}$  and  $PB_8P_2O_{13}$ -New Ferrolastics*. Fizika Tverdogo Tela, 1980. **22**(4): p. 1204-1206.
7. Andress, K. and K. Fischer, *No Title*. Zs Anorg. Allg. Chem, 1953. **273**: p. 193-193.
8. Baggio, R., et al., "On the influence of different parameters on the phase transition temperatures and ferroelectric domain structure in  $H(UO_2)(AsO_4) \cdot 4H_2O$ ". Ferroelectrics, 1984. **55**(1): p. 109-112.
9. Eckstein, J., K. Recker, and F. Wallrafen, *Studium der phasen in zweistoffsystem  $PbO-V2O5$  durch einkristallzüchtung*. Journal of Crystal Growth, 1975. **30**(2): p. 276-277.
10. Machado, K.D., *Teoria do Eletromagnetismo*. 1 ed. 2000, Ponta Grossa: UEPG.
11. Jiménez, R., a. Castro, and B. Jiménez, *Evidence of ferroelastic-ferroelastic phase transition in  $BiMo_xW_{1-x}O_6$  compounds*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(16): p. 3350-3350.
12. Paschoal, C.W.d.A., *Transições de fase em cristais de  $CsInF_4$* . 2001. p. 109-109.
13. Aizu, K., *Possible Species of "Ferroelastic" Crystals and of Simultaneously Ferroelectric and Ferroelastic Crystals.pdf*. Journal of the Physical Society of Japan, 1969. **27**(2): p. 387-396.
14. Aizu, K., *Determination of the State Parameters and Formulation of Spontaneous Strain for Ferroelastics.pdf*. Journal of the Physical Society of Japan, 1970. **28**(3): p. 706-716.
15. Andreetta, J.P., *Cristalização: Teoria e Prática*. 1 ed. 1999, São Paulo: EDUSP. 218-218.
16. Turrell, G., *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. 1ª ed. 1972, New York: ACADEMIC PRES INC. (LONDON) LTD. 384-384.
17. Long, D.A., *Effect The Raman Effect A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. 1ª Ed ed. Vol. 8. 2002, Chichester: JOHN WILEY & SONS LTD. 0-471.
18. Ashcroft, N.W. and D.N. Mermin, *Física do Estado Sólido*. 1ª ed. 2011, São Paulo: Cengage Learning. 870-870.
19. Porto, S.P.S. and D.L. Wood, *Ruby Optical Maser as a Raman Source*. Journal of the Optical Society of America, 1962. **52**(3): p. 251-251.
20. Smith, E. and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. 2005, Chichester: JOHN WILEY & SONS LTD. 210-210.
21. Holanda, R.O., et al., *High pressure Raman spectra of d-threonine crystal*. 2013, Elsevier B.V.

22. Sabino, A.S., *Espectroscopia Raman em Cristais de L-Valina Deuterada e L-Isoleucina sob Altas Pressões*. 2010. p. 102-102.
23. Letoullec, R., J.P. Pinceaux, and P. Loubeyre, *The membrane diamond anvil cell: A new device for generating continuous pressure and temperature variations*. High Pressure Research, 1988. **1**(1): p. 77-90.
24. Piermarini, G.J., et al., *Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar*. Journal of Applied Physics, 1975. **46**(6): p. 2774-2774.
25. Jayaraman, A., *Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations*. Reviews of Modern Physics, 1983. **55**(1): p. 65-108.
26. Mao, H.K., et al., *Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar*. Journal of Applied Physics, 1978. **49**(6): p. 3276-3276.
27. Kiosse, G.A., et al., *X-Ray Diffraction and Optical Studies of Single-Crystals of Ferroelastics  $Pb_8V_2O_{13}$  and  $Pb_8P_2O_{13}$* . Kristallografiya, 1982. **27**(6): p. 1189-1190.
28. Shannon, R.D. and C.T. Prewitt, *Effective ionic radii in oxides and fluorides*. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1969. **25**(5): p. 925-946.
29. Krivovichev, S.V. and P.C. Burns, *Crystal chemistry of lead oxide phosphates: crystal structures of  $Pb_4O(PO_4)_2$ ,  $Pb_8O_5(PO_4)_2$  and  $Pb_{10}(PO_4)_6O$* . Zeitschrift Fur Kristallographie, 2003. **218**(5): p. 357-365.
30. Vansant, F.K., B.J. Van Der Veken, and H.O. Desseyn, *Vibrational analysis of arsenic acid and its anions*. Journal of Molecular Structure, 1973. **15**(3): p. 425-437.
31. Baleva, M. and V. Tuncheva, *Optical Characterization of Lead Monoxide Films Grown by Laser-Assisted Deposition*. Journal of Solid State Chemistry, 1994. **110**(1): p. 36-42.
32. Baran, E.J., T. Mormann, and W. Jeitschko, *Infrared and Raman spectra of  $(Hg-2)_3(AsO_4)_2$  and  $Hg-3(AsO_4)_2$* . Journal of Raman Spectroscopy, 1999. **30**(12): p. 1049-1051.
33. Kaczmarek, M. and B. Mróz, *Raman study of the ferroelastic phase transition in  $K_3Na(SeO_4)_2$* . Physical Review B, 1998. **57**(21): p. 13589-13598.
34. Weinstock, N., H. Schulze, and A. Müller, *Assignment of 2 (E) and 4 (F 2) of tetrahedral species by the calculation of the relative Raman intensities: The vibrational spectra of  $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $TcO_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $RuO_4$ , and  $OsO_4$* . The Journal of Chemical Physics, 1973. **59**(9): p. 5063-5063.
35. Oliveira, E.A., et al., *Phase transitions in  $Pb_8O_5(XO_4)_2$  ( $X = As$  and  $V$ ) compounds*. Journal of Raman Spectroscopy, 2011. **42**(7): p. 1567-1573.