UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE FÍSICA

EDINILSON TAVARES FERREIRA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO MATERIAL TUNGSTATO DE ALUMÍNIO DOPADO COM ÍONS DE GÁLIO

Belém
2019

EDINILSON TAVARES FERREIRA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO MATERIAL TUNGSTATO DE ALUMÍNIO DOPADO COM ÍONS DE GÁLIO

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Física.

Orientador: Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio

Coorientador: Msc. Victor Viana Oliveira

Belém
2019

EDINILSON TAVARES FERREIRA

" ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO MATERIAL TUNGSTATO DE ALUMÍNIO DOPADO COM ÍONS DE GÁLIO"

Monografia apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciado Pleno em Física pela Faculdade de Física do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal Pará, submetida à apreciação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Orientador:

Prof. Dr. *Waldeci Paraguassu Feio*
(FACFIS- ICEN – UFPA)

Coorientador:

Prof. MSc. *Victor Viana Oliveira*
(PPGF- ICEN – UFPA)

Examinador 1:

Prof. Dr. *Rafael Silva Alencar*
(FACFIS – ICEN – UFPA)

Examinador 2:

Prof. Dr. *Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira*
(FACFIS – ICEN– UFPA)

Belém, 17 de Dezembro de 2019.

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
FACULDADE DE FÍSICA

ATA DA APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – TCC

Ata da sessão de apresentação e defesa de Trabalho de Conclusão de Curso para concessão de grau de Licenciado Pleno em Física, realizado às 15:00h do dia 17 de Dezembro de 2019, no Auditório do Laboratório de Física - Pesquisa, cuja orientação teve início em 01 de Agosto de 2018 sendo intitulada: **"ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS DO MATERIAL TUNGSTATO DE ALUMÍNIO DOPADO COM ÍONS DE GÁLIO"**, contendo 46 páginas, que foi apresentado durante 30 minutos pelo discente ***Edinilson Tavares Ferreira***, matrícula **Nº 201608140090** diante da banca examinadora aprovada pela Faculdade de Física do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará, assim constituída: Prof. Dr. *Waldeci Paraguassu Feio* (Orientador - UFPA), Prof. MSc. *Victor Viana Oliveira* (Coorientador – PPGF/UFPA) Prof. Dr. *Rafael Silva Alencar* (FACFIS - UFPA), e Prof. Dr. *Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira* (FACFIS - UFPA). Em seguida o mesmo foi submetido à arguição, tendo demonstrado conhecimentos no tema objeto da proposta de TCC, favorecendo à banca examinadora apresentar contribuições para melhoras no desenvolvimento e decidir pelo conceito EXCELENTE do mesmo, bem como conceder o prazo máximo de 15 dias para serem efetuadas as modificações sugeridas pela banca, se for o caso, e em seguida a mesma será assinada por todos os membros. Para constar foram lavrados os termos da presente ata que lida e aprovada recebe a assinatura dos integrantes da banca examinadora e do DISCENTE.

ORIENTADOR: _____

COORIENTADOR: Victor Viana Oliveira

EXAMINADOR1: Rafael Silva Alencar

EXAMINADOR 2: _____

DISCENTE: Edinilson T. Ferreira

“Diante da vastidão do tempo e da imensidão do universo, é um imenso prazer para mim dividir um planeta e uma época com você”

Carl Sagan

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer à minha família que me apoiou nos momentos que precisei e que me incentivou a estudar. Fico grato, especialmente, aos meus avós Luiza Martins e Oseias de Paula por serem a minha inspiração e meu apoio em todos os momentos da minha vida.

Agradeço a Faculdade de Física e ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPA, que concederam uma excelente administração e me deram todo o suporte durante esses quatro anos de formação.

Agradeço aos professores do corpo docente da Faculdade de Física da UFPA, especialmente ao João Batista, Marcelo Lima, José Luiz e Rubens Silva, pelos ensinamentos, motivação, experiências concedidas no âmbito acadêmico.

Agradeço imensamente ao meu orientador Waldeci Paraguassu por ter me incentivado a participar do seu grupo de pesquisa, também por me guiar na minha jornada na iniciação científica e por ter me orientado neste trabalho de conclusão.

Agradeço a toda a equipe do Núcleo de Astronomia da UFPA, que fez parte da minha vida acadêmica desde o início do curso e foram meus melhores amigos em todos os momentos.

Agradeço ao meu amigo Hermmann Vargens, que foi um dos maiores incentivadores que eu já conheci e que sempre me ajudou quando eu precisei.

Agradeço ao Matheus Sousa, a Dr. Kelly Costa e ao Dr. Bojan A. Marinkovic pelas colaborações na parte técnica e fornecimento das amostras utilizadas neste trabalho.

Agradeço aos integrantes do grupo de pesquisa a qual eu pertenço, que foram os precursores da minha iniciação como pesquisador na física experimental.

Agradeço ao CNPq, a Capes e ao Finep pelos auxílios que foram muito importantes para a minha permanência no curso de Física e também na pesquisa.

Agradeço também a todas as pessoas que contribuíram, direta e indiretamente, com este trabalho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: 14 Estruturas Cristalinas. 14
Figura 2.2: Fluxograma para determinação de grupos pontuais de moléculas. 17
Figura 2.3: Processo de espalhamento da luz: (a) espalhamento Stokes, (b) espalhamento Rayleigh e (c) espalhamento anti-Stokes. 21
Figura 2.4: Estrutura cristalina de materiais da família $A_2M_3O_{12}$. 22
Figura 2.5: Gráfico de um poço de potencial assimétrico, em que E_i é o nível de energia vibracional e r_i é a distância interatômica. 23
Figura 2.6: Esquema dos modos vibracionais que levam ao NTE 24
Figura 3.1: Ilustração esquemática da reação em estado sólido entre AO e BO_2, em que AO + BO_2 = ABO_3 25
Figura 3.2: Espectrômetro T64000. 27
Figura 3.3: Laser da linha 532 nm. 27
Figura 3.4: Ilustração do experimento de altas pressões realizado em uma célula de bigornas de diamantes. 28
Figura 3.5: Materiais utilizados na montagem e execução do experimento de altas pressões: (a) célula de bigornas de diamantes; (b) microfuradeira. 29
Figura 4.1: Imagens de MEV das amostras do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$: (a) x=0; (b) x=0.2; (c) x=0.4; (d) x=0.5; (e) x=0.6. 30
Figura 4.2: Espectro vibracional do material tungstato de alumínio no range (a) 50-500 cm^{-1} e (b) 800-1100 cm^{-1}. Em preto a medida experimental e em verde/vermelho o ajuste do espectro com curvas Lorentzianas. 35
Figura 4.3: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_2W_3O_{12}$ 37
Figura 4.4: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$. 38
Figura 4.5: Espectros Raman de fases secundárias inferidas como contaminantes do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$: (a) WO_3 (b) Al_2O_3 39
Figura 4.6: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_{1.6}Ga_{0.4}W_3O_{12}$. 40
Figura 4.7: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_{1.5}Ga_{0.5}W_3O_{12}$. 41
Figura 4.8: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_{1.4}Ga_{0.6}W_3O_{12}$. 42
Figura 4.9: Evolução dos espectros em função da pressão do material $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$. 43
Figura 4.10: Evolução dos espectros Raman em função da pressão do material $Al_2W_3O_{12}$. . 44
Figura 4.11: Espectro de cores do material $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$. 45
Figura 4.12: Superposição da evolução dos espectros Raman em função da pressão, separados por cores, do material $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$. 45

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Parâmetros de rede dos sete sistemas cristalinos. 14
Tabela 2.2: Elementos de simetria nas notações de Schoenflies e Hermann-Mauguin. 15
Tabela 4.1: Informações cristalográficas extraídas do arquivo CIF do material tungstato de alumínio. 32
Tabela 4.2: Distribuição das representações irredutíveis por átomos geradores do material tungstato de alumínio. 33
Tabela 4.3: Tabela de caracter do grupo pontual D_{2h}. 34

RESUMO

Neste trabalho foi investigado as propriedades vibracionais do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ em que x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5 e 0.6. Foram feitas imagens com microscopia eletrônica de varredura em todas as concentrações para observar se as amostras dopadas apresentam as mesmas morfologias que a amostra não dopada. Foi feito também medidas de espectroscopia Raman, em condições ambiente, em todas as concentrações do sistema estudado. Estas medidas foram realizadas em vários pontos da superfície das amostras buscando comparar os espectros normalizados e observar o comportamento das intensidades relativas de todos os modos vibracionais. A última parte deste trabalho consistiu em realizar medidas de espectroscopia Raman a altas pressões do material $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$ e comparar a evolução dos espectros com o de materiais da mesma família. Com estas últimas análises foi possível inferir quais fases cristalinas o sistema assume com o aumento da pressão.

PALAVRAS-CHAVE**:** Espectroscopia Raman, altas pressões, tungstato.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 13
2.1 ESTRUTURA CRISTALINA 13
2.2 SIMETRIA MOLECULAR 15
2.3 GRUPOS PONTUAIS 16
2.4 DETERMINAÇÃO DE MODOS NORMAIS EM CRISTAIS 18
2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN 19
2.6 SISTEMA $A_2M_3O_{12}$ 22
2.7 EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVA (NTE) 23
3 MATERIAIS E MÉTODOS 25
3.1 SÍNTESE DO SISTEMA $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ 25
3.2 EXPERIMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN 26
3.3 EXPERIMENTO DE ALTAS PRESSÕES 27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 30
4.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS 30
4.2 DISTRIBUIÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS DO MATERIAL $Al_2W_3O_{12}$ 31
4.3 IDENTIFICAÇÃO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO 35
4.4 INVESTIGAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DAS AMOSTRAS 36
4.5 ANÁLISE DO SISTEMA $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$ SUBMETIDO A ALTAS PRESSÕES HIDROSTÁTICAS 42
5 CONCLUSÃO 47
6 REFERÊNCIAS 48

1 INTRODUÇÃO

O tungstato de alumínio ($Al_2W_3O_{12}$) é um material pertencente ao grupo dos óxidos de metais de transição, genericamente representados pela fórmula $A_2M_3O_{12}$ [1]. Os materiais deste grupo que se cristalizam na fase ortorrômbica, como é o caso do $Al_2W_3O_{12}$, possuem uma estrutura de baixa densidade, formada por tetraedros e octaedros que compartilham oxigênios nos vértices [2]. Estas condições cristalográficas favorecem a incomum propriedade de expansão térmica negativa (NTE, do inglês, *Negative Thermal Expansion*), propiciando a este material a importante aplicação em sistemas que requerem resistência ao choque térmico [3]. Embora o tungstato de alumínio apresente NTE em condições ambiente, os cristais submetidos a altas pressões hidrostáticas assumem uma fase de maior densidade referente ao sistema monoclínico [4]. Além dessas propriedades, o tungstato de alumínio apresenta amorfização induzida por pressão hidrostática, transições do tipo metal-isolante e condução mista [1].

As principais propriedades vibracionais de materiais tungstatos, que contribuem para a expansão térmica, são os modos de vibração transversais e longitudinais das ligações metal-oxigênio-metal (M-O-M). Os modos transversais dessa ligação causam a diminuição dos ângulos entre M-O-M, portanto são responsáveis pela NTE; já os longitudinais causam o aumento das distâncias interatômicas, contribuindo para a expansão térmica convencional [5]. Neste material, a alta coordenação dos oxigênios nos vértices dos poliedros, favorecem os modos transversais, em que o resultado no coeficiente de expansão térmico é negativo [6]. Os octaedros, em especial, tendem a ser mais distorcidos com o aumento do raio catiônico dos íons presentes no seu centro. Portanto, o coeficiente de expansão térmica tende a ser mais negativo com o aumento do raio catiônico [2,7].

A alta flexibilidade química da família de tungstatos, sugere que as unidades octaédricas possam ser ocupadas por cátions trivalentes desde o Al até o Gd [8]. No entanto, nenhum relato bem-sucedido de síntese de $Ga_2W_3O_{12}$ foi reportado em trabalhos científicos, apenas a substituição parcial por gálio, como foi feito por Mary et al, em $ScGaW_3O_{12}$ [9]. Esta síntese é interessante do ponto de vista em que o controle do coeficiente de expansão térmico, por meio da dopagem com íons de gálio, altera a propriedade de expansão térmica negativa e, consequentemente, a propriedade de resistência ao choque térmico [8].

O objetivo deste trabalho é investigar, por meio de espectroscopia Raman, as propriedades vibracionais de amostras de tungstatos de alumínio dopados com íon de gálio ($Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$, em que x= 0.0, 0.2, 0.4, 0.5 e 0.6). Pretende-se entender o efeito global desse tipo de dopagem na estabilidade da fase ambiente deste sistema, assim como nas fases de alta pressão para a concentração de 0.2.

Este trabalho foi dividido em 5 capítulos: no capítulo 2 será discutido os principais fundamentos teóricos relacionados a este trabalho; o capítulo 3 visa descrever as ferramentas e a metodologia utilizadas; no capítulo 4 será apresentado os resultados e discussões do estudo do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_2O_{12}$; e o capítulo 5 apresentará as principais conclusões deste trabalho.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo será abordado um breve resumo dos principais fundamentos teóricos relacionados a este trabalho, como: estrutura cristalina, simetria molecular, grupos pontuais, determinação de modos normais em cristais, espectroscopia Raman, sistema $A_2M_3O_{12}$ e expansão térmica negativa.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

A classificação dos materiais sólidos pode ser determinada pela regularidade espacial dos arranjos atômicos. Em materiais com estrutura cristalina, a disposição dos átomos forma um arranjo repetitivo ou periódico ao longo de grandes distâncias atômicas. Todos os metais, muitos materiais cerâmicos, e certos polímeros formam estruturas cristalinas sob condições normais de solidificação. Os materiais que não possuem essa característica de ordenação atômica de longo alcance são classificados como não-cristalinos ou amorfos [10]. Um cristal ideal é definido por três vetores fundamentais: $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, dados por:

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \tag{2.1}$$

onde $u, v\ e\ w$ são números inteiros arbitrários, de modo que as configurações atômicas sejam exatamente iguais tanto para um observador situado em $\vec{r}$ quanto para um observador situado em $\vec{r}'$. Uma vez especificado os vetores fundamentais, os valores inteiros $u, v\ e\ w$ formam um agrupamento regular de pontos que definem uma rede. Neste sentido, o termo "rede" significa um arranjo tridimensional de pontos coincidindo com as posições dos átomos, portanto, a estrutura cristalina é formada quando houver uma base de átomos ligados a cada ponto da rede [11]. De modo geral, temos:

Rede + base = estrutura cristalina

A regularidade dos átomos ou moléculas em sólidos cristalinos indica que a estrutura pode ser formada pela repetição infinita de pequenas entidades elementares denominadas células unitárias. Dessa forma, a célula unitária constitui a unidade básica que representa a simetria da estrutura cristalina. Assim, todos os materiais cristalinos conhecidos constituem

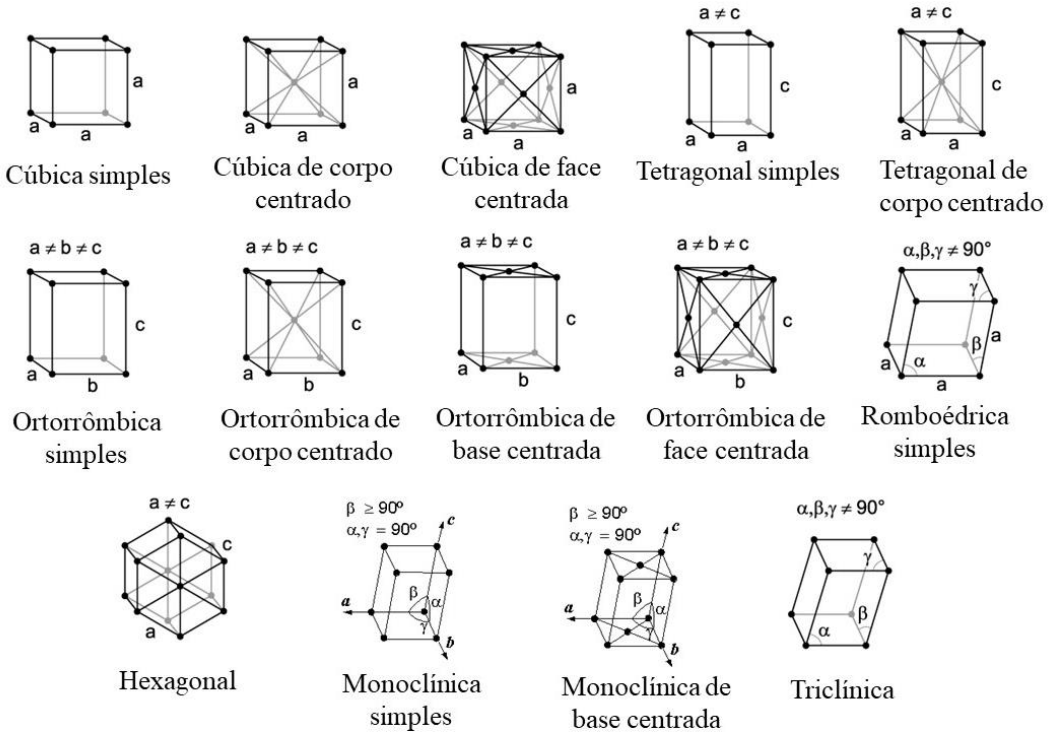
um número total de 7 sistemas cristalinos, classificados por parâmetros de rede, ou seja, pelas relações entre ângulos $(\alpha, \beta\ e\ \gamma)$ e comprimentos $(a, b\ e\ c)$ relativos dos eixos da célula unitária (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Parâmetros de rede dos sete sistemas cristalinos.

Sistema de cristalino	Eixos	Ângulos entre os eixos
Cúbico	a = b = c	α = β = γ = 90º
Tetragonal	a = b ≠ c	α = β = γ = 90º
Ortorrômbico	a ≠ b ≠ c ≠ a	α = β = γ = 90º
Hexagonal	a = b ≠ c	α = β = 90º; γ = 120º
Romboédrico ou Trigonal	a = b = c	α = β = γ ≠ 90º
Monoclínico	a ≠ b ≠ c ≠ a	α = γ = 90º; β ≠ 90º
Triclínico	a ≠ b ≠ c ≠ a	α ≠ β ≠ γ (todos ≠ 90º)

Fonte: wikipedia.org [12]

Figura 2.1: 14 Estruturas Cristalinas.



Fonte: Adaptado de wikipedia.org [12].

Os sistemas cristalinos podem ainda gerar 14 estruturas cristalinas, chamadas de Redes de Bravais, em função do arranjo de átomos ou moléculas em relação aos vértices, faces ou centros da célula unitária, como mostrado na Figura 2.1.

2.2 SIMETRIA MOLECULAR

O estudo de simetria molecular fornece informações microscópicas dos materiais como: estrutura, relações espaciais dos átomos em moléculas e de moléculas em cristais. Nas investigações de transições vibracionais estamos interessados em trabalhar com as simetrias espaciais das moléculas, a qual está relacionada com as propriedades de transformações clássicas como transposição, rotação ou espelhamento. Uma definição mais específica de simetria molecular é "uma molécula é simétrica quando uma reorientação espacial pode levá-la a um estado não diferenciável do original" [14]. Assim, as transformações citadas anteriormente são feitas por meio de operadores que atuam sobre as coordenadas espaciais da molécula e a levam a um estado equivalente. O respectivo operador está associado a um elemento de simetria, que pode ser um ponto, linha (retas, eixos) ou superfície (plano). Na Tabela 2.2 são listados seis elementos de simetria e as respectivas operações, indicados pelas notações de Schoenflies (Sch) e Hermann-Mauguin (HM). Estas simbologias são convenientemente utilizadas no estudo de moléculas livres e cristais, respectivamente.

Tabela 2.2: Elementos de simetria nas notações de Schoenflies e Hermann-Mauguin.

Sch	**HM**	**Nome**	**Operação**
$E(I)$	1	Identidade	Rotação $(0°/360°)$
C_n	n	Eixo de rotação	Rotação $(2\pi/n)$
σ	m	Plano especular	Espelhamento em um plano $\sigma_v \parallel C_n$ $\sigma_h \perp C_n$
i	$\bar{1}$	Centro de inversão	Espelhamento em um ponto
S_n	–	Eixo de rotação-espelhamento $C_n \times \sigma_h$	Giro e espelhamento
–	$\overline{n}$	Eixo de rotação-inversão $C_n \times i$	Giro e inversão

Fonte: Simetria de moléculas e cristais. p. 56 [14].

2.3 GRUPOS PONTUAIS

É possível combinar as operações de simetria de uma molécula de modo que, ao atuar nas suas coordenadas espaciais, deixem pelo menos um ponto inalterado. Este conjunto de operações formam um grupo pontual se forem satisfeitas quatro regras que constituem um grupo [15].

1- Se A e B forem elementos do grupo, o produto AB também será elemento do grupo. Assim, se AB = C, C deve pertencer ao grupo.
2- A identidade é um elemento do grupo. Se A é um elemento do grupo, AE = EA = A.
3- O inverso de uma operação do grupo é também uma operação do grupo. Se A é um elemento do grupo, $X = A^{-1}$ pertencerá ao grupo, de modo que $XA = A^{1}A=E$.
4- Vale a lei associativa da multiplicação, (AB)C = A(BC).

Portanto, cada molécula possui um conjunto, com n-elementos de simetria, que definem seu grupo pontual de ordem *n*. Dessa forma, foi estabelecido um método, por meio de um roteiro, para se determinar os grupos pontuais de moléculas, como segue descrito abaixo [14].

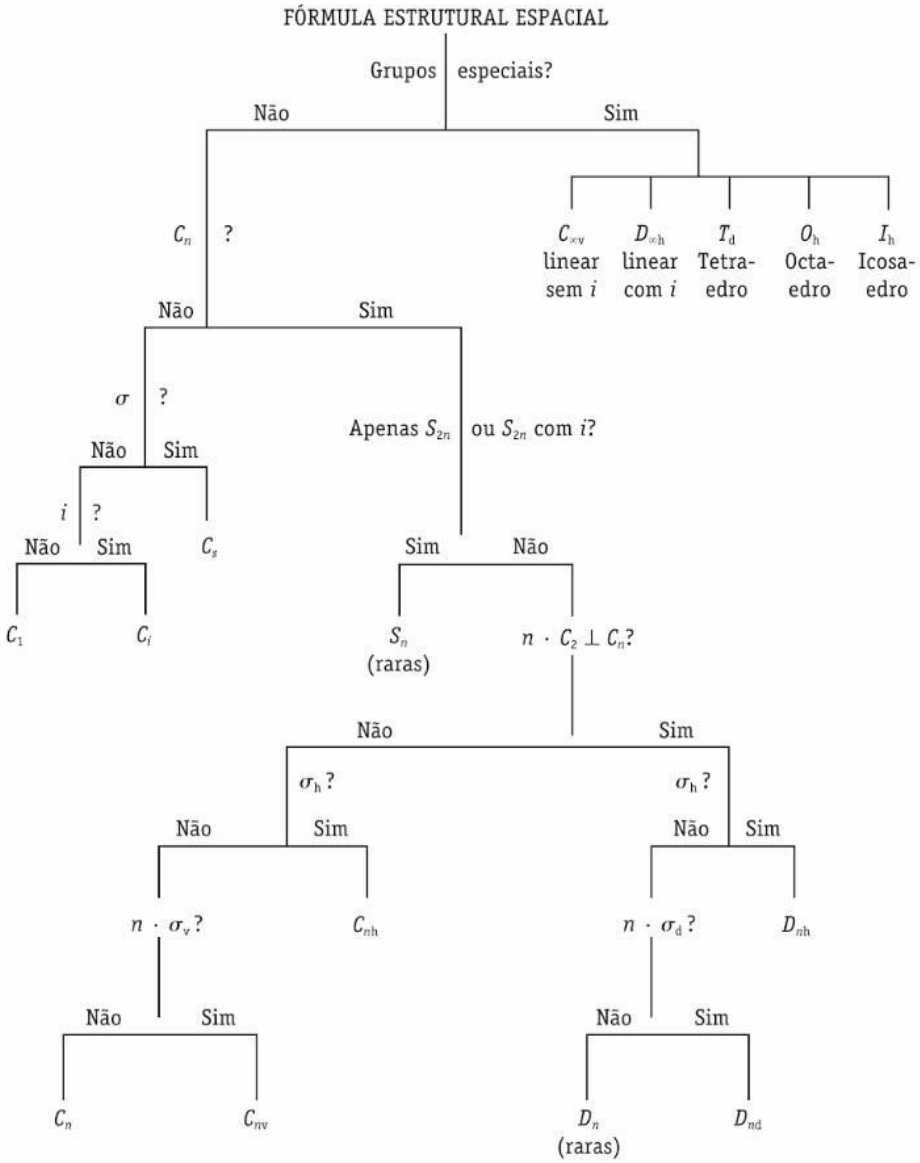
a) Primeiramente, verifica-se se a molécula pertence a um dos grupos especiais ($C_{\infty h}$), $D_{\infty h}$, T_d, O_h, I_h), como é o caso de moléculas lineares sem centro de inversão ($C_{\infty h}$), ou com centro de inversão ($D_{\infty h}$); também moléculas com estrutura tetraédrica regular (T_d), octaédrica (O_h) e icosaédrica (I_h).
b) Verifica-se se a molécula possui eixo de rotação C_n de ordem maior que 1. Caso não possua, a presença de um plano especular indica o grupo pontual C_s. Se além dos elementos identidade E e eixo C_1, a molécula não possuir nenhum outro elemento, trata-se do grupo C_1.
c) Caso a molécula possua um ou mais eixos C_n de ordem maior que 1, escolhe-se aquele de maior ordem e verifica-se se além destes a molécula apresenta, como único elemento de simetria restante, um eixo S_{2n} ou S_{2n} com i, se for o caso trata-se do grupo pontual S_n.
d) Caso a molécula não apresente S_{2n} ou S_{2n} com i, verifica-se a ocorrência de simetria diétrica, ou seja, quando n-eixos C_2 se encontram perpendicularmente ao eixo de maior ordem C_n. Se adicionalmente tiver presente um plano especular σ_h (perpendicular a C_n), trata-se do grupo pontual D_{nh}; ou ao invés disso tiverem n-

planos especulares diagonais σ_d, todos contendo o eixo C_n, e dividindo ao meio os ângulos entre os eixos C_2, trata-se do grupo pontual D_{nh}. Não existindo nenhum desses planos, resta apenas o grupo pontual D_n.

e) Não havendo simetria adiétrica, no entanto um plano especular horizontal σ_h, trata-se do grupo pontual C_{nh}. Não havendo σ_h, mas n-planos especulares verticais, todos contendo o eixo de maior ordem, tem-se o grupo pontual C_{nv}. Não existindo nenhum desses planos, resta apenas o grupo pontual C_n.

Este roteiro pode ser representado por meio de um fluxograma, como é mostrado na Figura 2.2.

Figura 2.2: Fluxograma para determinação de grupos pontuais de moléculas.



Fonte: Simetria de moléculas e cristais. p. 47 [14].

É importante destacar que o número de grupos pontuais não é infinito. De fato, todas as moléculas combinam um total de 32 grupos pontuais. No entanto, existe outra classe de grupos que englobam operações de simetria como translação, deslizamento-espelhamento em um plano e as rotações-translações helicoidais em um eixo. Esta classe admite 230 grupos denominados grupos espaciais e são representados por símbolos que descrevem totalmente as simetrias dos cristais [14].

2.4 DETERMINAÇÃO DE MODOS NORMAIS EM CRISTAIS

A análise das vibrações de um cristal depende muito das suas propriedades de simetria, que são melhor tratadas com base na teoria de grupos. A determinação do número de modos vibracionais, suas simetrias e as regras de seleção para absorção no infravermelho ou espalhamento Raman, pode ser realizada de modo similar ao que se faz para moléculas livres, com a adição de elementos contínuos de simetria.

Em vez de aplicar as operações de simetria espaciais na célula unitária, verificou-se ser uma excelente aproximação aplicar as operações de simetria dos grupos pontuais nos átomos da célula unitária. Este conjunto de operações definem os grupos fatores, que são utilizados para descrever a simetria da célula unitária. Os grupos fatores podem ser rotulados pela simbologia de Shoenfliess na qual o grupo pontal da classe do cristal (exemplo C_{2v}) recebe um número sobrescrito a direita (exemplo C_{2v}^{2}). Ou podem ser rotulados pela simbologia de Hermann-Mauguin nos quais o símbolo da classe de cristal (por exemplo, Pmm2) é modificado para indicar explicitamente a substituição de um eixo de parafuso ou de um plano de deslizamento (por exemplo, $Pmc2_1$).

É possível apresentar todas as informações necessárias para se determinar os sítios de simetria, em um conjunto de tabelas, fornecidas pela referência [16]. As tabelas A apresentam os grupos espaciais associados a números, com o símbolo de Schoenfliess e Hermann-Mauguin de cada um, seguido pelo número total de simetrias possíveis de sítios para esse grupo espacial. O número de sítios equivalentes e o conjunto de sítios de mesma simetria é dado por um número e uma letra, respectivamente (notação de Wyckoff). As Tabelas B, para cada grupo pontual, listam cada simetria de sitio possível para os grupos especiais, correspondentes a esse grupo pontual e fornecem o número de modos de rede, de cada simetria, produzidos por um conjunto de núcleos nesses locais. As tabelas C são um mapeamento no grupo pontual da célula unitária das representações irredutíveis do grupo

pontual de simetria de sítio, que correspondem a rotações puras. As tabelas D são um conjunto de tabelas de correlação que fornecem o mapa de correlação para todos os subgrupos de cada grupo pontual. As tabelas E são um conjunto de tabelas de caracteres dos grupos pontuais.

Dessa forma, utilizando estas tabelas, o método de determinação de modos normais, empregado neste trabalho, consiste em aplicar esta teoria aos átomos da célula unitária para fazer uma distribuição dos modos vibracionais de acordo com as suas representações de simetrias.

2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman, assim como outras técnicas espectroscópicas, se baseia na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Uma das principais vantagens dessa técnica é proporcionar uma grande quantidade de informações microscópicas do sistema em estudo a partir de uma quantidade pequena de amostra. Por esse motivo, ela é um dos instrumentos mais eficazes na caracterização de materiais [17].

Inicialmente, o efeito Raman foi previsto teoricamente pelo físico austríaco Adolph Smekal em 1923. No entanto, o fenômeno só foi observado experimentalmente cinco anos depois pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. Por esse feito, Raman recebeu o prêmio Nobel de física de 1930 e ficou conhecido pelo fenômeno que leva seu nome. Como será visto a seguir, o efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria.

Quando uma radiação monocromática incide sobre a matéria ocorrem muitos fenômenos. Dentre estes fenômenos ocorre o espalhamento da radiação, o qual, segundo a teoria eletromagnética, resulta da oscilação dos momentos de dipolo induzidos nas moléculas pelo campo elétrico da radiação incidente. Portanto, podemos escrever classicamente este fenômeno da seguinte forma: se consideramos um campo elétrico $\vec{E}$ de uma radiação se propagando com frequência v_0, dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) \tag{2.2}$$

Esta radiação, ao incidir sobre uma molécula, induz uma polarização proporcional ao campo elétrico, da forma:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \tag{2.3}$$

onde α representa uma propriedade intrínseca da molécula, denominada polarizabilidade. Além disso, a molécula possui uma frequência de vibração natural v_{v}, que pode ser descrita em função de uma única coordenada normal q, a qual oscila com amplitude q_0. Portanto:

$$q = q_0 \cos(2\pi v_{\mathrm{v}} t) \tag{2.4}$$

Podemos então expandir a α em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio $q_0 = 0$ da molécula, assim:

$$\alpha \cong \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \cdots \tag{2.5}$$

os termos de ordem superior, implícitos na equação 2.5, representam oscilações anarmônicas da polarização. Portanto, iremos considerar apenas o termo de primeira ordem por questões didáticas. Substituindo as equações 2.2, 2.4 e 2.5 na equação 2.3, temos:

$$\vec{P} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \cos(2\pi v_{\mathrm{v}} t)\right] \vec{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) \tag{2.6}$$

ou ainda:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi v_{\mathrm{v}} t) \cos(2\pi v_0 t) \tag{2.7}$$

utilizando a identidade trigonométrica:

$$\cos a \cos b = \frac{1}{2}[\cos(a+b) - \cos(a-b)] \tag{2.8}$$

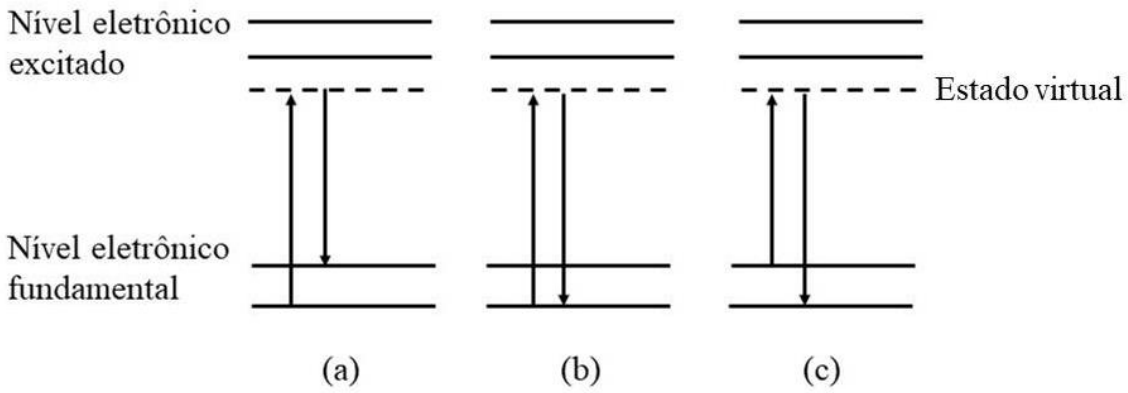
podemos reescrever a equação 2.7 da forma:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi v_0 t) + \frac{1}{2}\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{\cos[2\pi(v_0 + v_{\mathrm{v}})t] + \cos[2\pi(v_0 - v_{\mathrm{v}})t]\} \tag{2.9}$$

Neste último resultado observamos que o primeiro termo da expressão contém somente a frequência da radiação incidente, correspondente a um espalhamento elástico ou espalhamento Reyleigh. Os outros termos correspondem a espalhamentos inelásticos: o segundo termo é denominado espalhamento anti-Stokes, onde a frequência da radiação espalhada é maior que a frequência da radiação incidente ($v_0 + v_v$); já o terceiro termo é denominado espalhamento Stokes, onde a frequência da radiação espalhada é menor que a frequência da radiação incidente ($v_0 - v_v$). Com isso, verificamos que o efeito Raman só ocorre quando há variação da polarizabilidade em função das vibrações internas das moléculas. Além disso, conhecendo a frequência da radiação incidente, é possível obter a frequência natural das vibrações moleculares por meio de medidas espectroscópicas da radiação espalhada.

O fenômeno de espalhamento da luz pode ainda ser descrito pela teoria quântica, onde as moléculas são excitadas pelos fótons da radiação incidente, ocorrendo uma perturbação de todos os níveis vibracionais. Neste processo, os elétrons das camadas mais externas das moléculas sofrem transições para níveis intermediários de energia (estado virtual) e, logo em seguida, decaem para níveis vibracionais iguais ou diferentes dos níveis iniciais. Portanto, a diferença entre a energia do fóton incidente e a energia do fóton espalhado é igual a energia vibracional. A figura 2.3 representa os três fenômenos de espalhamento da luz [13].

Figura 2.3: Processo de espalhamento da luz: (a) espalhamento Stokes, (b) espalhamento Rayleigh e (c) espalhamento anti-Stokes.

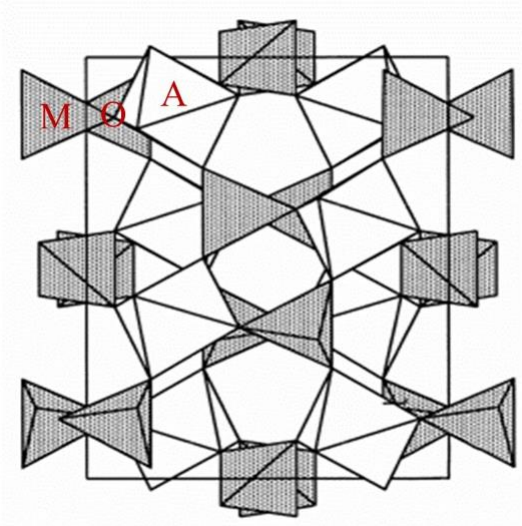


Fonte: D. L. A. de Faria e L. G. C. Santos [13].

2.6 SISTEMA $A_2M_3O_{12}$

Os materiais tungstatos e molibdatos, representados pela fórmula química $A_2M_3O_{12}$, pertencem ao grupo dos óxidos de metais de transição. Estes materiais possuem uma estrutura de baixa densidade, consistindo de octaedros AO_6 e tetraedros MO_4 interligados por vértices de oxigênio (Figura 2.4). A alta flexibilidade química destes materiais sugere que os octaedros possam ser ocupados por um dos dezesseis cátions trivalentes, desde o Al até o Gd, e a posição tetraédrica pode ser ocupado pelo W ou Mo [18].

Figura 2.4: Estrutura cristalina de materiais da família $A_2M_3O_{12}$.



Fonte: Adaptado de Evans, John SO e T. A. Mary [19].

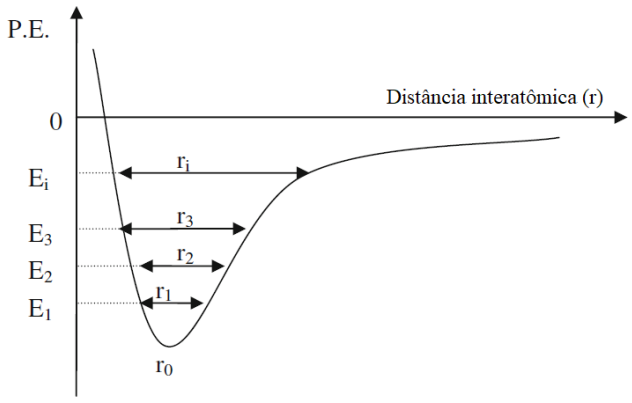
A fase cristalina observada em condições ambiente dos materiais da família $A_2M_3O_{12}$, como é o exemplo do $Sc_2Mo_3O_{12}$ e do $Al_2W_3O_{12}$, corresponde ao sistema ortorrômbico (Pbcn), onde a há uma transição de fase reversível para o sistema monoclínico ($P2_1/a$) induzido por pressão (0,25 GPa para $Sc_2Mo_3O_{12}$ e em ± 0,1 GPa para $Al_2W_3O_{12}$) ou temperatura (>180 K para $Sc_2Mo_3O_{12}$) [19, 20]. Esta mudança estrutural ocorre devido a quebras de ligações secundárias entre oxigênios de poliedros vizinhos [21]. Além disso, o sistema $A_2M_3O_{12}$ apresenta o fenômeno de expansão térmica negativa após a transição para fase ortorrômbica e outras propriedades como condução iônica. Todas essas características notáveis tornam esses compostos constituintes potenciais em compósitos para adaptar a expansão térmica a um valor desejado com aplicações potenciais em óptica, optoeletrônica,

janelas infravermelhas para resistência ao choque térmico, indústrias aeroespaciais e outros campos [8, 22].

2.7 EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVA (NTE)

A maioria dos materiais se expandem ao serem aquecidos, isto é, têm expansão térmica positiva. No entanto, alguns materiais podem ter o comportamento reverso, ou seja, de se contrair durante o aquecimento e, portanto, exibem expansão térmica negativa (NTE). A forma mais simples de se compreender o fenômeno de expansão térmica é por meio do diagrama de energia potencial versus distância interatômica (Figura 2.5). No aquecimento as vibrações moleculares aumentam devido a uma assimetria da curva de potencial, resultando no aumento das distâncias interatômicas. Além disso, o poço de potencial tende a ser mais íngreme e estreito conforme a intensidade da força da ligação. O que resulta disso é uma variação mais lenta das distâncias interatômicas em função da temperatura e, portanto, um menor coeficiente de expansão térmica (α).

Figura 2.5: Gráfico de um poço de potencial assimétrico, em que E_i é o nível de energia vibracional e r_i é a distância interatômica.



Fonte: W. Miller. et al. [23].

O coeficiente de expansão térmica é uma medida da variação volumétrica (α_v) ou linear (α_l) do sólido em função da temperatura, definido como:

$$\alpha_v = \frac{\Delta V}{V_0 \Delta T} \tag{2.10}$$

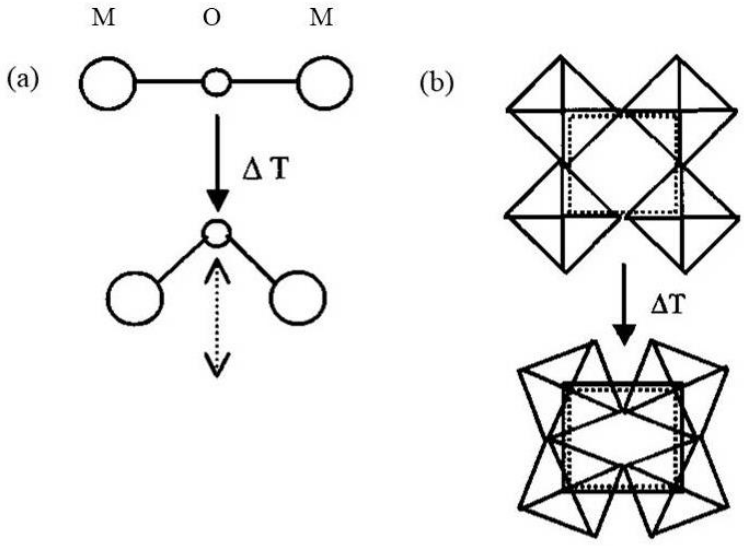
$$\alpha_l = \frac{\Delta l}{l_0 \Delta T} \tag{2.11}$$

onde ΔV e Δl são variação do volume e de comprimento, respectivamente; e ΔT é a variação de temperatura. Em materiais com expansão térmica isotrópica, o coeficiente α_{v} pode ser dividido nas direções axiais do cristal igualmente, ou seja, $\alpha_{\mathrm{v}} = 3\alpha_l$. Já em materiais com expansão térmica anisotrópica, o coeficiente de expansão térmica possui uma magnitude diferente em cada eixo, sendo α_v constituído por α_a, α_b e α_c [23].

Embora vários materiais já tenham sido identificados com coeficiente de expansão térmico negativo, como é caso de materiais da família $A_2W_3O_{12}$, o diagrama da figura 2.5 não justifica a causa da contração do volume no aquecimento desses materiais. Isso se deve ao fato de que, a curva de potencial considera apenas vibrações longitudinais dos átomos. O que ocorre, no entanto, em materiais com NTE, é uma sobreposição de modos transversais de baixa frequência, como será detalhado a seguir.

O comportamento de NTE pode ser explicado com base na estrutura cristalina dos materiais que possuem esta propriedade. Essas estruturas são compostas por um arranjo de tetraedros e/ou octaedros conectados por átomos de oxigênio localizados nos vértices desses poliedros. Devido a essa natureza de compartilhamento, os poliedros realizam movimentos de inclinação quando as vibrações dos vértices são excitadas. Para ligações aproximadamente lineares dos vértices (metal-oxigênio-metal, M-O-M) o processo de aquecimento leva a uma diminuição da distância entre poliedros vizinhos (Figura 2.6), resultando na expansão térmica negativa do material [24].

Figura 2.6: Esquema dos modos vibracionais que levam ao NTE: (a) Movimento transversal de um átomo de oxigênio em uma ligação M-O-M causando uma diminuição da distância metal-metal; (b) balanço cooperativo do poliedro causando uma diminuição nas distâncias médias.



Fonte: C. Lind. [24].

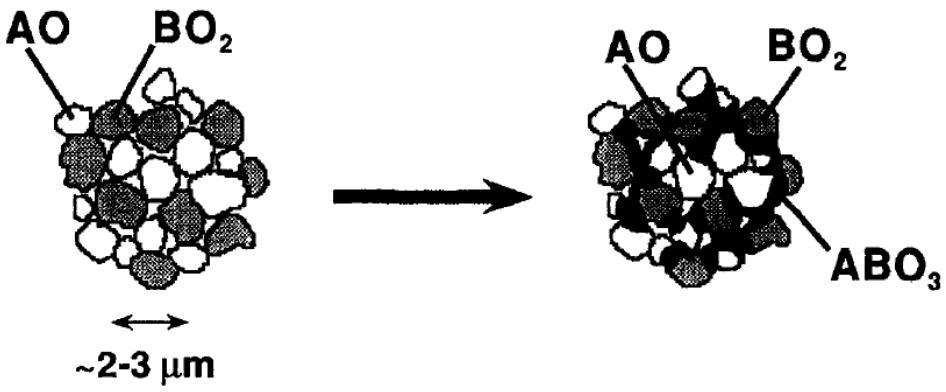
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordadas as ferramentas e as metodologias empregadas nos experimentos de espectroscopia realizados nas amostras de tungstatos de alumínio dopados com gálio. Inicialmente será feito um breve resumo do processo de síntese das amostras. Após isso será explanado o procedimento experimental, juntamente com os equipamentos e materiais utilizados na investigação das amostras em condições ambiente e a altas pressões hidrostáticas.

3.1 SÍNTESE DO SISTEMA $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$

A maioria dos materiais pertencentes ao grupo dos óxidos são sintetizados por meio da tradicional "rota de reação em estado sólido". Este método de síntese consiste em misturar os óxidos ou carbonatos de metais e em seguida submetê-los a altas temperaturas para permitir a interdifusão dos cátions. Normalmente esses sais são moídos antes do aquecimento com o objetivo de reduzir o tamanho dos grãos e, com isso, tornar a mistura mais homogênea. A Figura 3.1 mostra um exemplo de uma reação de estado sólido, entre os componentes AO e BO_2, ocorrendo primeiramente no ponto de contato entre eles e em seguida produzindo ABO_3 por interdifusão dos íons [25]. É importante destacar que fases secundárias indesejadas, como A_2BO_4 e AB_2O_5, podem se formar no decorrer da reação. Dessa forma, é necessário que o processo de mistura seja feito várias vezes e o tempo de "cozimento" seja mais longo para concluir a reação com o mínimo de impurezas.

Figura 3.1: Ilustração esquemática da reação em estado sólido entre AO e BO_2, em que AO + BO_2 = ABO_3.



Fonte: M. Kakihana [25].

Um exemplo de formação indesejável de fases secundárias será visto no capítulo de resultados, onde os experimentos evidenciaram a presença de WO_3 e Al_2O_3 nas fases x>0 do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$. Essas amostras foram sintetizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro (PUC-Rio) em colaboração com o prof. Dr. Bojan A. Marinkovic.

3.2 EXPERIMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Como visto na sessão 2.5 é possível obter a frequência natural das vibrações moleculares por meio de medidas espectroscópicas. Inicialmente estas medidas foram realizadas cinco vezes em pontos diferentes de cada amostra do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ onde (x=0, 0.2, 0.4, 0.5 e 0.6) em condições ambiente. O intuito dessas medidas foi estudar a homogeneidade e a estabilidade das fases do sistema citado. Após isso, foram feitas medidas de espectroscopia na fase x=0.2 submetida a altas pressões hidrostáticas. Este segundo experimento consistiu em observar os valores de pressão onde ocorre a transição de fase (de ortorrômbico para monoclínico) já observada em outros trabalhos envolvendo materiais tungstatos. Os espectros obtidos nos experimentos de espectroscopia foram ajustados por curvas Lorentzianas, de onde foram extraídos dados como posição, intensidade e largura de linha das bandas Raman observadas. Todas essas medidas foram feitas no laboratório de Espectroscopia Vibracional (Lab 02), localizado no Programa de Pós-Graduação em Física da UFPA (PPGF), com o espectrômetro T64000 equipado com um detector de multicanais (CCD, do inglês “Charge Coupled Device”) fabricado pela Horiba Jobin Yvon SA (Figura 3.2). A linha de laser utilizado para excitar as amostras corresponde a um comprimento de onda no valor de 532 nm (Figura 3.3).

Figura 3.2: Espectrômetro T64000.

Figura 3.3: Laser da linha 532 nm.

3.3 EXPERIMENTO DE ALTAS PRESSÕES

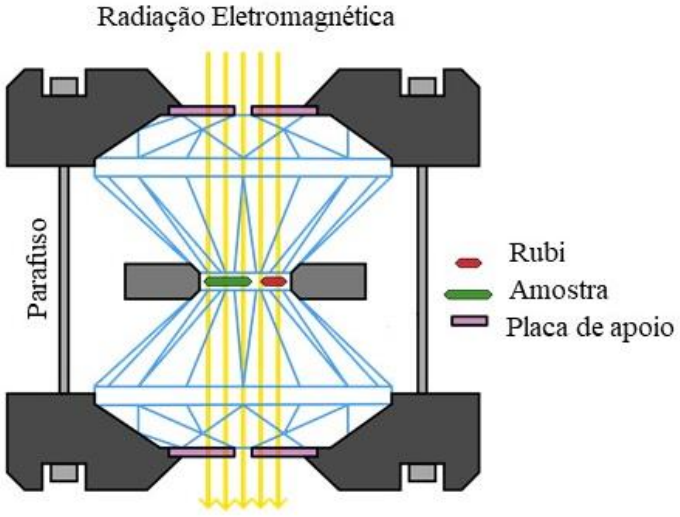
Nas medidas de espectroscopia Raman a altas pressões foi utilizada uma célula de pressão do tipo bigornas de diamantes. Este experimento seguiu três etapas de montagem e execução:

1. A primeira etapa consistiu em perfurar uma peça metálica constituída de aço inoxidável (gaxeta) a qual é responsável por manter os diamantes afastados no momento da compressão e também é o local onde é depositada a amostra do material. Dessa forma, a gaxeta foi colocada em contato com a base do diamante de uma das faces da célula. Foi utilizado uma massa sintética como material para suporte e fixação da gaxeta na célula. Após a gaxeta ser fixada, fechou-se célula com o diamante da

outra face em contato direto com a gaxeta, com a mesma presa entre os dois diamantes. Em seguida os quatro parafusos da célula foram girados (aproximadamente 90° cada) para a pressão aplicada gerar uma deformação na gaxeta (endentação). Feito isso, a célula foi aberta e a gaxeta foi retirada para ser perfurada com o auxílio de uma microfuradeira. Como a pressão é inversamente proporcional a área, é necessário que o diâmetro do furo seja pequeno (~200μm) para se obter uma maior pressão (~12GPa).

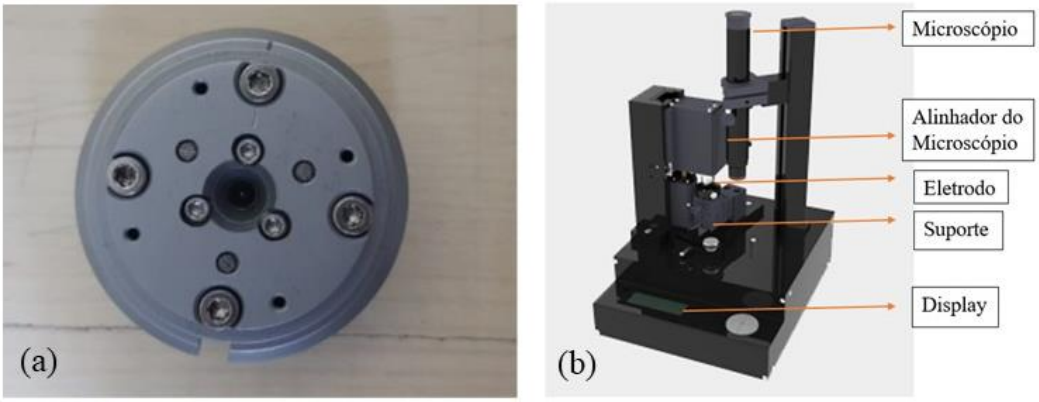
2. Na segunda etapa a gaxeta foi colocada dentro da célula de pressão novamente. Neste procedimento, utilizou-se o mesmo tipo de massa sintética do procedimento de endentação. Após ser feito o posicionamento correto da gaxeta, foi colocada a outra face da célula de pressão a fim de alinhar o furo da gaxeta às bases dos dois diamantes. Aplicou-se uma leve pressão, sem o uso dos parafusos da célula, para assegurar que a gaxeta estava bem fixada.
3. Com a gaxeta bem fixada e centralizada, a célula foi novamente aberta. Após isso, foi colocado um pedaço de rubi dentro do furo. Este rubi teve como finalidade sondar a pressão no decorrer da experiência. Adicionou-se também, uma pequena quantidade da amostra de interesse, tomando cuidado para que o rubi não fosse coberto pela mesma e, em seguida, adicionou-se uma pequena quantidade do líquido transmissor de pressão (Nujou). A célula foi então fechada e encontrou-se pronta para a análise no espectrômetro. A Figura 3.5 ilustra o experimento de pressão descrito acima e a figura 3.6 mostra os materiais utilizados na montagem e execução do experimento.

Figura 3.4: Ilustração do experimento de altas pressões realizado em uma célula de bigornas de diamantes.



Fonte: Adaptado de Cell-Diamond Anvil Almost Compress Hydrogen to Metallic Phase [26].

Figura 3.5: Materiais utilizados na montagem e execução do experimento de altas pressões: (a) célula de bigornas de diamantes; (b) microfuradeira.



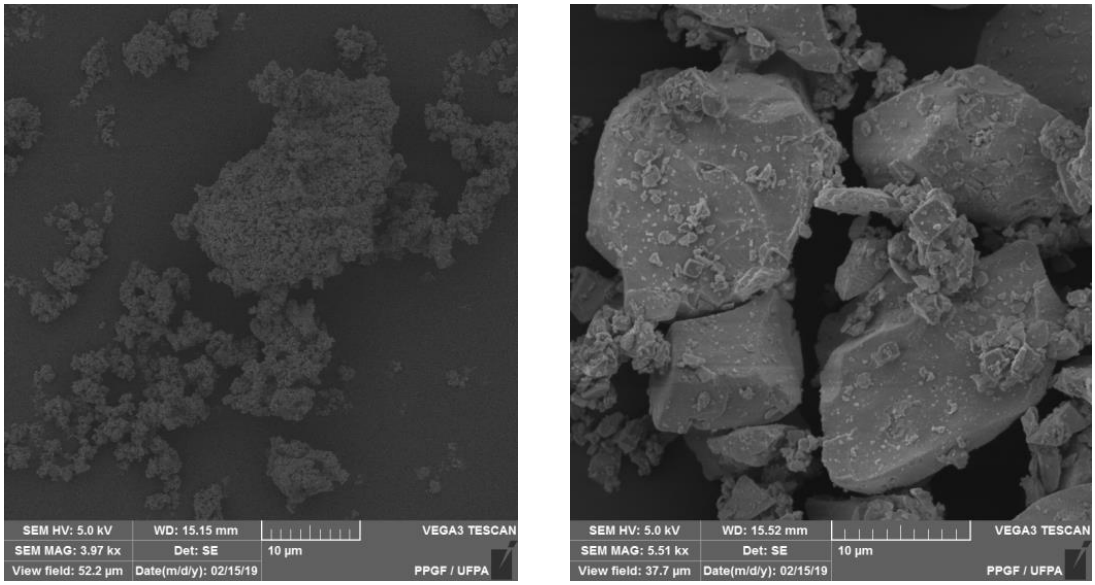
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste capítulo é abordar os resultados e as discussões referentes à investigação das propriedades vibracionais e da homogeneidade das fases do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ em que x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5 e 0.6 em condições ambiente, assim como nas fases de altas pressões para a concentração de x=0.2.

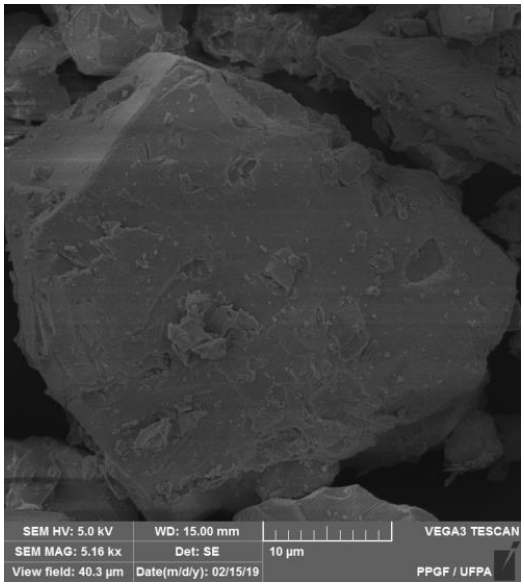
4.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS

Primeiramente foi feito o imageamento das superfícies das amostras do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises das imagens obtidas das fases x=0, 0.2, 0.4, 0.5 e 0.6 revelaram diferenças significativas na superfície da amostra x=0, que se mostrou com um grau de irregularidade maior, quando comparada com as amostras dopadas (x>0). Este resultado é um indicativo de que as substituições de íons de Alumínio por íons de Gálio favorecem o crescimento dos cristais em tamanhos maiores e de superfícies mais uniformes (ver Figura 4.1). Todas estas imagens foram obtidas no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura localizado no PPGF/UFPA, em escalas de 10μm e tensão de 5.0 kV.

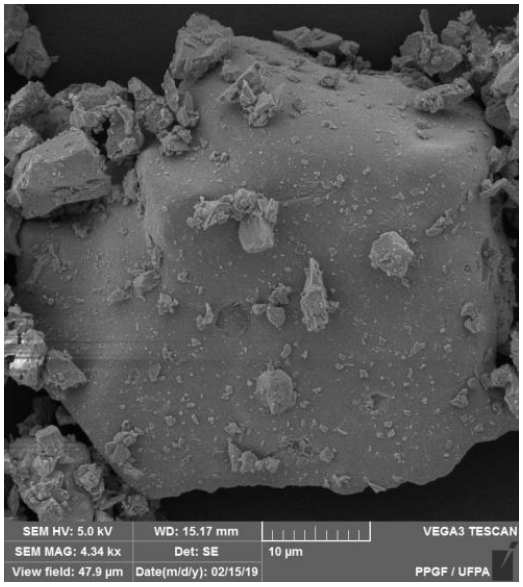
Figura 4.1: Imagens de MEV das amostras do sistema Al2-xGaxW3O12: (a) x=0; (b) x=0.2; (c) x=0.4; (d) x=0.5; (e) x=0.6.



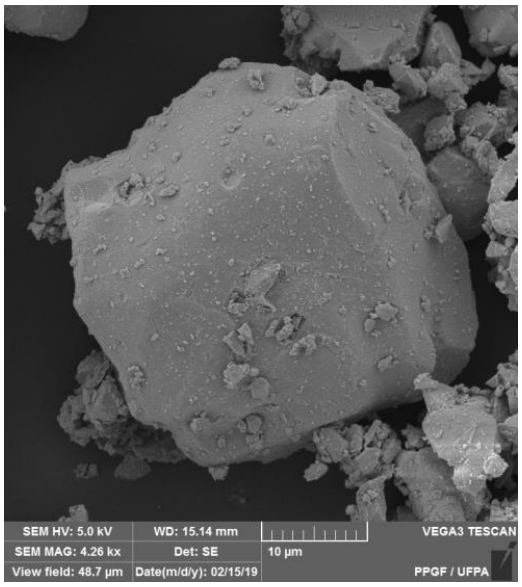
(a) (b)



(c)



(d)



(e)

4.2 DISTRIBUIÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS DO MATERIAL $Al_2W_3O_{12}$

Como visto na seção 2.6, os materiais pertencentes à família de tungstatos e molibdatos, em geral, se cristalizam na fase ortorrômbica e transitam para fase monoclínica a baixas temperaturas ou altas pressões. Alguns desses materiais, como é o caso do tungstato de alumínio ($Al_2W_3O_{12}$), pertencem ao grupo espacial D_{2h}^{14} (Pbcn). A célula unitária deste material possui 4 moléculas, cada uma contendo 17 átomos. Portanto, todos os átomos da célula unitária somam 204 graus de liberdade. Com base nessas informações foi feita a

distribuição de modos do material por meio da Teoria de Grupos para se obter as representações irredutíveis de todos os modos de vibração. Outros dados cristalográficos referentes ao material tungstato de alumínio se encontram na tabela 4.1 extraídos do arquivo *Crystallographic Information Framework* (arquivo CIF) do material.

Tabela 4.1: Informações cristalográficas extraídas do arquivo CIF do material tungstato de alumínio.

Fórmula		$Al_2W_3O_{12}$				
Sistema cristalino		Ortorrômbico				
Grupo espacial		Pbcn (60)				
Parâmetros de rede		a=12.574(5) Å b=9.045(4) Å c=9.121(4) Å				
Volume		1037.35(77) $Å^3$				
Z		4				
Átomo	Ox.	Wyck.	Sítio	x/a	y/b	z/c
W1	6	4c	2	0	0.4745(1)	1/4
W2	6	8d	1	0.3554(6)	0.3958(9)	0.1179(9)
Al1	3	8d	1	0.3806(4)	0.2497(7)	0.4468(7)
O1	-2	8d	1	0.1400(12)	0.0894(17)	0.0911(19)
O2	-2	8d	1	0.0651(12)	0.3549(17)	0.1218(8)
O3	-2	8d	1	0.2558(11)	0.3172(17)	0.0073(18)
O4	-2	8d	1	0.4069(12)	0.0882(18)	0.3377(19)
O5	-2	8d	1	0.4794(11)	0.3194(17)	0.0682(19)
O6	-2	8d	1	0.3318(11)	0.3607(17)	0.3058(17)

Partindo das tabelas A da referência 16 pode-se obter os sítios de simetria possíveis para cada um dos 32 grupos pontuais. Com isso foi verificado que o grupo pontual D_{2h} (grupo espacial D_{2h}^{14}, tabela 8A da referência 16) permite sítios com as seguintes simetrias:

$$D_{2h}^{14}\ (P21/b2/c21/n) = [dC_1(8)] + [cC_2^y\ (4)] + (b+a)C_i(4) \qquad (4.1)$$

A expressão 4.1 mostra que o grupo espacial D_{2h}^{14} permite 8 átomos em sítios d com simetria C_1, 4 átomos em sítios c com simetria C_2^y e 4 átomos em sítios a ou b com simetria C_i. Também se verifica na expressão 4.1 que os átomos em sítios c correspondem ao átomo gerador W1 devido a posição de Wyckoff 4c deste átomo (Tabela 4.1) e, portanto, são grupos de 4 átomos de tungstênio em sítios c com simetria C_2^y. Da mesma forma é observado que os

átomos em sítios d correspondem a todos os outros átomos geradores descritos na tabela 4.1 com simetria C_1.

A partir da análise da ocupação de cada um dos sítios de simetria é possível obter as representações irredutíveis dos modos a partir das tabelas B da referência 16. O grupo pontual D_{2h} permite as seguintes representações para a simetria C_1 (tabela 8B, referência 16):

$$C_1 \qquad 3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3g} \tag{4.2}$$

O mesmo grupo pontual permite as seguintes representações para a simetria C_2^y

$$C_2^y \qquad A_g + A_u + 2B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + 2B_{3g} + 2B_{3g} \tag{4.3}$$

As expressões 4.2 e 4.3 se aplicam a todos os átomos geradores da célula unitária da tabela 4.1 e, a partir disso, obtêm-se todas representações irredutíveis do material tungstato de alumínio (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Distribuição das representações irredutíveis por átomos geradores do material tungstato de alumínio.

Átomo gerador	Wyck	Sítio de Simetria	Representações
W1	4c	C_2^y	$A_g + A_u + 2B_{1g} + 2B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + 2B_{3g} + 2B_{3g}$
W2	8d	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3g}$
Al1	8d	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3g}$
O1	8d	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3g}$
O2	8d	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3g}$
O3	8d	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3g}$
O4	8d	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3g}$
O5	8d	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3g}$
O6	8d	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + 3B_{3g}$

Todas as contribuições dos átomos geradores somam 204 representações referentes a todos os modos de vibração previstos para uma célula unitária com esse número de graus de liberdades. Portanto, a representação mecânica do material tungstato de alumínio é expressa pela equação 4.4.

$$\Gamma = 25A_g + 26B_{1g} + 25B_{2g} + 26B_{3g} + 25A_u + 26B_{1u} + 25B_{2u} + 26B_{3u} \quad (4.4)$$

As representações referentes aos modos ativos no espalhamento Raman podem ser obtidas por meio das regras de seleção do grupo pontual D_{2h}. Estas regras indicam quais geometrias de espalhamento são permitidas para cada representação. As geometrias, por sua vez, são os próprios componentes do tensor polarizabilidade do material em questão. Dessa forma, as operações de simetria, os caracteres e as regras de seleção do material tungstato de alumínio encontram-se na tabela de caracter do grupo pontual D_{2h} (Tabela 4.3).

Tabela 4.3: Tabela de caracter do grupo pontual D_{2h}.

D_{2h}	E	C_2^z	C_2^y	C_2^x	i	σ^{xy}	σ^{xz}	σ^{yz}	Regras de seleção	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	α_{xy}
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	T_z	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	α_{xz}
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	T_y	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	α_{yz}
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	T_x	
x_T	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1		

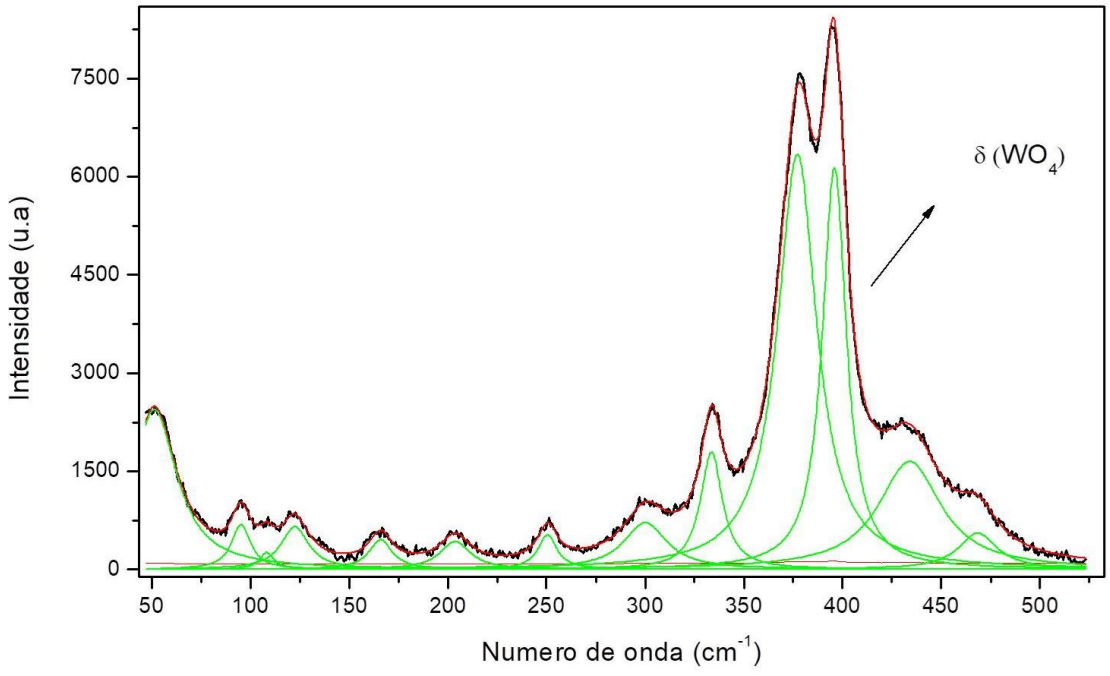
Assim, verifica-se que as únicas representações ativas no espalhamento Raman (última coluna da tabela 4.3) são A_g, B_{1g}, B_{2g} e B_{3g}. A partir disso obtêm-se a representação irredutível dos modos Raman do material tungstato de alumínio.

$$\Gamma_{Raman} = 25A_g + 26B_{1g} + 25B_{2g} + 26B_{3g} \quad (4.5)$$

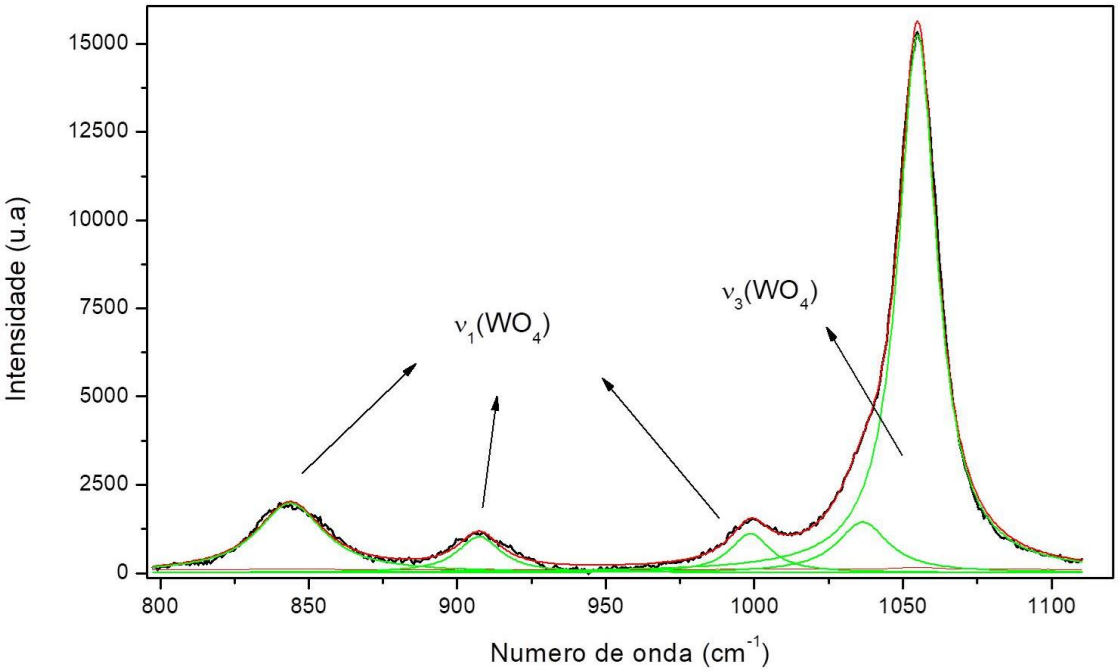
4.3 IDENTIFICAÇÃO DOS MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

A primeira medida de espectroscopia Raman foi realizada na concentração x=0 do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ no intuito de observar as assinaturas vibracionais do material. Segundo M. Maczka, et al., os principais modos normais de vibração devem ser observados entre 1030-1050 cm^{-1} e 830-1000 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétricos (v_1) e antissimétricos (v_3), respectivamente, das unidades tetraédricas (WO_4); também deve-se observar modos de dobramento (δ) das mesmas unidades em 300-470 cm^{-1}. No entanto, deve existir um forte acoplamento de modos referentes a translações de íons de Al^{3+} na mesma região de dobramentos dos tetraedros. Os modos situados abaixo de 300 cm^{-1} foram identificados como modos da rede e librações das unidades tetraédricas [4]. A figura 4.2 mostra o resultado da medida de espectroscopia Raman realizada no tungstato de alumínio no range de 50 a 1100 cm^{-1} e o ajuste do espectro com curvas Lorentzianas.

Figura 4.2: Espectro vibracional do material tungstato de alumínio no range (a) 50-500 cm^{-1} e (b) 800-1100 cm^{-1}. Em preto a medida experimental e em verde/vermelho o ajuste do espectro com curvas Lorentzianas.



(a)



(b)

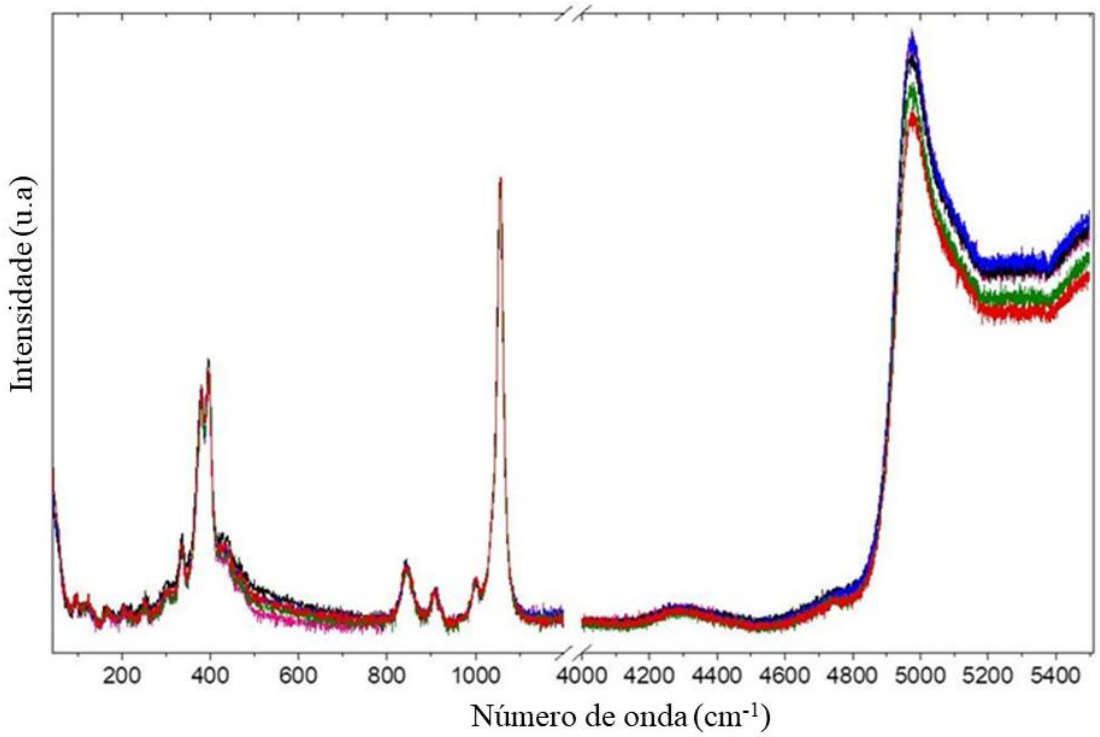
4.4 INVESTIGAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DAS AMOSTRAS

Outras medidas de espectroscopia Raman foram realizadas nas amostras do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ no intuito de investigar se locais diferentes da superfície de cada amostra apresentam o mesmo espectro. Primeiramente, cada amostra foi colocada em uma lâmina de vidro e levada até uma base móvel controlada por um sistema automatizado. Acima da base encontra-se o microscópio de aumento 20x e também, é por onde o laser é incidido sobre a amostra. Movendo-se a base por um mecanismo de controle manual, foi possível focalizar o feixe incidente do laser em pontos diferentes das amostras e gerar um espectro de cada um desses locais. Todos os espectros vibracionais obtidos desse experimento foram normalizados por um dado modo da amostra. O intuito de normalizar os espectros foi observar se o restante dos modos pertencentes a amostra acompanham a mesma variação de intensidade sendo, portanto, também normalizados.

Os espectros vibracionais das fases x=0, 0.2, 0.4 e 0.5 do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ foram todos normalizados pelo modo de estiramento simétrico, pertencente as unidades tetraédricas do material em estudo, localizados em 1060 cm^{-1}. A fase x=0 apresentou o mesmo espectro após a normalização, indicando que esta amostra é bastante homogênea nos pontos analisados. Também foi observado que a transição eletrônica, localizada em alto

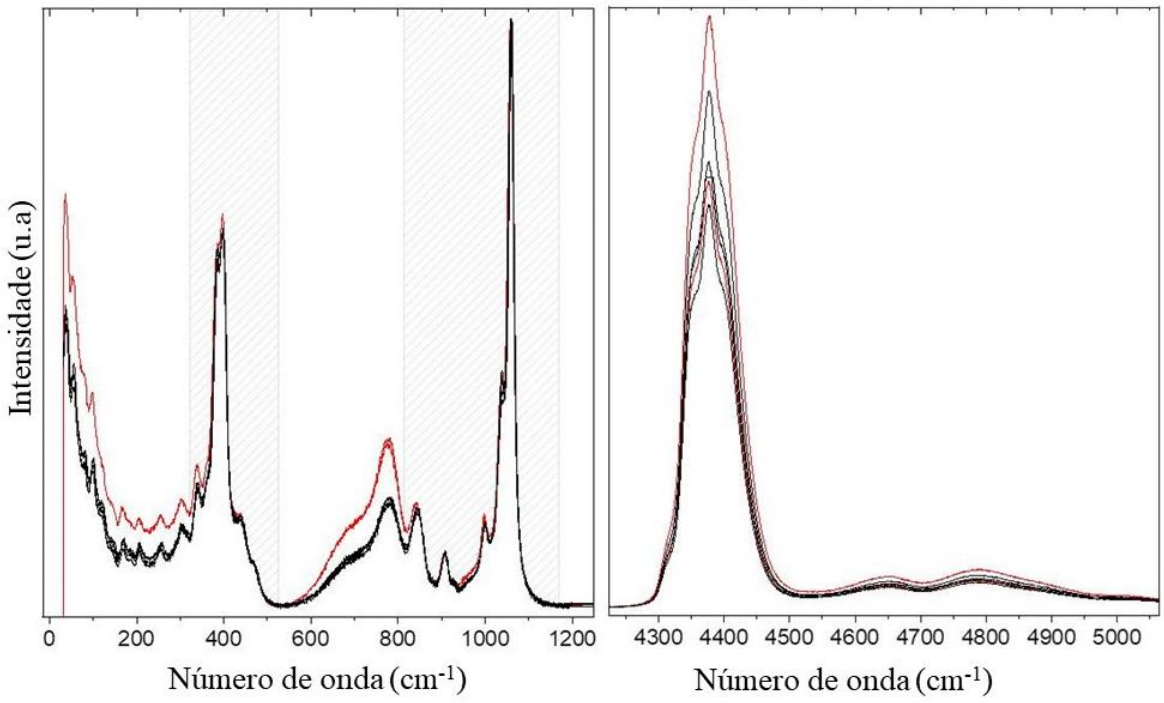
número de onda, também apresenta o mesmo espectro. Isso indica que esta banda é originada da própria amostra (Figura 4.3).

Figura 4.3: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_2W_3O_{12}$.



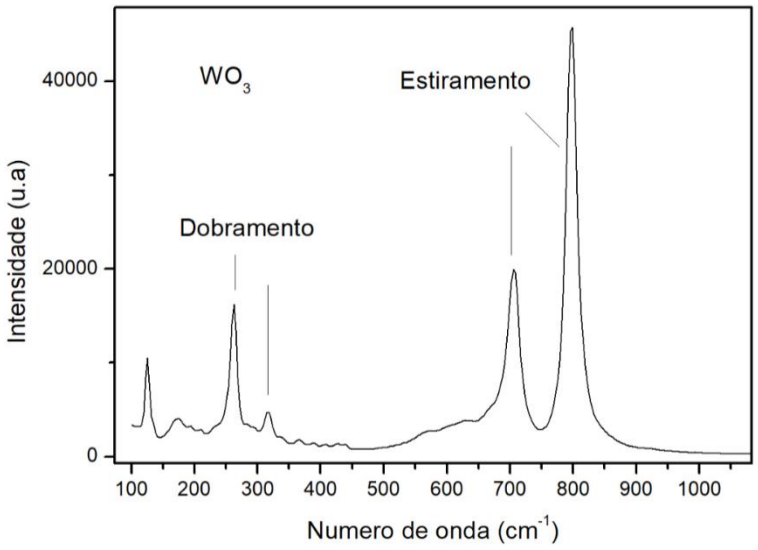
A fase x=0.2 apresentou o mesmo espectro após a normalização apenas em duas regiões, que são, respectivamente, as regiões de dobramento (300-470 cm^{-1}) e estiramento (830-1050 cm^{-1}) das unidades tetraédricas. No restante do espectro observou-se que todos os pontos analisados apresentam variações não uniformes de intensidade (Figura 4.4).

Figura 4.4: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$.

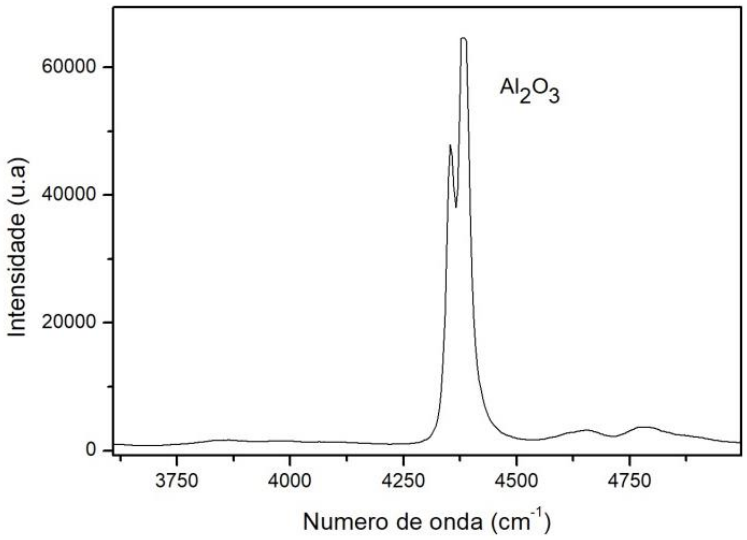


Os modos presentes na fase x=0.2, que não aparecem na concentração x=0, foram atribuídos a presença de impurezas formadas na síntese do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$. Estas fases secundárias foram identificadas como WO_3 e Al_2O_3 devido os espectros vibracionais dessas substâncias apresentarem semelhanças aos da fase x=0.2. A figura 4.5 mostra os espectros vibracionais de WO_3 e Al_2O_3, o qual se observa modos entre 250-350 cm^{-1} e 600-800 cm^{-1} referentes a dobramentos e estiramentos, respectivamente, das unidades WO_3; e também bandas de transição eletrônica acima de 4300 cm^{-1} originada do Al_2O_3. Portanto, verificou-se que a fase x=0.2 apresenta uma distribuição não homogênea de contaminantes de WO_3 e Al_2O_3 em quantidades baixas.

Figura 4.5: Espectros Raman de fases secundárias inferidas como contaminantes do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$: (a) WO_3 (b) Al_2O_3.



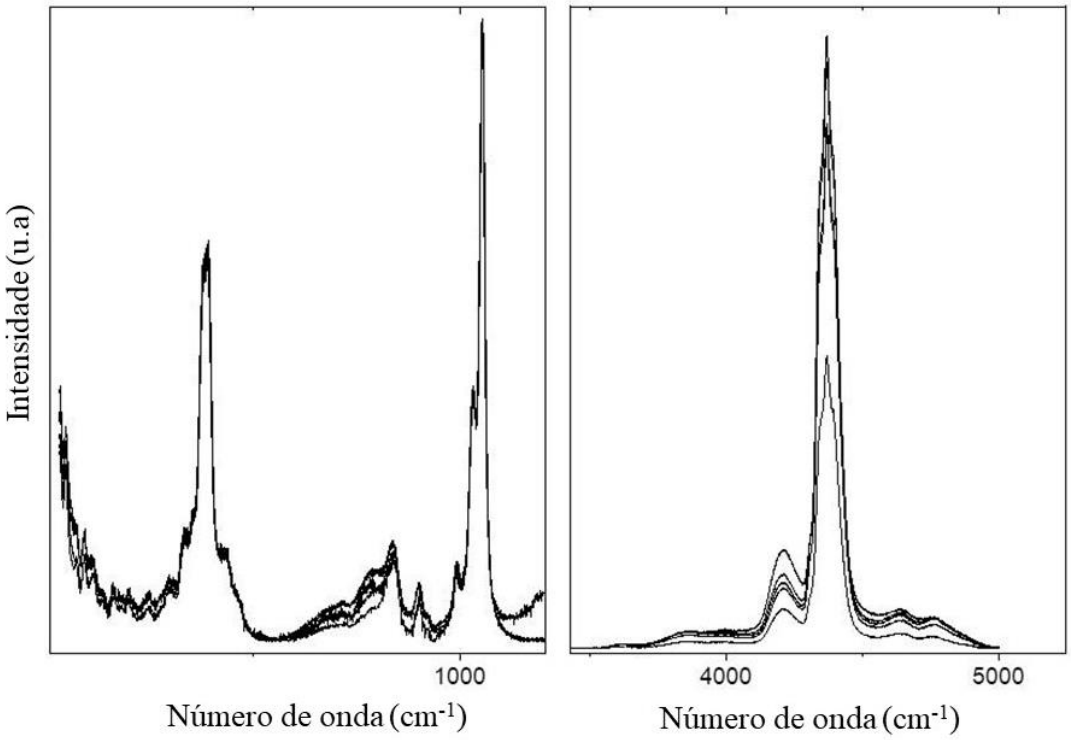
(a)



(b)

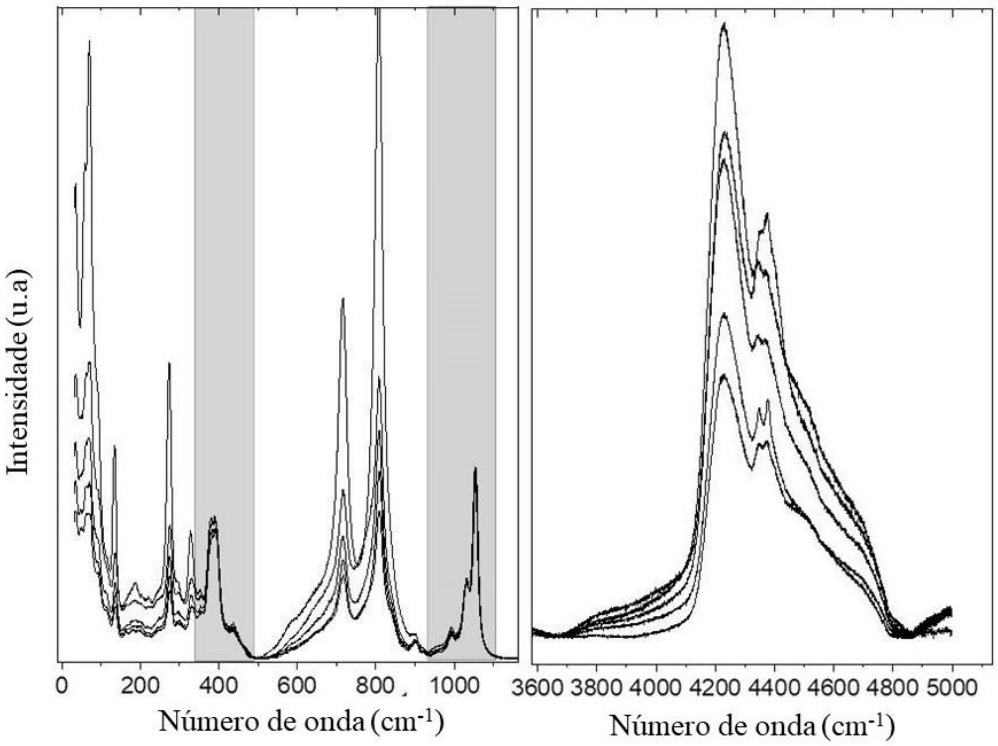
Curiosamente, a fase x=0.4 apresentou uma quantidade menor de WO_3 do que a fase x=0.2 e quase homogênea. No entanto o nível de contaminação de óxido de alumínio e a homogeneidade são semelhantes ao da fase x=0.2. O restante dos modos pertencentes a amostra não sofreram variação após a normalização (Figura 4.6).

Figura 4.6: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_{1.6}Ga_{0.4}W_3O_{12}$.



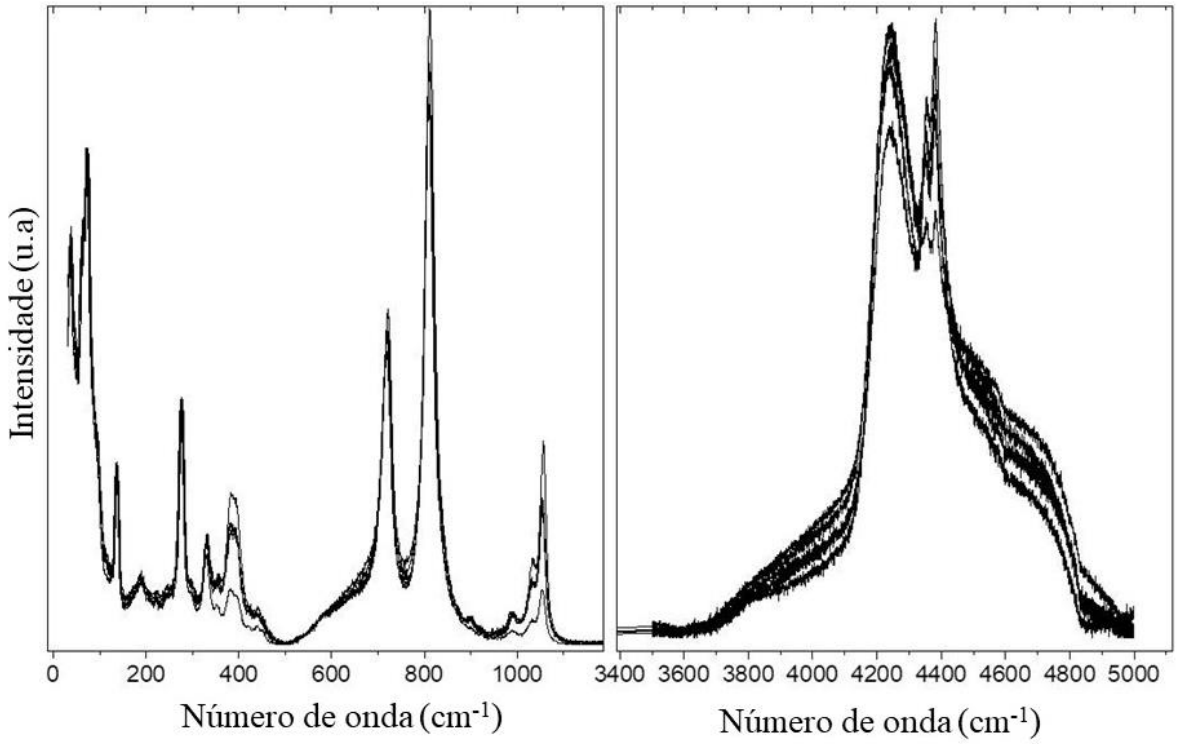
As medidas feitas na fase x=0.5 indicaram que há um nível de contaminação de WO_3 maior que nas fases analisadas anteriormente e, há também, uma distribuição não uniforme dos modos. No entanto, nesta fase ocorre uma inversão da intensidade da banda localizada em 4230 cm^{-1} em relação a banda localizada em 4270 cm^{-1}. Esta inversão foi atribuída a ocorrência de transições eletrônica geradas pelo WO_3 na região próxima a transição do Al_2O_3. Observou-se que o aumento da intensidade da banda localizada em 4230 cm^{-1} acompanhou o mesmo aumento da intensidade dos modos de estiramento do contaminante de tungstênio, localizado entre 600-800 cm^{-1} (Figura 4.7).

Figura 4.7: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_{1.5}Ga_{0.5}W_3O_{12}$.



Na composição x=0.6, os espectros foram normalizados pelo modo de WO_3 localizado abaixo de 400 cm^{-1}. O intuito de normalizar por este modo foi de observar a dispersão das bandas eletrônicas localizadas acima de 3600 cm^{-1}. Como observado nas medidas da fase x=0.5, a banda atribuída ao WO_3 (em 4230 cm^{-1}) sofreu pouca dispersão após a normalização, obedecendo à relação de intensidade deste contaminante. Isto é um forte indicativo de que as transições eletrônicas localizadas em 4230 cm^{-1} pertencem ao material WO_3 (Figura 4.8).

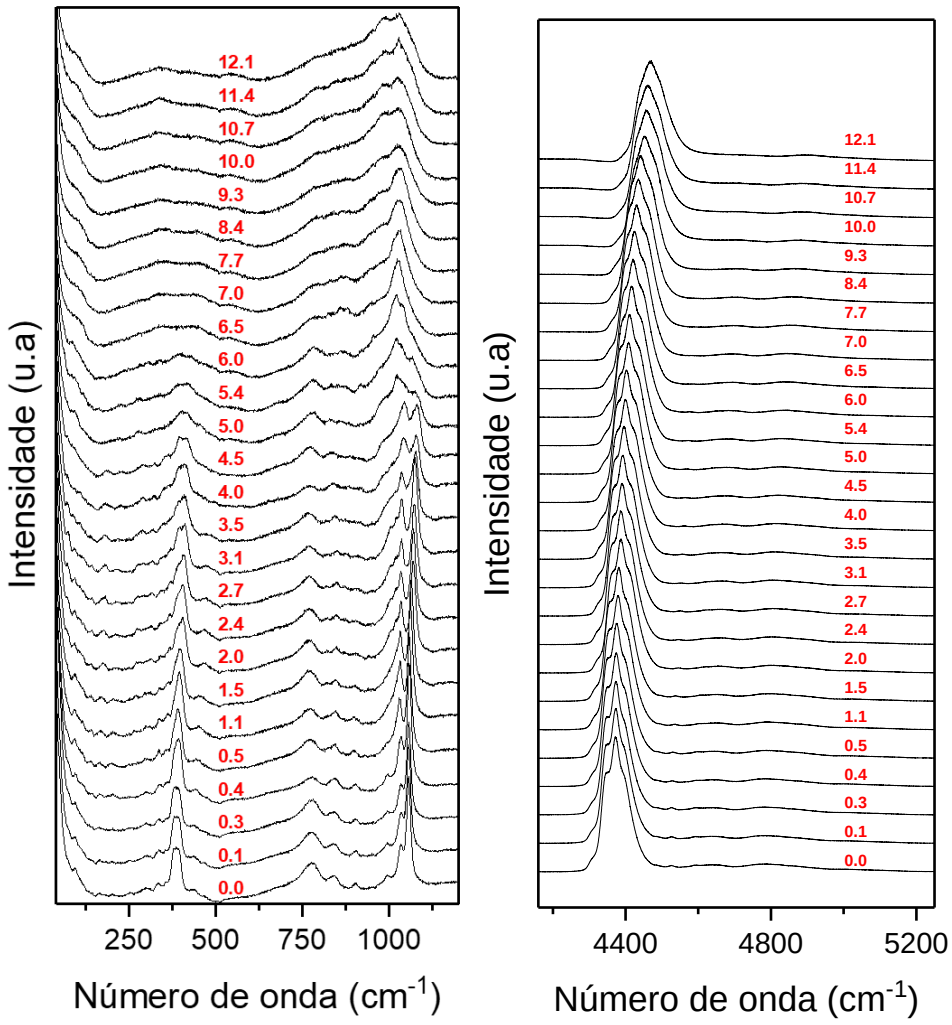
Figura 4.8: Espectros Raman em condições ambiente feito em diferentes pontos da superfície da amostra de $Al_{1.4}Ga_{0.6}W_3O_{12}$.



4.5 ANÁLISE DO SISTEMA $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$ SUBMETIDO A ALTAS PRESSÕES HIDROSTÁTICAS

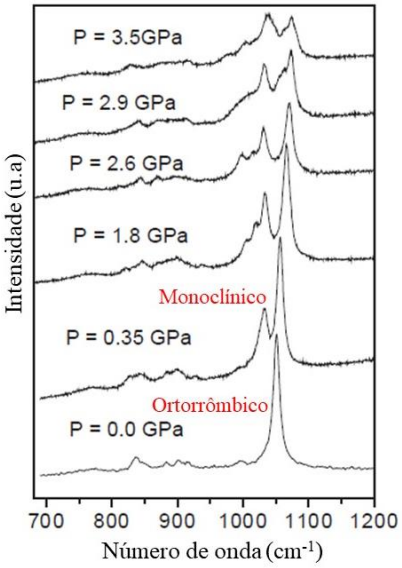
Neste último experimento, a fase x=0.2 do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ foi submetida a altas pressões hidrostáticas no intervalo $0.0 \leq P \leq 12.1$ GPa. Nessas condições, os espectros Raman evidenciaram mudanças significativas no comportamento dos modos vibracionais com o aumento da pressão (Figura 4.9).

Figura 4.9: Evolução dos espectros em função da pressão do material $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$.



Inicialmente, foi observado que o espectro do material $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$, para o valor de pressão P = 0.0 GPa é semelhante ao espectro da fase monoclínica (C_{2h}^5) do material $Al_2W_3O_{12}$. No entanto, segundo M. Maczka et al., a fase monoclínica do material $Al_2W_3O_{12}$ só é observada em valores de pressão a partir de 0.28 GPa (Figura 4.10) [4]. Isto é um indício de que a dopagem com íons de gálio no material $Al_2W_3O_{12}$ causa uma diminuição da simetria da célula unitária, favorecendo o sistema cristalino monoclínico, em condições ambiente.

Figura 4.10: Evolução dos espectros Raman em função da pressão do material $Al_2W_3O_{12}$.



Fonte: Adaptado de M. Maczka, et al [4].

Durante o aumento da pressão pode-se observar mudanças significativas nos espectros da figura 4.10, em torno de 0.4 GPa. Nesta pressão é possível observar a separação dos modos de estiramento simétricos das unidades tetraédricas situado um pouco acima de 1000 cm^{-1}. Esse comportamento de maior distribuição dos modos, neste tipo de material, é devido a uma maior distorção dos tetraedros e também é uma característica da fase monoclínica, similar ao que ocorre no material $Sc_2(MoO_4)_3$ [27]. Portanto, foi inferido que no valor de pressão de 0.4 GPa ocorre uma mudança de fase no mesmo sistema cristalino.

Outras alterações são observadas nos espectros Raman da figura 4.10 entre os valores de pressão de 3.1 GPa e 5.0 GPa. Neste intervalo de pressão ocorrem modificações abruptas nos espectros, tanto na região de estiramentos, quanto na região de dobramentos das unidades tetraédricas. Acredita-se que nesses valores de pressão o material assume uma fase metaestável, a qual permite a coexistências das duas fases monoclínicas observadas em baixas pressões. Estas mudanças são melhor visualizadas no espectro de cores em função da pressão do material $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$ (Figura 4.11).

Figura 4.11: Espectro de cores do material $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$.

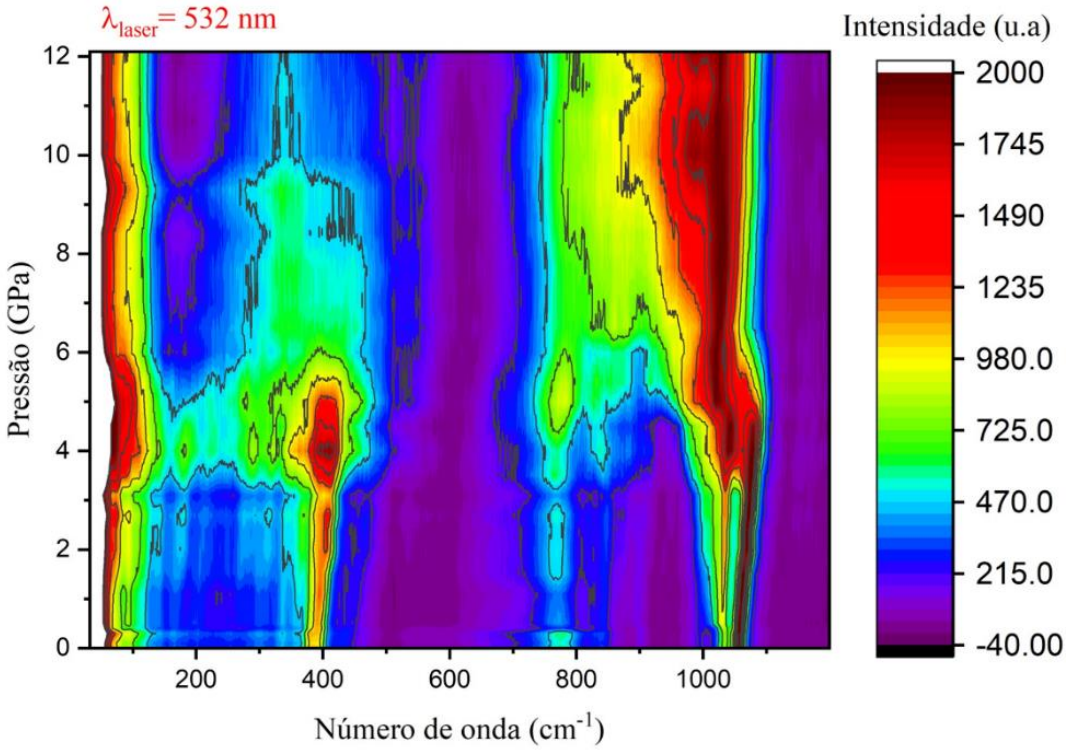
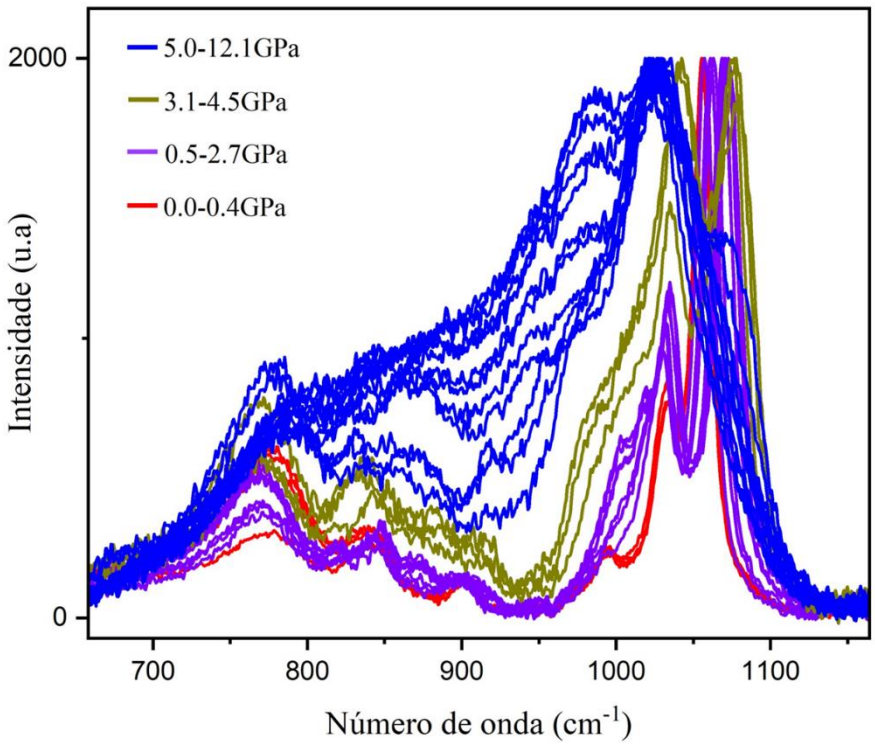


Figura 4.12: Superposição da evolução dos espectros Raman em função da pressão, separados por cores, do material $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$.



Os espectros apresentam a mesma característica em valores de pressão acima de 5 GPa. No entanto, há um alargamento dos modos indicando que o material experimenta uma transição gradual de um estado ordenado para um estado desordenado. Todas as fases observadas da evolução dos espectros em função da pressão foram separadas por cores e superpostas como mostra a figura 4.12.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigado as propriedades vibracionais do material tungstato de alumínio dopado com íons de gálio por meio da técnica de espectroscopia Raman. Inicialmente foi observado, através de imagens de microscopia eletrônica de varredura, que o material dopado apresenta cristais maiores e mais regulares comparados com o material não dopado. Também foi visto, por meio da teoria de grupos, a distribuição de modos de vibração segundo a representação mecânica do sistema $Al_2(WO_4)_3$. As medidas de espectroscopia Raman em condições ambiente do material $Al_2(WO_4)_3$ mostram que há atividade Raman em quatro regiões do espectro que foram identificadas como: modos da rede e librações das unidades tetraédricas; dobramentos das mesmas unidades e um forte acoplamento de modos referentes a translações de íons de $Al3^+$; estiramentos antissimétricos e simétricos de unidades WO_4; e transições eletrônicas.

Em outros experimentos de espectroscopia Raman feitos nos materiais dopados, foi observado modos não pertencentes as amostras do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$. Nas análises feitas nos espectros normalizados foi identificada a presença de contaminantes de WO_3 e Al_2O_3. Na concentração x=0 foi observado que todos os modos, para diferentes pontos sobre a amostra, apresentam a mesma relação de intensidade após a normalização. A concentração x=0.2 os espectros apresentaram variações pequenas e não uniformes de intensidade dos contaminantes. Os espectros da concentração x=0.4 foram os que menos apresentaram variações, ao contrário da concentração x=0.5 que apresentou o maior nível de contaminação. A concentração x=0.6 foi normalizada pelo modo de WO_3 e desta última análise foi concluído que existe transições eletrônicas localizadas pertencentes tanto ao WO_3 quanto ao Al_2O_3.

Nos experimentos de espectroscopia Raman a altas pressões, realizados no sistema $Al_{1.8}Ga_{0.2}W_3O_{12}$, foi observado que os espectros são semelhantes ao da fase monoclínica (C_{2h}^5) do material $Al_2W_3O_{12}$ em pressão ambiente. Também foi observado, no valor de pressão igual a 0.4 GPa, que ocorre um afastamento entre os modos referentes aos estiramentos simétricos das unidades WO_4. Nos valores de pressão de 3.1 e 5.0 GPa foi observado modificações nos espectros, tanto na região de estiramentos, quanto na região de dobramentos das unidades tetraédricas. Essas modificações foram inferidas a uma fase metaestável, a qual permite a coexistências das duas fases monoclínicas. Acima de 5.0 GPa há um alargamento dos modos indicando que o material experimenta uma transição gradual de um estado ordenado para um estado desordenado.

6 REFERÊNCIAS

[1]. W. P. FEIO. Estudo das propriedades estruturais e vibracionais de molibidatos e tungstatos em função da pressão hidrostática. Tese de Doutorado. Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2004.

[2]. C.P. ROMAO, et al. Negative Thermal Expansion (Thermomiotic) Materials. Elsevier Ltd., 2013.

[3]. L.P. PRISCO, et al., Assessment of the Thermal Shock Resistance Figures of Merit of $Al_2W_3O_{12}$, a Low Thermal Expansion Ceramic. J. Am. Ceram. Soc., 99 [5] 1742–1748 (2016).

[4]. M. MACZKA, et al., High-pressure Raman study of $Al_2(WO_4)_3$. Journal of Solid State Chemistry. 177(6), 2002-2006.

[5]. Y. YAMAMURA, S. IKEUCHI, K. SAITO. Characteristic phonon spectrum of negative thermal expansion materials with framework structure through calorimetric study of $Sc_2M_3O_{12}$(M = W and Mo). Chem. Mater., 21 [13] 3008–3016 (2009).

[6]. C. LIND. Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where do we stand?. Materials (Basel). 5 [6] 1125–1154 (2012).

[7]. B. A. MARINKOVIC, et al. Correlation between AO6 polyhedral distortion and negative thermal expansion in orthorhombic $Y_2Mo_3O_{12}$ and related materials. Chemistry of Materials 21.13 (2009): 2886-2894.

[8]. I. L. MULLER. Avaliação do potencial do sistema $Al_{2-x}Ga_xW_3O_{12}$ para resistência ao choque térmico. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia de Materiais da PUC- Rio. 2019.

[9]. T.A. MARY, A.W. SLEIGHT. Bulk thermal expansion for tungstate and molybdates of the type $A_2M_3O_{12}$. Mater. Res., 14 [May 2014] 2749– 2756 (1996).

[10]. D. CALLISTER, J. WILEY. Materials science and engineering. New York, NY, 1991.

[11]. K. CHARLES. Introdução à Física do Estado Sólido, 5ª Edição. Editora Guanabara Dois (1978).

[12]. Estrutura cristalina. <https://pt.wikipedia.org/wiki/Estrutura_cristalina>. Acessado em 21/10/2019.

[13]. D. FARIA, L. G. C. SANTOS, N. S. GONÇALVES. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. Química Nova 20.3 (1997): 319-323.

[14]. G. M. OLIVEIRA. Simetria de moléculas e cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional. Bookman Editora, 2009.

[15]. S. OSWALDO. Fundamentos da espectroscopia Raman e no Infravermelho. (1996).

[16]. D. L. ROUSSEAU, S. P. S. PORTO. Normal mode determination in crystals. Journal of Raman Spectroscopy, v. 10, n. 1, p. 253-290, 1981.

[17]. D. L. A. D. FARIA, M. C. AFONSO. H. G. Edwards. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia, (12), 249-267.

[18]. C. P. ROMAO, et al. Relationships between elastic anisotropy and thermal expansion in $A_2Mo_3O_{12}$ materials. Physical Chemistry Chemical Physics 18.44 (2016): 30652-30661.

[19]. J. S. EVANS, T. A. MARY. Structural phase transitions and negative thermal expansion in $Sc_2(MoO_4)_3$. International journal of inorganic materials 2.1 (2000): 143-151.

[20]. V. TAMAS, et al. High pressure synchrotron x-ray powder diffraction study of $Sc_2Mo_3O_{12}$ and $Al_2W_3O_{12}$. Journal of Physics: Condensed Matter 17.27 (2005): 4271.

[21]. L. P. PRISCO. et al. Near-zero thermal expansion and phase transition in In 0.5 (ZrMg) 0.75 Mo_3O_{12}. Journal of Materials Research 31.20 (2016): 3240-3248.

[22]. WU, M. Y. JIA, Q. SUN. Effects of A^{3+} cations on hydration in $A_2M_3O_{12}$ family materials: A first-principles study. Computational Materials Science 111 (2016): 28-33.

[23]. W. MILLER, et al. Negative thermal expansion: a review. Journal of materials science 44.20 (2009): 5441-5451.

[24]. C. LIND. Two Decades of Negative Thermal Expansion Research: Where do we stand?. Materials (Basel). 5 [6] 1125–1154 (2012).

[25]. M. KAKIHANA. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. Journal of sol-gel science and technology 6.1 (1996): 7-55.

[26]. Cell-Diamond Anvil Almost Compress Hydrogen to Metallic Phase. <https://www.machinedesign.com/news/cell-diamond-anvil-almost-compresses-hydrogen-metallic-phase>. Acessado em 11/11/2019.

[27]. J. S. O. EVANS, T. A. MARY. International Journal of Inorganic Materials, 2(1):143151, 2000.