

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**CORRELAÇÃO ENTRE PROCESSOS DE
AMORFIZAÇÃO INDUZIDA POR PRESSÃO E
DECOMPOSIÇÃO CINETICAMENTE LIMITADA
EM ESTRUTURAS POLIEDRAIS ABERTAS**

Pablo Roberto Rovani

Porto Alegre

Janeiro/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**CORRELAÇÃO ENTRE PROCESSOS DE
AMORFIZAÇÃO INDUZIDA POR PRESSÃO E
DECOMPOSIÇÃO CINETICAMENTE LIMITADA
EM ESTRUTURAS POLIEDRAIS ABERTAS**

Pablo Roberto Rovani

Tese orientada pelo **Prof. Dr. Altair Sória Pereira**
e apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para
obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

Janeiro/2015

DEDICO ESTE TRABALHO

Ao meu amado pai: **Valdir Rovani**.

Se não fosse pela sua idoneidade, retidão de caráter, força de vida e perseverança incansável, além da compreensão nunca hesitante da minha ausência, o que sou hoje existiria.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Altair Sória Pereira, porque me orientou e dedicou sua atenção durante toda minha pós-graduação. Também pela amizade e pelas inúmeras conversas extraprofissionais que tivemos em devaneios diversos neste período;

À Professora Doutora Naira Maria Balzaretto, pela cooperação assídua, amizade e cafés fortes;

Ao Professor Doutor João Cardoso de Lima, pela parceria científica e pelos exemplos de postura como pesquisador e como pessoa, também por suas histórias cômicas;

A todos da família Rovani, pelas minhas origens e companheirismo. Em particular, aos primos com quem cresci: Andressa e Michelly Backes; Daiane, Iara e Daniel Rovani; Luiz Fernando e Marco Aurelio Rovani; Cristiano e Renata Rovani; Sandra, Rodrigo e Rafael Tacca;

A todos das famílias Catafesta Skiavine, Nicoleit da Silva e Zanini Schmoeller, por definirem o sentido da palavra 'amizade' e pela inenarrável generosidade desde sempre. Com um salve especial às suas crianças, que tem o dom de me fazer reviver algumas das belezas efêmeras da infância;

À deusa Freya, pela sua personificação como Elisa Schubert;

À família Kunzler Schubert, por todo o carinho;

Aos verdadeiros amigos, por, das suas formas particulares e peculiares, compartilharem comigo da sua existência. Em especial: Andrea Hernández e Vicente Fiorini Stefani; Bárbara Mariano Parobé da Rocha e Carlos Augusto Piccinini; Carina Manera e Augusto Viana Pires; Cecília Prestes Jorge Dapieve, Silvia Prestes Jorge e Valci José Dapieve Júnior; Eduardo Castelucci Lira, Kelly Castelucci e Rodrigo Lira; Lívia Rymer e Lucas Schuster de Souza; Marília Girardi Zorzato e Eduardo Balbinot; Jéssica Villa Real e Magnus Kaldieff Perreira; Rafaela Priscila Ota e Bruno Ferezim Morales; Tenille Dorneles e Carlos Eduardo Piccinini; Ailton Ferreira da Silva; Alan e Darlan Dapieve; Alexandre e Leonardo Gonzatto Tomasin e sua família; Antonio Carlos Dapieve; Cassiê Longhi; Daniel Mattos da Silva; Felipe Tasche Kunzendorff; Gabriella Scussiatto; Glauciane Lúcia Fachin; Guilherme Schonardie; Gustavo Sanguino Dias; Henrique Trevizan; Jeison Patrick Sperotto; Jordano Gonzatto; Julia e Renata Moreno Mathias; Leandro Junges; Luciano Lejes Pereira; Luis Konrad; Luiz Gustavo Davance da Silveira; Marcos Paulo

Belançon; Matheus Luzzi Fante e sua família; Michel Trentin da Silva; Otto e Paulo Riepenhoff; Paulo Caldas Ribeiro Ramon; Rafael Fernando Pires; Rafael Keller Barcala; Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha; Rafael Paini Pavlak; Quirino Alves de Lima Neto; Vinícius Tobias de Carvalho; Willian da Silva Dubiela. E a tantos outros com quem tive a felicidade viver alguma história...

Ao deus Baco; pelo que apreciamos em comum;

A todos os munícipes de Vera Cruz d'Oeste, Paraná;

À FM Cultura - 107,7MHz, por tocar parte significativa da trilha sonora dos meus dias porto-alegrenses;

À *Ilex paraguariensis*, pela companhia constante do chimarrão e do tererê;

Aos companheiros de LAPMA, pelo que aprendemos e empreendemos em parcerias cotidianas;

Aos professores e funcionários do Instituto de Física da UFRGS. Em especial, ao Seu Otelo João Machado e aos técnicos da Oficina Mecânica, Ezequiel Rafael Kaminski, Gervaldo da Silva e Paulo Emmanuel de Gryp da Cunha e Silva Junior, pela amizade, disposição e ensinamentos práticos de grande valia;

Aos colegas de UFRGS, por construirmos juntos as nossas carreiras;

Aos professores e colegas do DFI-UEM, do CEFET-Medianeira e dos Colégios Marquês de Paranaguá e Vital Brasil, pelas lições e boas lembranças;

Ao LNLS, pela disposição de sua infraestrutura;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro;

Agradeço, por fim, a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram na realização deste trabalho.

“O homem é a medida de todas as coisas.”
(Protágoras de Abdera)

RESUMO

Nesta tese, foram estudadas as alterações estruturais induzidas pela variação de pressão e, eventualmente, de temperatura nos compostos $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ e $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, que têm em comum a cristalização em estruturas poliedrais abertas. O objetivo geral era investigar a existência e a abrangência de uma possível correlação entre os fenômenos de decomposição e amorfização induzidos por pressão. Além disso, foram implementadas e aperfeiçoadas equipamentos de difração de raios X e espectroscopia Raman, que possibilitam a análise *in situ* de amostras submetidas a alta pressão.

Para as granadas $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, foram determinados os módulos de compressibilidade e verificou-se que até pressões de $\sim 30\text{GPa}$ não houve nenhuma transição para outra fase cristalina ou amorfa. Em ambos os compostos, foi observada uma redução significativa do tamanho de cristalito para pressões acima de $\sim 15\text{GPa}$, associada a uma importante redução da microdeformação de rede. Para a estrutura $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, foi comprovada contundentemente a correlação entre os processos de amorfização e de decomposição sob pressão. Para pressões superiores a 14GPa , a cristalização de prata metálica foi observada depois de um aquecimento moderado a 150°C , enquanto o restante do material permaneceu em uma fase desordenada. Para o $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, foi caracterizada inequivocamente a produção de estruturas amorfas distintas para amostras processadas em alta pressão ($7,7\text{GPa}$) sob condições de temperatura diferentes. Adicionalmente, a estrutura da fase amorfa obtida a $7,7\text{GPa}/200^\circ\text{C}$ foi modelada usando espalhamento de raios X anômalo e simulação pelo método de Monte Carlo reverso. Os resultados também confirmam que a amorfização induzida por pressão é associada a um processo de decomposição cineticamente impedido, provavelmente associado ao colapso das unidades estruturais octaédricas $\text{Co}(\text{CN})_6$ e $\text{Fe}(\text{NC})_6$ da fase cristalina de partida e combinado com a possível formação de estruturas CN_x tipo grafeno.

ABSTRACT

In this thesis, we have studied the structural changes induced by pressure and, eventually, temperature variation, in $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ and $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, which have in common the crystallization in open framework structures. The overall objective was the investigation of a possible correlation between the phenomena of decomposition and amorphization induced by pressure. In addition, we have implemented and improved X-ray diffraction and Raman spectroscopy facilities for *in situ* analysis of samples subjected to high pressure.

For $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnets, the bulk moduli have been determined and . no transition to another crystalline or amorphous phase was identified up to the highest investigated pressure (~30GPa). In both compounds a significant reduction in crystallite size was observed at ~15 GPa associated with a significant reduction of the microstrain level. For $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ the correlation between pressure induced amorphization and decomposition was unambiguously demonstrated. For pressures higher than 14 GPa, after a moderate heating to 150°C, the crystallization of metallic silver was observed, while the remainder material stayed in a disordered phase. For $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, the production of clearly distinct amorphous structures was identified for samples processed under pressure (7.7 GPa) at different temperature. In addition, the structure of the amorphous phase obtained 7.7 GPa/200°C was modeled using anomalous X-ray scattering and simulation by Monte Carlo reverse method. The results also confirmed that the pressure induced amorphization is associated to a kinetically hampered decomposition process, probably related to the breakdown of the structural octahedral units, $\text{Co}(\text{CN})_6$ and $\text{Fe}(\text{CN})_6$, of the initial crystalline phase, combined with the possible formation of graphene-like CN_x structures.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	AMORFIZAÇÃO INDUZIDA POR ALTAS PRESSÕES	14
2.2	GRANADAS	17
2.2.1	Processos de Síntese	17
2.2.2	Propriedades Estruturais	18
2.2.3	Granadas e Alta Pressão	19
2.3	CIANETOS	22
2.3.1	Processos de Síntese	22
2.3.2	Propriedades Estruturais e Efeitos da Alta Pressão	23
2.3.2.1	<i>Ag₃[Co(CN)₆]</i>	23
2.3.2.2	<i>Fe[Co(CN)₆]</i>	25
2.4	PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO	26
2.4.1	Câmaras de Grande Volume	27
2.4.2	Câmaras de Pequeno Volume	29
3	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	31
3.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
3.1.1	Síntese das Fases Granada de Ferro	31
3.1.2	Síntese das Fases Cianeto	32
3.1.2.1	<i>Ag₃[Co(CN)₆]</i>	32
3.1.2.2	<i>Fe[Co(CN)₆]</i>	32
3.2	PROCESSAMENTOS EM ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA	33
3.2.1	Câmaras Toroidais	33
3.2.2	Câmaras de Bigornas de Diamante	34
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	35
3.3.1	Configurações Experimentais	36
3.3.1.1	<i>Ex Situ</i>	36
3.3.1.1.1	Medidas em Difrátômetro Convencional	36
3.3.1.1.2	Medidas Usando Luz Sícontron	37
3.3.1.2	<i>In Situ</i>	39
3.3.1.2.1	Princípios Gerais de Difractometria de Raios X Sob Condições Extremas	39

3.3.1.2.2	Medidas Por Dispersão Angular Usando DAC.....	41
3.3.2	Métodologia de Análises de Dados	43
3.3.2.1	<i>Análise do Alargamento dos Picos dos Padrões de DRX</i>	44
3.3.2.2	<i>Determinação do Módulo de Compressibilidade ("Bulk Modulus")</i>	46
3.3.2.3	<i>Análise Estrutural de Fases Amorfas por Espalhamento Anômalo de Raios X</i>	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
4.1	DESENVOLVIMENTO INSTRUMENTAL	51
4.1.1	Difratômetro de Raios X Por Dispersão Angular	51
4.1.2	Micro Espectrômetro Raman	55
4.2	GRANADAS	56
4.2.1	Eu₃Fe₅O₁₂	56
4.2.1.1	<i>Amostras de Partida</i>	56
4.2.1.2	<i>Amostras Processadas em Alta Pressão</i>	56
4.2.1.3	<i>Análise do Alargamento dos Picos de DRX</i>	57
4.2.1.4	<i>Determinação do Bulk Modulus</i>	60
4.2.2	Gd₃Fe₅O₁₂	61
4.2.2.1	<i>Amostras de Partida</i>	61
4.2.2.2	<i>Amostras Processadas em Alta Pressão</i>	62
4.2.2.3	<i>Análise do Alargamento dos Picos de DRX</i>	64
4.2.2.4	<i>Determinação do Bulk Modulus</i>	65
4.3	CIANETOS	66
4.3.1	Ag₃[Co(CN)₆]	66
4.3.1.1	<i>Amostras de Partida</i>	66
4.3.1.2	<i>Amostras Processadas em Alta Pressão</i>	67
4.3.2	Fe[Co(CN)₆]	69
4.3.2.1	<i>Amostras de Partida</i>	69
4.3.2.2	<i>Amostras Processadas em Alta Pressão</i>	70
4.3.2.3	<i>Estudo de Poliamorfismo</i>	71
4.3.2.4	<i>Análise Estrutural da Fase Amorfa Produzida a 7,7 GPa/200°C</i>	73
4.3.2.4.1	Fatores de Estrutura Total e Diferencial e Funções de Distribuição Diferencial.....	73
4.3.2.4.2	Fatores de Estrutura Parciais Obtidos das Simulações de Monte Carlo Reverso	77
5	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS	86
	APÊNDICES	91

APÊNDICE A – Caracterização dos Óxidos Precursores Usados na Síntese das Granadas	91
APÊNDICE B – Processamentos em Alta Pressão e Temperatura em Câmaras de Grande Volume	93
<i>B.1 Conjunto Gaxeta e Célula de Reação</i>	93
<i>B.2 Prensa Hidráulica e Sistema de Aquecimento</i>	95
<i>B.3 Calibração de Pressão e de Temperatura</i>	96
APÊNDICE C – Processamentos e Aferição da Pressão em Câmaras de Pequeno Volume.....	100
<i>C.1 A DAC de Piermarini-Block</i>	100
<i>C.2 O Método da Fluorescência do Rubi</i>	100
<i>C.3 Espectrômetro Utilizado</i>	102
<i>C.4 Calibração “Zero” do Espectrômetro Raman</i>	103
APÊNDICE D – Difração de Raios X por Dispersão Angular Fora da DAC	105
APÊNDICE E – Análise de Estruturas Amorfas por Difração de Raios X.....	106
<i>E.1 Fator de Estrutura de Faber-Ziman</i>	107
<i>E.2 Função Reduzida de Correlação de Pares Atômicos</i>	108
<i>E.3 Método de Monte Carlo Reverso</i>	109
APÊNDICE F – Determinação do Alargamento Instrumental de Picos de DRX <i>In Situ</i>	113

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um particular interesse em fenômenos envolvendo transições de fases em compostos de estrutura poliedral aberta, que podem ser definidos como aqueles formados pela interconexão de unidades poliedrais rígidas e que possuem uma parcela considerável de espaços não ocupados em sua estrutura. A ocorrência desses vazios, que podem se manifestar na forma de cavidades, planos ou canais não ocupados, pode possibilitar um alto grau de flexibilidade, que se traduz, por exemplo, na relativa facilidade com que estas estruturas se rearranjam à medida que se alteram as condições de pressão, temperatura ou ambiente químico a que estão submetidos. A compreensão dessas manifestações se apresenta como um campo de diversos estudos, tanto no que se refere à exploração científica desses fenômenos, quanto à possibilidade de obtenção de novos materiais com propriedades físicas que, eventualmente, conduzam a potenciais aplicações tecnológicas [1-4].

Por sua vez, o emprego de altas pressões, que provocam alterações principalmente nesse tipo de estrutura flexível, é uma alternativa interessante para produção de condições pouco usuais, uma vez que muitos materiais apresentam características bastante diferentes daquelas observadas à pressão ambiente. Assim, a experimentação laboratorial pode possibilitar um melhor entendimento dos mecanismos pelos quais estes fenômenos ocorrem e, de especial forma, a possibilidade de se registrar *in situ* as alterações estruturais induzidas pela aplicação de pressão tem um particular interesse [05-10]. Neste sentido, o problema físico de interesse deste trabalho são as alterações estruturais induzidas pela variação de pressão e, eventualmente, de temperatura em materiais com estruturas poliedrais abertas de diferentes características, a fim de se compreender não só o comportamento de cada estrutura individualmente, como, também perquirir a respeito de eventuais comportamentos de caráter mais geral. Em termos mais específicos, o objetivo principal é a verificação da existência e do grau de universalidade da correlação entre os fenômenos de decomposição e amorfização induzidos por pressão na estrutura dos compostos $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ e $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Além desse objetivo em Física de Materiais, o presente trabalho também envolveu um grande investimento no desenvolvimento de técnicas instrumentais para análises *in situ* de materiais sob altas pressões. A disponibilidade desse tipo de técnica é imprescindível para o tipo de estudo que foi desenvolvido, mas o número de centros de pesquisa em que elas são disponíveis no Brasil é extremamente reduzido. Para realizar esse trabalho instrumental foi usada e aperfeiçoada a infraestrutura de análise existente no Laboratório de Altas Pressões e Materiais

Avançados (LAPMA), do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Por questões didáticas, o presente trabalho foi dividido em 5 capítulos: uma revisão bibliográfica no capítulo 2; uma descrição dos métodos experimentais e tratamento de dados no capítulo 3; a apresentação e discussão dos resultados mais importantes no capítulo 4; e, por fim, as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros no capítulo 5. Detalhes complementares são expostos nos Apêndices, conforme referenciado ao longo do texto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é destinado a uma revisão bibliográfica acerca de processos de desordenamento sob pressão de materiais com estruturas poliedrais. Após uma discussão geral sobre o fenômeno de amorfização induzida por pressão, serão apresentados estudos feitos sobre granadas e cianetos, incluindo a descrição de suas estruturas cristalinas, usuais processos de síntese, e também o que há reportado na literatura científica sobre aplicação de alta pressão nestes compostos. Este capítulo aborda, ainda, os fundamentos gerais das técnicas de geração de altas pressões, tanto de grande como de pequeno volume.

2.1 AMORFIZAÇÃO INDUZIDA POR PRESSÃO

Quando submetidos à grandes variações de pressão, os materiais podem apresentar propriedades bastante distintas daquelas observadas em pressões próximas da atmosférica. A Amorfização Induzida por Pressão (AIP) não é um fenômeno raro, tendo sido observada em diversas estruturas cristalinas, podendo ser descrita por diferentes mecanismos, ou associações destes. Em diferentes materiais, fases sem ordem de longo alcance podem ser produzidas durante a compressão, descompressão e mesmo durante testes de microdureza [05-10].

Os mecanismos para AIP têm sido sistematicamente estudados. Com esta perspectiva, **Sharma** e **Sikka** [05,11] propuseram algumas condições gerais para que possa ser observada uma transição de fase cristalino-amorfo:

i- A fase amorfa AIP é cineticamente preferida, pois ocorre uma frustração na formação de uma fase cristalina de equilíbrio em altas pressões devido à grande energia térmica requerida para superar a barreira energética;

ii- A fase de equilíbrio geralmente possui alto número de coordenação;

iii- A frustração estrutural ocorre quando, ao se obter uma coordenação mais elevada, algumas das distâncias entre átomos não ligados tornam-se cada vez mais curtas e contribuem repulsivamente para a energia livre. Conforme esta frustração aumenta, ocorre uma perda na ordem de longo alcance.

A análise da AIP pode ser feita em termos de modelos termodinâmicos ou pela proposta de mecanismos estruturais, conforme a Figura 2.1. Porém, muitas vezes é necessário aplicar essas abordagens simultaneamente para explicar o fenômeno de AIP [07].

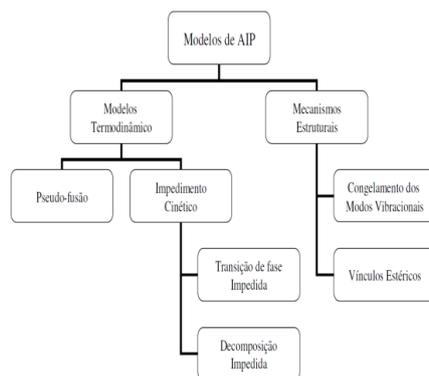


Figura 2.1 – Modelos propostos para explicar a AIP [Adaptado de 12].

Os mecanismos estruturais propostos na literatura são numerosos, em função da grande diversidade de materiais que exibem AIP. Entre os muitos fatores considerados como uma possível origem da AIP, vínculos estéricos, que previnem a formação de fases cristalinas de alta densidade e um empacotamento aleatório de unidades poliedrais rígidas, resultando em uma estrutura desordenada, são amplamente considerados na literatura [07]. Como alternativa de modelo estrutural, de particular importância para compostos de estrutura poliedral aberta, é o congelamento de modos vibracionais de baixa energia. Quando a frequência de um único modo vibracional tende a zero (modo macio), pode-se gerar uma instabilidade que favorece uma estrutura cristalina de menor simetria. Por outro lado, em alguns casos, quando um grande número de modos de vibração amacia simultaneamente, como, por exemplo, uma porção de um ramo vibracional, muitas estruturas incomensuráveis competem entre si, dando origem a uma estrutura desordenada [13].

Termodinamicamente, a fase amorfa produzida em altas pressões é usualmente considerada uma fase metaestável intermediária entre duas formas cristalinas, resultado de um impedimento cinético da transição para uma fase, ou composição de fases, de equilíbrio [14]. Dentro dessa abordagem, a AIP ocorreria se a barreira energética para a conversão de materiais cristalinos de baixa densidade em fases amorfas fosse menor do que para a transformação em fases cristalinas de alta densidade. Outro mecanismo de AIP, que poderia ser adequado para uma classe de materiais do ponto de vista termodinâmico, é a pseudo-fusão (fusão termodinâmica ou fusão de alta pressão) de uma fase cristalina. Existem várias limitações para associar a AIP a uma forma de fusão, que fazem da pseudo-fusão um modelo que geralmente não é aceito como de validade geral. O material deveria ter uma curva de fusão que mostrasse uma diminuição na temperatura de fusão com o aumento da pressão; além disso, a fase amorfa de alta pressão deveria ter uma estrutura semelhante à das fases vítreas obtidas por resfriamento rápido da fase líquida. Além dessas características não serem observadas para grande parte dos materiais

amorfo formado pela compressão, eles geralmente são mais densos do que as fases obtidas por resfriamento rápido do material após a fusão à pressão ambiente [07,08,15-17].

Frente a estes casos, o modelo termodinâmico que descreve fenômenos de desordenamento associados a processos de decomposição induzidos por alta pressão cineticamente limitados é de particular interesse neste estudo. E, embora não tão comuns, podem ser encontrados na literatura. A ocorrência de uma transformação de fase devido ao efeito da pressão tem, como principal critério termodinâmico, que a soma dos volumes molares das fases produto deve ser menor que o volume molar da fase inicial. Como um dos exemplos desse processo, existe a transformação da fase H_3BO_3 para HBO_2 e H_2O , em pressões da ordem de 6 GPa, à temperatura ambiente [18]. Para alguns óxidos complexos, são reportadas variações do efeito induzido pela aplicação de altas pressões dependendo das condições particulares de seus processamentos. Para óxidos tais como Fe_2SiO_4 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_4$, CuGeO_3 , é identificada a decomposição da fase original para fases óxidas mais simples, se, simultaneamente à aplicação de alta pressão, forem feitos tratamentos térmicos. Para os processamentos em temperatura ambiente, é reportada uma amorfização, cujo mecanismo estaria associado a uma reação de decomposição cineticamente limitada [19].

Estruturas formadas pela interconexão de unidades poliedrais são vastamente encontradas na natureza, havendo entre estas um grande número de variações geométricas que satisfazem esta condição. Contudo, ao se analisar com mais cuidado dentre os diferentes tipos de estruturas cristalinas, algumas características podem dividi-las em subgrupos, como o de possuir ou não átomos terminais (que não servem de interconexão entre duas unidades poliedrais), ou, também o de apresentar ou não a ocupação dos sítios poliedrais com maior número de íons.

No presente trabalho, a escolha dos compostos a serem estudados em alta pressão levou em conta materiais cujas estruturas de partida (apesar das diferenças de morfologia ou composição química), fossem suficientemente complexas para abrirem a possibilidade de produção de estruturas mais simples e densas. Desta forma, pretende-se verificar a generalidade da correlação proposta entre os fenômenos de decomposição e amorfização induzida por pressão, com particular atenção nas barreiras cinéticas para os dois processos e nos mecanismos de um possível desordenamento estrutural desses compostos.

Os compostos analisados foram cianetos metálicos e granadas de ferro e terra-rara. Esses materiais já haviam sido objeto de estudos sob alta e pressão e temperatura no LAPMA e noutros grupos de pesquisa. No entanto, havia ainda pendências sobre a consistência de alguns resultados, pois nem todos eles se valeram de análises por difração *in situ* para o

acompanhamento das modificações das estruturas cristalinas sob pressão, ou ainda persistiam dúvidas sobre a natureza amorfa de algumas das fases produzidas.

Na sequência, a identificação e a descrição das peculiaridades estruturais de cada material estudado neste trabalho são expressas em separado, mesmo sendo uma das intenções contribuir para o estabelecimento de correlações mais gerais sobre os efeitos da pressão em estruturas desta classe, em função de suas características comuns.

2.2 GRANADAS

As granadas ocorrem na natureza como uma família de rochas ígneas isomórficas de diferentes silicatos com estrutura complexa, que apresentam composições químicas e colorações diversas. Estes compostos são utilizados pelos geólogos como um indicador das condições de temperatura e pressão em que a rocha se solidificou [20,21].

O sucesso na síntese da granada $Y_3Fe_5O_{12}$, conhecida abreviadamente por YIG (*Yttrium Iron Garnet*), que é isomórfica ao mineral $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$, abriu novas possibilidades de estudos em função de suas propriedades magnéticas e dielétricas [22]. Isso ocorreu devido à sua alta aplicabilidade em dispositivos eletrônicos que funcionam como filtro micro-ondas em circuitos de alto desempenho, talvez a sua principal aplicação. Os parâmetros de desempenho desses dispositivos dependem fortemente da granada utilizada, tanto no que diz respeito à sua composição química em particular, como do tamanho de grão, da densidade e do grau de porosidade [23,24]. Ou seja, as aplicações tecnológicas específicas dependem fortemente da microestrutura apresentada pela granada, podendo-se afirmar que o atual desenvolvimento da comunicação micro-ondas depende da qualidade de obtenção destes óxidos [25,26].

2.2.1 Processos de Síntese

Em 1956, foi sintetizado pela primeira vez um óxido com a fórmula química $Y_3Fe_5O_{12}$ (ou $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$), e mesma estrutura cristalina das granadas naturais e, por isso, classificado como tal. Posteriormente, valendo-se de Ítrio ou Terras Raras e não necessariamente usando Ferro, verificou-se que muitos outros compostos isoestruturais poderiam ser sintetizados, como: $Eu_3Fe_5O_{12}$ (EuIG), $Gd_3Fe_5O_{12}$ (GdIG), $Y_3Al_5O_{12}$ (YAlG), $Y_3Ga_5O_{12}$ (YGaG), e outros [22-39].

As propriedades físicas das granadas e de outros óxidos complexos como as ferritas, em geral, dependem do processo utilizado em sua obtenção. O processo de síntese de uma granada comercial não é revelado pelas indústrias, porém, de acordo com a literatura, é a reação de estado

sólido convencional um processo amplamente utilizado; este envolve tratamentos térmicos cujos parâmetros dependem da granada em particular. Muitos trabalhos na literatura reportam diferentes rotas, com tratamento térmico subsequente, em altas temperaturas por diferentes e, em regra, longos tempos, o que causa um aumento não controlado do tamanho do grão da fase resultante e eleva os custos de produção em escala industrial. Este fato tem levado pesquisadores a investigarem meios alternativos de obtenção destes materiais, como processos químicos via-úmida, co-precipitação e sol-gel, ou ainda o uso de tratamentos sob radiação de micro-ondas [27-39],

Zanata et al [40] e *Sztaniszlav et al* [27] desenvolveram uma rota utilizada para a síntese de amostras monofásicas de granada de Ferro-Európio, em seus estudos sobre a cinética de formação das fases obtidas por reação de estado sólido no sistema $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 - x\text{TR}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), onde TR significa um elemento Terra Rara. Os precursores foram submetidos à moagem por 3 horas e verificou-se que uma fase do tipo perovskita (TRFeO_3) é precedente à formação da granada, que só é obtida após tratamentos térmicos dos pós como-moídos.

2.2.2 Propriedades Estruturais

A Figura 2.2 representa a estrutura cristalina de uma granada natural, do tipo $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$.

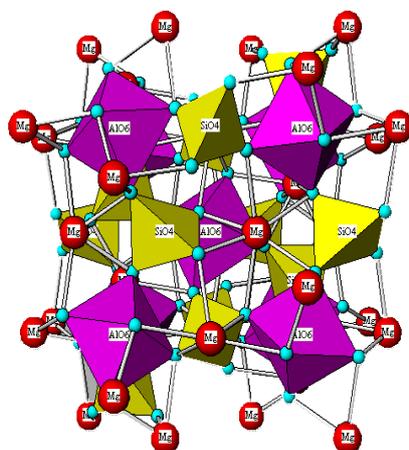


Figura 2.2 – Representação da estrutura da granada natural $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ [40].

De forma geral, as granadas têm simetria cúbica ($Ia-3d$), com 8 fórmulas por célula unitária, totalizando 160 átomos. Os íons metálicos estão distribuídos em três sítios cristalográficos de diferentes coordenações. Os íons maiores, como o Magnésio na granada natural e os Terras Raras em muitas das granadas sintéticas, ocupam 24 sítios dodecaedrais, enquanto os íons de raio atômico menor, Fe^{3+} e Fe^{2+} nas granadas de Ferro, correspondentes, por

exemplo, ao Al e Si nas granadas naturais, estão distribuídos, respectivamente, em 16 sítios tetraedrais e 24 sítios octaedrais. Os dois últimos tipos de sítio são representados por poliedros com a simetria correspondente na Figura 2.3 [40-45].

Cada um dos octaedros, quando regulares, apresenta 4 eixos rotacionais de ordem 3 (C_{3i}) como eixos principais de simetria, paralelos às direções [111], [-111], [1-11] e [11-1] da célula cristalina cúbica. Os tetraedros apresentam, cada um, 3 eixos de ordem 4 (S_4) paralelos às direções [100], [010] e [001] [40].

2.2.3 Granadas e Alta Pressão

Como já mencionado brevemente, as condições em que as granadas são encontradas na natureza trazem informações sobre as configurações da formação geológica local. Por isso, parâmetros como a composição química específica, o estágio da reação, as faixas de estabilidade e coexistência de outras fases, enfim, a compreensão geral do diagrama de fases desse mineral é de grande interesse e investigação constante em Geologia.

O estudo sob altas pressões de granadas naturais redundou em uma das contribuições mais importantes para a compreensão da estrutura do nosso planeta, que foi possível pelo desenvolvimento das modernas técnicas de análise de materiais sob condições extremas. A partir da análise por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com medidas *ex-situ*, foi possível verificar que a fase granada no sistema Lítio-Nióbio tem um limite de estabilidade em torno de 30 GPa de pressão, a partir do qual sofre uma transformação para uma fase tipo perovskita e fases óxidas minoritárias [46].

Por outro lado, a investigação sobre o comportamento de granadas sintéticas sob altas pressões são de número reduzido. Esses trabalhos se concentram no final da década de sessenta, focados na discussão da existência ou não de um possível processo de decomposição. Apenas recentemente esses estudos foram retomados, agora com interesse em propriedades ópticas e magneto-ópticas ou em processos de amorfização sob ultra alta pressão. Neste sentido, os trabalhos na literatura, são majoritariamente sobre a granada de Ferro-Ítrio.

Processamentos sob alta pressão e alta temperatura foram reportados por **Shimada**, 1969, como uma alternativa na síntese de granadas de Ferro, a partir da mistura dos sesquióxidos precursores [47]. Com descrições experimentais pouco precisas, o autor propôs o diagrama de fase para 3 sistemas de granadas de Ferro diferentes: YIG, GdIG e TbIG. Os sistemas reportados apresentaram um comportamento perfeitamente sistemático. O diagrama obtido para granada de Ferro com Ítrio, representativo dos obtidos para demais granadas, é mostrado na Figura 2.3. O

autor afirma que ocorre, sob pressão, a formação de uma fase granada densificada, que apresentaria a estequiometria da granada, mas com uma estrutura alterada tipo Perovskita, representada por $Y_3Fe_5O_{12}II$ no diagrama de fases.

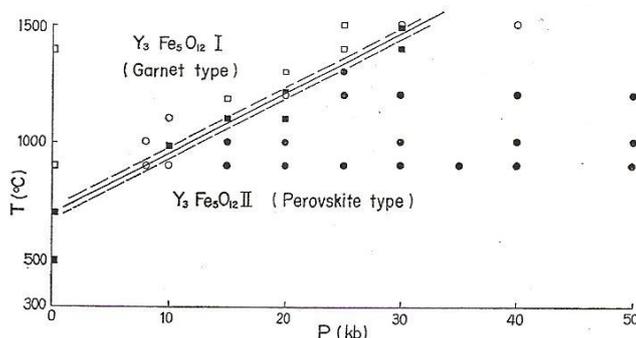


Figura 2.3 – Diagrama de fase proposto por **Shimada** [47] para YIG em alta temperatura e pressão. Os círculos representam resultados de processamento partindo da mistura dos sesquióxidos precursores. Os quadrados indicam resultados obtidos pelo processamento de amostra de perovskita convencional. Os símbolos vazios indicam a obtenção da fase granada e os cheios da estrutura proposta como sendo tipo perovskita alterada.

Em oposição aos resultados de Shimada, **Geller et al** [48], reportam, nas mesmas condições de pressão e temperatura, a decomposição da fase granada e a consequente recristalização do material em duas fases óxidas mais simples: a perovskita e a hematita. Este resultado confirmaria aqueles obtidos por **Marezzio et al** [49]. Segundo Geller, os resultados obtidos por Shimada são atribuídos a contaminações de suas amostras com alumina, introduzidas na célula de reação pela blindagem do dispositivo termopar usado. Mas, apesar desta contestação, não houve um consenso sobre a descrição precisa dos fenômenos.

Gavriliuk et al [50], 2005, estudaram transições de fase da granada de Ítrio sob altas pressões. As amostras foram processadas em uma câmara de bigornas de diamante e em temperatura ambiente. Como principal resultado, os padrões de DRX típico da granada são observados até pressões da ordem de 50 GPa. Para valores acima deste, os padrões foram característicos de fases amorfas, sendo esta amorfização relatada pelos autores como irreversível com a descompressão.

A estabilidade da fase da granada de Ferro-Gadolínio foi estudada recentemente, utilizando luz síncrotron para difração raios X por **A. B. Garg et al** [51]. A fase cúbica original do composto permanece estável até 30 GPa, a pressão mais alta atingida pelo autor. No entanto, acima de 17 GPa a compressibilidade é descrita com um comportamento anômalo. Os dados P-V até 17 GPa, quando ajustados pela equação de estado de Birch-Mumaghan resulta num valor de *bulk modulus* de 238,5 GPa. Porém, os dados de processamentos acima de 17 GPa, se ajustados com uma reta, resultam em um valor do *bulk modulus* de 278,8 GPa.

A partir de processamentos em câmaras de Bridgman e pressões de 9 GPa, **Gizhevskii et al** estudaram o efeito do tamanho de cristalito nas propriedades ópticas e óptico-magnéticas da granada de Ferro-Ítrio. Das análises de absorção óptica, efeito Faraday e efeito Kerr transversal, concluíram que suas propriedades dependem não só do tamanho de cristalito como também do grau de defeitos da microestrutura. Para cristalitos de tamanhos maiores que 2 μm , os efeitos são característicos dos observados para um monocristal de granada [52].

Em estudos prévios no LAPMA [53], granadas de Ferro e Terras Raras (estes: Gadolínio, Európio ou Ítrio) foram submetidas a processamentos em câmaras de grande volume, com pressões de 7,7 GPa e tratamentos térmicos realizado em temperaturas ambiente, 500 e 1000°C. Sistemáticamente, todas essas granadas se decomposeram para formas óxidas mais simples (perovskita e hematita), nas maiores temperaturas de processamento. Adicionalmente, quando o processamento era realizado a temperaturas mais baixas, observou-se uma significativa deformação da fase granada. Dentre as três composições estudadas, a granada de Európio foi a que apresentou uma maior sensibilidade à pressão, observada segundo um maior alargamento dos seus picos de difração, quando comparados aos dos demais sistemas, como mostra o gráfico da Figura 2.4. Por terem sido pouco estudadas por métodos *in situ* sob pressão e se enquadrarem como estruturas formadas por conexões poliedrais, as granadas de Ferro e Európio e de Ferro e Gadolínio foram escolhidas para investigação neste trabalho.

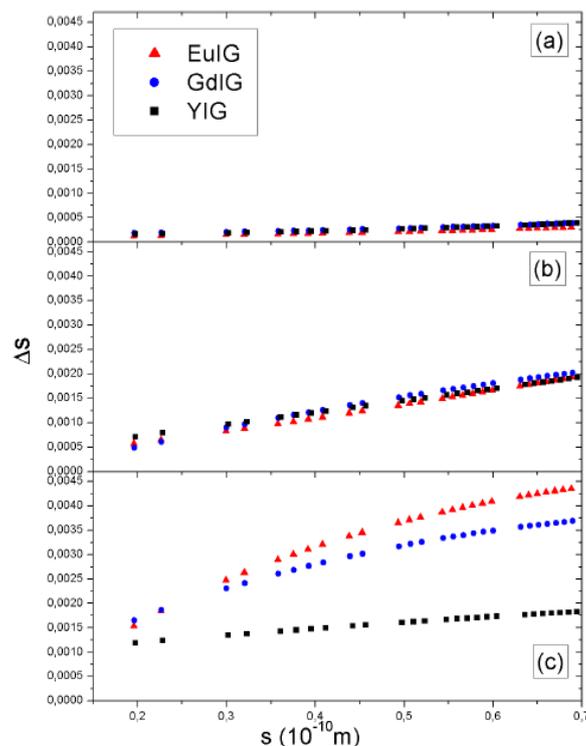


Figura 2.4 – Curvas comparativas da dependência dos alargamentos dos picos dos padrões de difração, expressos em termos do módulo do vetor de espalhamento; $s=2 \sin\theta/\lambda$. (a) Amostras de partida, (b) Amostras processadas a 7,7GPa/ T_{amb} e (c) Amostras processadas a 7,7GPa/500°C [53].

2.3 CIANETOS

Os cianetos são compostos químicos que contém o grupo ciano ($-\text{C}\equiv\text{N}$), formado pela ligação tripla entre um átomo de Carbono e um de Nitrogênio, constituindo, assim, um ânion.

A família de cianetos tem muitas e distintas aplicações tecnológicas, alguns servem para fazer compostos nitrílicos, que são utilizados em remédios, plásticos, solventes orgânicos, e outras matérias primas de uso em diferentes segmentos da indústria. Como outro exemplo de aplicação desses compostos, íons cianetos na forma de sais inorgânicos servem para complexar metais em banhos de eletrodeposição, como na cobreação, niquelação, cromeação, douração, etc. Existem, também, alguns compostos desta família mundialmente conhecidos devido ao uso para produção de insumos agrícolas de controle de pragas e, principalmente, pelo uso militar [54]. Neste trabalho, porém, estes compostos foram escolhidos por possuírem estruturas poliedrais abertas, conhecidamente susceptíveis em sofrer alterações sob pressões elevadas. Dois sais de cianetos foram estudados: Cianeto de Ferro-Cobalto, $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, e Cianeto de Prata-Cobalto, $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

2.3.1 Processos de Síntese

Existem muitas variações de compostos cianetos que podem ser encontrados na natureza, em diversas plantas ou sementes, com inúmeras aplicações ou demanda de consumo. Devido a sua grande variabilidade, há um grande número de processos para a obtenção de cianetos, alguns, inclusive, realizados em escala industrial.

Para o caso em particular do cianeto de Ferro-Cobalto de interesse neste estudo, seguiu-se o processo de síntese descrita por **Margadona *et al*** [55] como meio para obtenção do $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, feita por precipitação das soluções aquosas de FeCl_3 e $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, 0,1M, seguida de filtração, o filtrado foi lavado com água deionizada e levado à secagem à 60°C por 24h numa estufa. A rota de síntese do $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ adotada foi descrita por **Goodwin *et al*** [56], onde soluções aquosas de AgNO_3 e $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ foram misturadas e levadas à temperatura de 100°C por 1h. A mistura foi filtrada e lavada com água deionizada e o precipitado deste produto foi secado a 60°C por 24h numa estufa.

2.3.2 Propriedades Estruturais e Efeitos da Alta Pressão

2.3.2.1 $Ag_3[Co(CN)_6]$

A estrutura que apresenta o cianeto de Prata-Cobalto, representada na Figura 2.5, também é baseada em unidades octaédrais do tipo $[Co(CN)_6]^{3-}$, que são distribuídas em camadas intercaladas com camadas compostas de íons de Prata. A interconexão das unidades estruturais é baseada em ligações Co-CN-Ag-CN-Co. Desta forma, os íons Ag^{1+} conectam os octaedros $[Co(CN)_6]^{3-}$, numa proporção 3:1, empilhando-os paralelamente na célula unitária, de simetria trigonal (P-31m) [56,57].

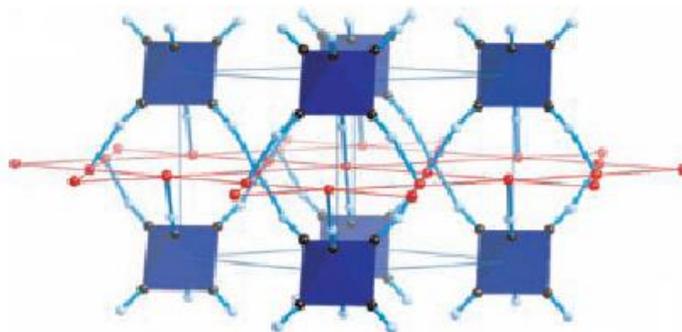


Figura 2.5 – Representação da estrutura do $Ag_3[Co(CN)_6]$ [56].

Devido à sua estrutura de grande anisotropia e flexibilidade, o composto $Ag_3[Co(CN)_6]$ apresenta um comportamento não típico, uma compressibilidade negativa na direção c , com grande valor absoluto. Ou seja, o material exibe uma expansão importante em uma direção específica com o aumento da pressão hidrostática à temperatura ambiente. Além deste comportamento não usual de compressibilidade, o $Ag_3[Co(CN)_6]$ apresenta um comportamento térmico anômalo, caracterizado pela diminuição de uma dimensão com o aumento da temperatura, embora haja um aumento do volume total. As anomalias de compressibilidade e expansão térmica são altamente correlacionadas, tendo origens sua grande anisotropia estrutural [58].

Experimentos em pressões de até 7,65 GPa neste material já foram realizados, sendo identificada uma transição de fase trigonal-monoclínica à pressão de aproximadamente 0,19 GPa. Mesmo nesta fase monoclínica, os efeitos de expansão térmica negativa e compressibilidade linear negativa são observados [58].

A. L. Goodwin *et al* [58] propuseram que esta transição de fase induzida pela pressão está associada a uma deformação da estrutura de partida do tipo cisalhante, onde as unidades

octaedrais seriam preservadas. A Figura 2.6 representa o que foi proposto como mudanças na estrutura do cianeto em função da variação de pressão.

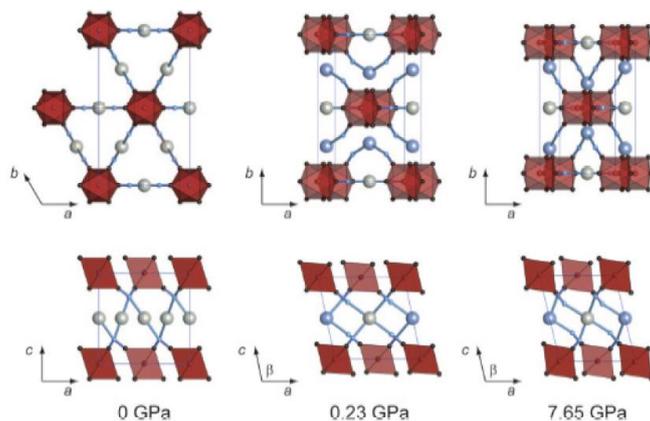


Figura 2.6 – Representação das mudanças que estrutura $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ fosse aos efeitos da pressão [58].

Medidas de difração de raios X em amostras tratadas termicamente sob pressão de 7,7 GPa indicaram a decomposição do material com a produção de Prata metálica como produto (Figura 2.7(b)). Em estudos feitos no mesmo material, análises de espectroscopia Raman *ex situ*, de amostras recuperadas de processamentos em alta pressão à temperatura ambiente, resultaram, para $P > 14,5$ GPa, em espectros típicos de fases amorfas (Figura 2.7(a)). Esses resultados de espectroscopia Raman foram confirmados por medidas *in situ* publicadas na literatura [59]

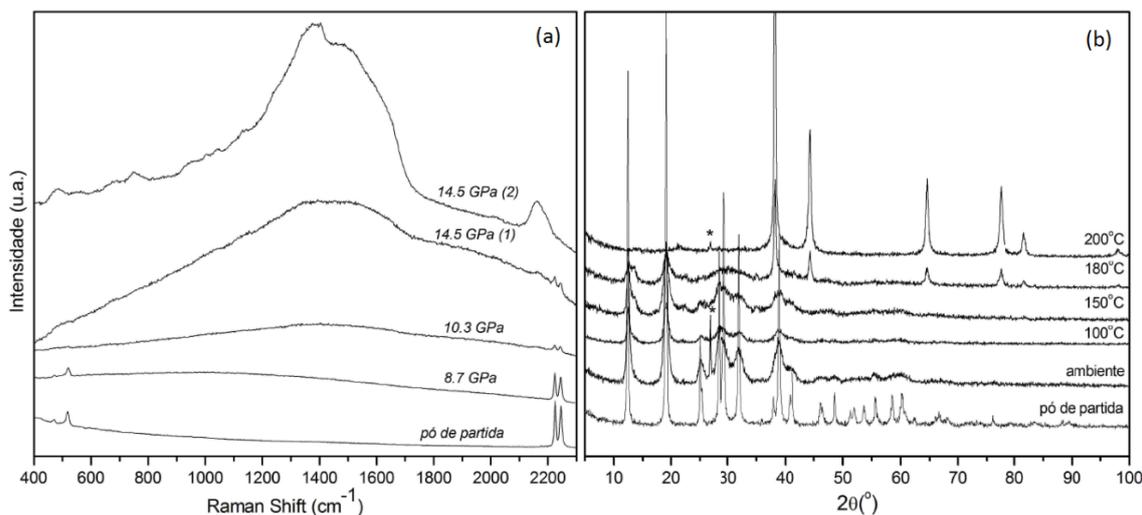


Figura 2.7 – (a) Espectrogramas Raman de amostras de $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ previamente processadas a diferentes pressões e temperatura ambiente. (b) Difrátogramas de raios X *ex situ* dae $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ processada à 7,7 GPa e em diferentes temperaturas (*h-BN da célula de reação) [04].

Em função desses resultados, foi proposto que o fenômeno de amorfização observado à temperatura ambiente poderia ser consequência de uma decomposição cineticamente limitada.

Para investigar isso, foi proposto, como parte deste trabalho, um estudo *in situ* por difração de raios X do comportamento do $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ sob pressão, estendendo os limites dos

estudos publicados até o momento por essa técnica e explorando o possível efeito de tratamentos térmicos sob pressão.

2.3.2.2 $Fe[Co(CN)_6]$

O composto $Fe[Co(CN)_6]$ possui uma estrutura similar à perovskita, pertencente ao grupo espacial trigonal ($P-31m$), que pode ser descrita como um arranjo tridimensional de unidades octaédricas ($Fe(NC)_6$ e $Co(CN)_6$), conectadas pelos seus vértices por ligações triplas de C e N, formando, assim, ligações metal-cianeto-metal. A Figura 2.8 representa a estrutura cristalina de cianeto de Ferro-Cobalto [04].

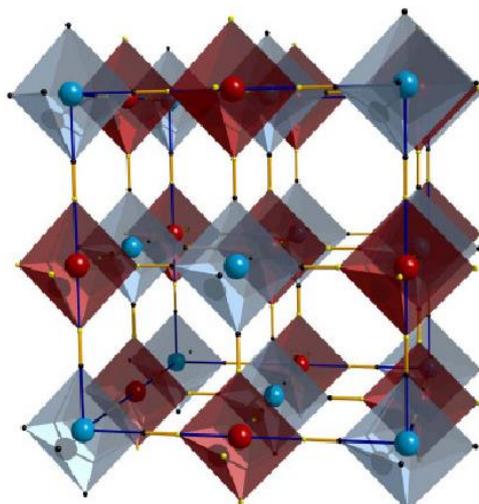


Figura 2.8 – Representação da estrutura $Fe[Co(CN)_6]$ [04].

Embora o grupo ciano, por possuir uma ligação tripla, apresente-se rigidamente ligado, essa estrutura é altamente flexível, o que abre possibilidades a comportamentos não usuais, quando o material é submetido a variações de temperatura e/ou pressão [04].

Isso é confirmado pelo processo de amorfização que este material sofre quando submetido a pressões acima de 10 GPa, à temperatura ambiente [59]. Foi proposto que a amorfização é associada a um processo de decomposição cineticamente impedido, o que foi reforçado por resultados obtidos por difração de raios X (DRX) de amostras recuperadas após tratamento térmico em alta pressão (Figura 2.9). Para $T > 400^\circ\text{C}$, (pois a amostra sofreu tratamento térmico prévio em vácuo, do contrário, a formação de produtos de decomposição cristalinos ocorre a 250°C), foram identificadas fases cristalinas associadas à decomposição do cianeto de Fe-Co, enquanto para temperaturas intermediárias ($T \geq 200^\circ\text{C}$) padrões típicos de fases amorfas foram obtidos [04].

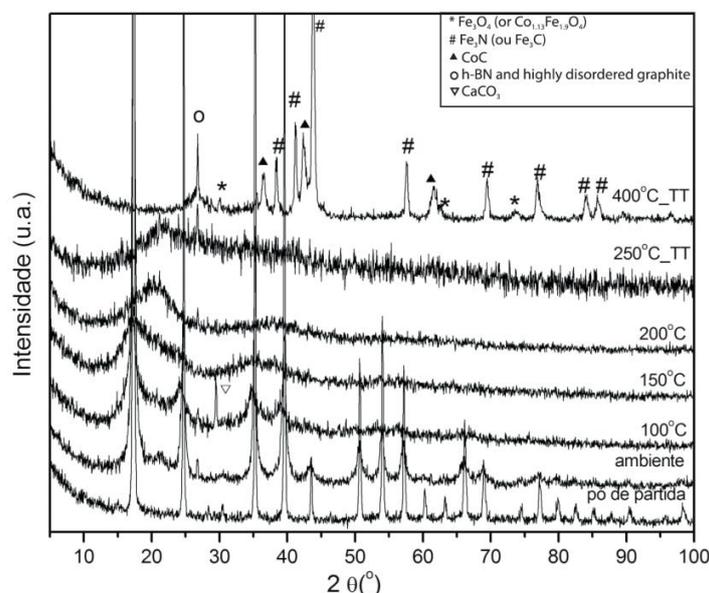


Figura 2.9 – Padrões de difração de raios X do $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ após diferentes condições de tratamento térmico em alta pressão [60].

Estudos de espectroscopia Raman *ex situ*, nas amostras recuperadas após processamento a 7,7 GPa e temperaturas até 250°C, tratadas termicamente em vácuo antes dos processamentos em alta pressão (estes tratamentos aumentam a temperatura de decomposição para esta fase), mostraram resultados idênticos aos obtidos em amostras recuperadas após processamento a 14 GPa/Tamb [60]. Estes resultados, juntamente com medidas *ex situ* por DRX levaram a proposta de que essa estrutura sofre um processo de AIP associado a uma decomposição cineticamente limitada. Complementarmente, surgiram evidências, a partir das medidas de DRX, que diferentes estruturas amorfas poderiam ser produzidas em função da temperatura dos processamentos à 7,7 GPa.

A compreensão da natureza estrutural da(s) fase(s) amorfa(s) é fundamental para a confirmação de poliamorfismo, bem como da correlação entre os fenômenos de amorfização e decomposição nesse material. Por isso, foi proposto, para ser realizado neste trabalho, um estudo detalhado, por difração de raios X, da natureza estrutural das fases amorfas obtidas pelo tratamento térmico sob pressão de $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

2.4 PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO

Muitas experiências em Física, Ciência e Engenharia dos Materiais e Geociências precisam da capacidade de se processar materiais em pressões elevadas, muitas vezes combinada com o uso de temperaturas variadas. Dentre as variáveis físicas, a pressão é uma das que apresenta o maior intervalo de variação, cobrindo mais de 60 ordens de magnitude. No limite

superior, temos a pressão no interior de estrelas de nêutrons, que é de cerca de 10^{30} Atm. No outro extremo, a pressão parcial de hidrogênio no mais remoto vácuo intergaláctico é algo em torno de 10^{-32} Atm. Embora não haja um valor formal, convencionalmente são ditos processamento em altas pressões aqueles realizados em valores da ordem de gigapascal ou acima ($P > 1\text{GPa} \approx 10^4$ Atm). Atualmente, a tecnologia disponível para processamentos em alta pressão estática, permite atingir valores da ordem de centenas de GPa [60].

A maneira usual de submeter uma substância simultaneamente à alta pressão estática e alta temperatura é confiná-la numa câmara construída com um material de alta resistência mecânica e propriedades térmicas adequadas. A pressão, idealmente, é transmitida por um meio que deve ter as seguintes propriedades:

- i- Resistência ao cisalhamento nula;
- ii- Taxa de compressibilidade nula;
- iii- Estabilidade térmica e condutividade térmica adequada;
- iv- Estabilidade frente a transformações de fase quando submetido ao aumento de pressão e temperatura;
- v- Inércia química.

Outras características podem ser exigidas também, como transparência a raios X, por exemplo, para medidas de difração de raio-X sob alta pressão *in situ*. Entretanto, na prática, é virtualmente impossível encontrar um material para o qual todas as exigências acima descritas sejam cumpridas de maneira simultânea, ou seja, nenhum material é um transmissor ideal de pressão. Então, de forma alternativa, como meios transmissores de pressão são usados sólidos macios, como a pirofilite, o talco ou o nitreto de boro hexagonal (h-BN), ou meios líquidos, como o óleo de silicone, ou uma mistura de metanol, etanol e água, ou o pentano-isopentano; meios gasosos também podem ser empregados em processamentos com câmaras de bigornas de diamante. Muitas vezes, no caso de processamentos de amostra de grande volume, é feita a escolha por meios sólidos para evitar a descontinuidade do nível de hidrostaticidade associada à solidificação de fluídos sob altas pressões [61].

2.4.1 Câmaras de Grande Volume

Um dos principais dispositivos capazes de processar amostras de grande volume em pressões da magnitude de até dezenas de GPa é conhecido pelo nome de Bigornas de Bridgman (Figura 2.10), em homenagem ao seu criador, **Percy Williams Bridgman**. Esse dispositivo é

constituído de duas bigornas opostas com forma de cone truncado, que são pressionadas mecanicamente entre pistões de uma prensa hidráulica [62].

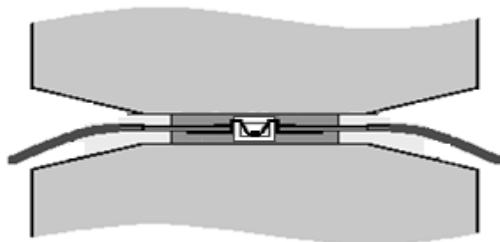


Figura 2.10 – Representação das Bigornas de Bridgman [63].

O funcionamento das Bigornas de Bridgman baseia-se no princípio de “suporte massivo”. Segundo este princípio, se houver um suporte grande de material, uma área pequena pode ser submetida a uma tensão maior que o limite de resistência mecânica usual [64].

Nesta configuração, utiliza-se extensivamente da deformação plástica de certos materiais cerâmicos ou metálicos colocados entre as bigornas, que tem uma função original de selo mecânico. Denominados de gaxeta, estes selos tem como intuito minimizar os gradientes de pressão nas peças mais solicitadas [65].

Ao se deformar, o material da gaxeta oferece sustentação lateral adicional, que é um fator de grande importância para preservação dos equipamentos na geração de pressões elevadas. Sendo assim, a gaxeta é um elemento crítico, que além das funções de selo mecânico e suporte, atua como limitador da espaço e, portanto, do volume do material a ser comprimido.

As principais limitações para a utilização das bigornas de Bridgman são o pequeno volume útil de processamento, para um dispositivo de grande volume, e o baixo nível de hidrostaticidade ao qual a amostra é submetida. Com o objetivo de corrigir esses problemas, variações em seu *design* original foram desenvolvidas em diferentes submodelos de câmaras. Na realização deste trabalho, foi usada uma variante das bigornas de Bridgman conhecida como Toroidal. Câmaras desse tipo são, basicamente, dois pistões construídos em metal-duro, que possuem uma reentrância no centro com a forma de uma calota esférica, circundada por outra toroidal, concêntrica à primeira. Esse perfil permite uma distribuição mais homogênea da pressão dentro da câmara e um maior volume de processamento comparado com outros desenhos que empregam pistões planos. Os pistões são cintados por uma série de anéis concêntricos de aço (Figura 2.11). Este cintamento é feito para submeter os pistões a um estado de tensões compressivo suficientemente alto para que eles não atinjam seu baixo limite de ruptura à tração, mesmo sob as altas pressões de processamento. Com o uso dessas câmaras pode-se atingir até uma dezena de GPa de pressão [65,66].

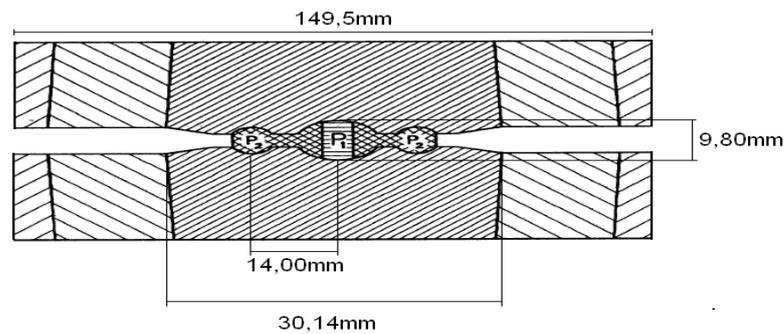


Figura 2.11 – Desenho esquemático em corte vertical de uma câmara de Bridgman Toroidal [66].

Como uma grande desvantagem, a análise das amostras processadas em câmaras de grande volume geralmente é conduzida *a posteriori*, e não durante a aplicação de pressão.

2.4.2 Câmaras de Pequeno Volume

O dispositivo capaz de processar amostras de pequeno volume em pressões da magnitude de até centenas de GPa, que utiliza o mesmo princípio das bigornas de Bridgman, é conhecido pelo nome de DAC, abreviatura, em inglês, para *Diamond Anvil Cell* (Figura 2.10). As origens deste dispositivo remontam ao final da década de 1950, quando **Jamieson, Lawson e Nachtrieb**, da Universidade de Chicago e **Weir et al.**, do National Bureau of Standards (NBS) [58], propuseram, independentemente, duas versões diferentes de DACs. O tipo Piermarini-Block, modelo aplicado para a realização deste trabalho, é basicamente constituído de duas bigornas opostas, feitas de diamantes lapidados, pressionadas entre si mediante ao acionamento mecânico.

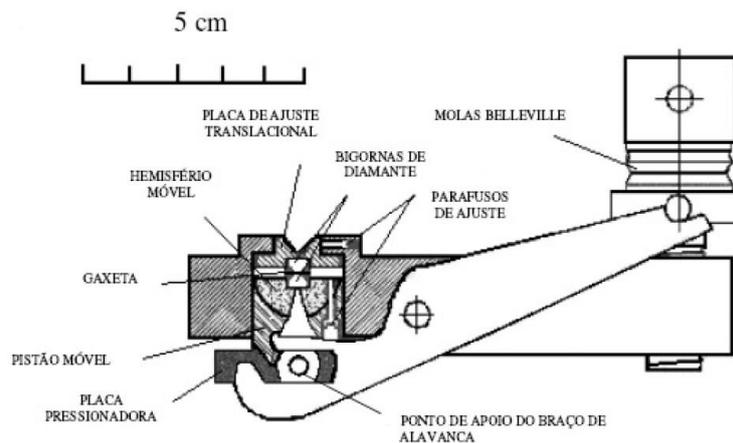


Figura 2.12 – *Diamond Anvil Cell* (DAC) [Adaptado de 60].

O princípio básico de uma DAC é de fácil compreensão e está ilustrado na Figura 2.12. Por tratar-se do material mais duro conhecido pelo homem, o diamante é uma excelente escolha para as bigornas, porém, o tipo de diamante a ser usado na DAC depende da técnica

experimental a que ela se destina [61]. Os diamantes, na forma “brilhante” ou similar, têm sua extremidade lapidada paralelamente à base, até um diâmetro menor que 1mm. A planicidade das faces opostas dos dois diamantes é verificada, após assentamento dos diamantes na DAC, mediante a observação, sob luz branca, das franjas de interferência. Um dos diamantes é fixo a uma base cilíndrica, cuja posição horizontal pode ser ajustada mediante três parafusos de fixação lateral. O outro diamante, por sua vez, é montado sobre um hemisfério móvel, o que permite que se ajuste o paralelismo entre as faces opostas dos dois diamantes [04].

Pelos princípios já descritos para a geração de pressão em câmara de grande volume, também para geração de altas pressões nas DACs é necessário uma gaxeta, como elemento de suporte mecânico, e para uso de um meio transmissor de pressão. Porém, ao contrário das câmaras toroidais, as DACs permitem análises das amostras com o experimento em curso, *in situ*, devido às janelas ópticas formadas pelos diamantes. Entre outras vantagens, isso permite a medida da pressão aplicada na amostra, através de uma sonda óptica de pressão: a fluorescência de um pequeno pedaço de rubi colocado junto à amostra. O comprimento de onda dessa fluorescência desloca-se de uma forma conhecida em função da pressão aplicada.

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo descreve os procedimentos utilizados na preparação e análise das amostras. A preparação dos citados materiais levou em conta rotinas já descritas na literatura para suas sínteses de forma monofásica que, *a posteriori*, sofreram processamentos em alta pressão. Os procedimentos laboratoriais empregados na geração de alta pressão, tanto em câmaras de grande como de pequeno volume, foram realizados em sua totalidade nas instalações do LAPMA-UFRGS, e serão descritos de forma resumida em uma das seções deste capítulo e, em detalhes, nos apêndices. Para realização das análises, foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X convencional e difração por dispersão angular com pressão *in situ*, na UFRGS, bem como medidas usando luz síncrotron, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A seguir, são também apresentados os conceitos básicos sobre estas técnicas, princípios teóricos, equipamentos utilizados, e manuseio das amostras em laboratório, assim como os procedimentos para os tratamentos de dados, necessários para análise do alargamento dos picos de difração e obtenção da função de distribuição radial.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras refere-se à produção dos materiais a serem usados nos processamentos em condições extremas de pressão. Não é parte do escopo deste trabalho estudar rotinas de aprimoramento da síntese desses materiais. Os estudos realizados foram feitos a partir da constatação de obtenção das fases de interesse: $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ e $\text{Ag}[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

3.1.1 Síntese das Fases Granada de Ferro

Para ambas as composições, os procedimentos de síntese das granadas foram exatamente os mesmos. Foram utilizados como precursores pós de hematita (Fe_2O_3) e Európia (Eu_2O_3) em um caso e de hematita (Fe_2O_3) e Gadolínia (Gd_2O_3) no segundo, todos com o mínimo de 99,9% de pureza, atestados pela Aldrich. Baseado nos valores da massa molar destes precursores, foram calculadas as quantidades relativas em massa, de modo a obter a estequiometria completa

TR₃Fe₅O₁₂. Os pós foram misturados à mão e levados ao moinho de bolas de alta energia e, então, foram tratados termicamente.

Para síntese completa das fases granadas, a mistura estequiométrica dos sesquióxidos precursores foram processadas em duas etapas. A primeira, num moinho de bolas do tipo planetário (Retsch, modelo 200PM), com o tempo de moagem de 3 horas, a razão entre a massa das amostras e a massa das esferas utilizadas no vaso de moagem (ambos de aço 1.4034) de 1:20 e a atmosfera de moagem foi livre (ar). Como segunda etapa, reportada na literatura como fundamental para síntese, os pós como-moídos foram sujeitos a um tratamento térmico em forno resistivo, da marca Sanchis, com atmosfera livre (ar atmosférico), na temperatura de 1100°C e com duração de 3h [40].

As caracterizações por difração de raios X que confirmaram a formação monofásica das granadas Eu₃Fe₅O₁₂ e Gd₃Fe₅O₁₂ são apresentados no capítulo dos resultados, nas secções 4.2.1.1 e 4.2.2.1, respectivamente (vide Apêndice A são demonstrados os DRX dos óxidos precursores e as misturas óxidas como-moídas).

3.1.2 Síntese das Fases Cianeto

3.1.2.1 Ag₃[Co(CN)₆]

De forma semelhante à síntese do cianeto de Ferro-Colbato, o processo de preparação da amostra de cianeto de Prata-Cobalto também se deu a partir da precipitação da solução aquosa de dois reagentes, AgNO₃ (Merk PA, 99,8%) e K₃[Co(CN)₆] (Acros Organics, 95%), porém, para este material, a mistura foi aquecida à 100°C por 1h e lentamente resfriada até a temperatura ambiente para, então, ser filtrada e lavada com água destilada. A secagem na estufa também obedeceu aos parâmetros de 60°C e 24h [56].

A caracterização por padrão de difração de raios X, feita ao término da etapa de secagem e exibida na secção 4.3.1.1, confirmaram a formação monofásica do cianeto de Ferro-Cobalto, conforme previsto na literatura.

3.1.2.2 Fe[Co(CN)₆]

A obtenção de um material monofásico em pó do composto Fe[Co(CN)₆] foi feita pela precipitação da mistura de duas soluções aquosas, FeCl₃ e K₃[Co(CN)₆] (Acros Organics, 95%), com diluição de 0,1 M. Depois de precipitado, este material foi filtrado e lavado com água

deionizada. Subsequentemente, levado à secagem numa estufa por 24h, à temperatura de 60°C [55].

A caracterização por padrão de difração de raios X, feita ao término da etapa de secagem e exibida na secção 4.3.2.1, confirmaram a formação monofásica do cianeto de Ferro-Cobalto, conforme previsto na literatura.

3.2 PROCESSAMENTOS EM ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA

Dois diferentes meios de geração de alta pressão foram aplicados na realização dos processamentos em condições extremas deste trabalho. Nesta secção, eles são descritos de forma separadas, levando em conta seu volume útil de processamento, que se relaciona, por fim, com a possibilidade de técnicas de análises associadas à cada técnica.

3.2.1 Câmaras Toroidais

Para a realização dos processamentos em alta pressão em câmaras de grande volume, as amostras, oriundas de seus processos de síntese, precisaram ser conformadas com dimensões adequadas ao volume útil de processamento da célula de reação. Para tal, foram pré compactadas usando um *bushing* de aço em pressões em torno de 0,2 GPa.

Os processamentos em alta pressão, tipicamente à 7,7 GPa, se deram por meio do uso de câmaras de Bridgman toroidais em uma prensa hidráulica, a última com capacidade de aplicação de 400 tonf de carga. A prensa e o produto típico de um processamento são mostrados na Figura 3.1. A fotografia foi feita após a descompressão e retirada da câmara do interior da prensa.



Figura 3.1 – Fotos da prensa de 400 tonf e do conjunto de câmaras de Bridgman após a realização um processamento, em branco e no centro da câmara os resíduos, a gaxeta contendo o material pressionado.

Detalhes da geração de altas pressões e de altas temperaturas, características instrumentais da prensa, das câmaras, do sistema de aquecimento e dos demais aparatos usados neste trabalho, bem como as formas de obtenção e os resultados das calibrações de pressão e temperatura aferidas previamente aos experimentos, são expostos no Apêndice B [58, 64-68].

3.2.2 Câmaras de Bigornas de Diamante

Para a realização dos processamentos em alta pressão em câmaras de pequeno volume, as amostras, oriundas de seus processos de síntese, foram pulverizadas até a obtenção de um pó fino e misturadas a um meio transmissor de pressão líquido, óleo de silicone. Para se determinar a pressão sobre a amostra, juntamente com o material a ser analisado, foi introduzido um pequeno monocristal de rubi na célula de reação, formada por um furo em uma gaxeta metálica colocada entre as duas bigornas. Para tal, as gaxetas eram previamente marcadas pelos diamantes da própria DAC, com um avanço previamente definido para obter a espessura desejada. A gaxeta era, então, furada o mais no centro possível da impressão resultante desta indentação, com brocas de 200 μm e furadeira vertical de precisão. Feito isso, a gaxeta era fixada na ponta de um dos diamantes respeitando a mesma face e orientação do ato da marcação e, no interior do orifício resultante da perfuração, depositados o rubi e a amostra para o processamento.

Os processamentos se deram através do uso de uma câmara com bigornas de diamantes com espessuras em torno de 4 mm, cujas culetas têm, aproximadamente, 450 μm . Essas dimensões de bigornas e a limitação mecânica da célula, devida aos materiais que dão suporte mássico aos diamantes, definem uma capacidade de gerar pressões máximas em torno de 30 GPa. A DAC utilizada e um produto típico de um processamento são apresentados na Figura 3.2. As fotografias foram tiradas com a DAC fechada e com uma gaxeta após a descompressão e sua retirada do interior da câmara.



Figura 3.2 – Fotos da DAC e gaxeta (acima e fora de escala) após a realização um processamento, no centro da marca na gaxeta, está o resíduo do material pressionado.

Detalhes da geração de altas pressões, características instrumentais da DAC e dos demais aparatos usados, bem como a forma de determinação da pressão por medidas espectroscópicas da fluorescência do Rubi são exibidos no Apêndice C [68-80].

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Como uma das mais difundidas técnicas laboratoriais de análise estrutural, a difração de raios X, desde seus primórdios até hoje, é uma grande contribuidora para o desenvolvimento científico e tecnológico da humanidade. Sendo esta a técnica de caracterização largamente empregada no presente estudo.

Os raios X são radiações eletromagnéticas que possuem energias elevadas e comprimentos de onda curtos, da ordem de 1 \AA (10^{-10} m) aproximadamente, a mesma grandeza dos espaços entre os átomos nos sólidos. Quando um feixe de raios X incide sobre um material, uma fração deste feixe é espalhado elasticamente em todas as direções. Esse processo de espalhamento gera um padrão de difração característico da estrutura que o produziu. [67, 81].

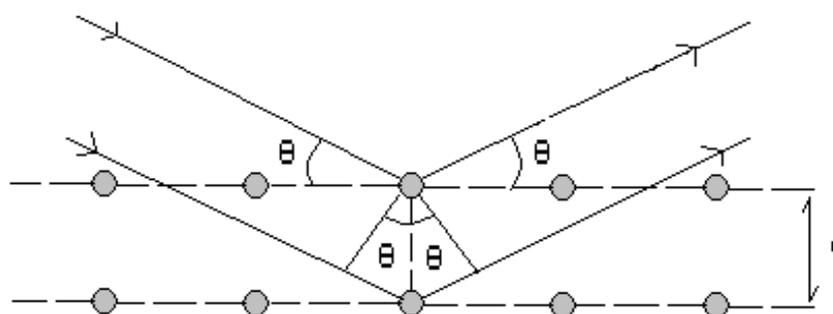


Figura 3.3 – Difração de raios X por planos de átomos [65].

A Figura 3.3 mostra a representação esquemática desse fenômeno, quando um feixe incidente de raios X sofre difração por uma estrutura cristalina simplificada. Ela é representada por planos paralelos de átomos que são separados por uma distância d . O comprimento de onda dos raios X é λ e o ângulo entre o feixe incidente e o feixe refletido com relação ao plano de átomos é θ . Assim, a condição necessária para que haja ocorrência de máximos de difração é dada pela seguinte equação:

$$2d \sin \theta = m \lambda . \quad (1)$$

Essa relação é conhecida como lei de Bragg, relacionando o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interplanar (d) com o ângulo de espalhamento (2θ) dos máximos de difração. O número m , é um número inteiro que especifica a ordem do máximo de difração [67].

3.3.1 Configurações Experimentais

Neste trabalho foram usadas diferentes configurações experimentais para medidas de DRX, *in situ* e *ex situ*, de amostras processadas em altas pressões. As principais características dessas montagens são descritas a seguir.

3.3.1.1 Ex Situ

Entende-se por análises *ex situ*, de forma geral, aquelas medidas realizadas *a posteriori* a alguma reação ou evento de interesse; neste caso particular, refere-se às análises feitas após a recuperação das amostras dos processamentos em alta pressão em câmaras de grande volume, usando um difratômetro convencional de raios X, ou luz síncrotron.

3.3.1.1.1 Medidas em Difratômetro Convencional

Entre os diferentes instrumentos que podem ser usados para análises DRX, se destaca aqui o difratômetro, que é um aparelho usado para determinar o ângulo no qual ocorrem os máximos de difração em amostras policristalinas (por hipótese, constituídas de muitas partículas finas e orientadas de maneira aleatória entre si) [67].

O esquema do difratômetro de geometria θ - 2θ está representado na Figura 3.4. O retângulo no ponto O é a amostra a ser analisada. Em T são gerados os feixes de raios X e em C temos um contador onde os raios difratados são detectados.

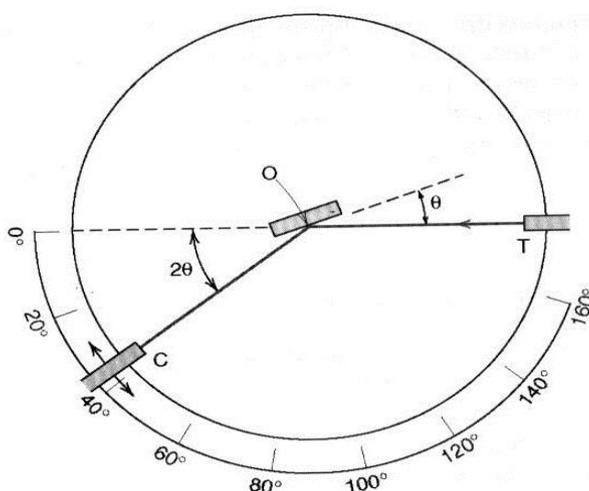


Figura 3.4 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X convencional (θ - 2θ) [81].

Neste modelo de equipamento, a amostra gira em torno do eixo O, já o contador está montado sobre uma plataforma, mas que também gira em torno desse eixo. Essa amostra e o contador estão acoplados de tal forma que quando a rotação da amostra é θ o contador rotaciona de igual forma, mas com um ângulo 2θ , assegurando assim que os ângulos de incidência e reflexão sejam mantidos iguais entre si.

A velocidade angular do contador é mantida constante para garantir um tempo fixo para cada ângulo medido. O gráfico é formado pela intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração 2θ . Surgirão picos de alta intensidade quando a condição de difração de Bragg for satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos [67, 81].

Foi usado no presente trabalho um difratômetro da marca Siemens, modelo D500, com tubo de Cu K_α e monocromador de grafite no feixe secundário. Para as medidas neste equipamento, as amostras processadas em alta pressão foram previamente pulverizadas.

3.3.1.1.2 Medidas Usando Luz Síncrotron

A disponibilidade de uma fonte intensa e altamente colimada de radiação síncrotron no Brasil é oferecida pelo LNLS em Campinas, no estado de São Paulo. Neste trabalho, as análises por difração de raios X, todas *ex situ*, foram realizadas na linha XRD2 do referido laboratório, concedida por um total de 72 horas.

Sempre que uma carga elétrica é acelerada, esta emite radiação eletromagnética. Uma partícula que é acelerada de forma harmônica gera um campo elétrico senoidal em função do tempo, e este oscila de acordo com a frequência do seu movimento. Se a velocidade da partícula for inferior à da luz, essa emissão tem o seu valor máximo para ângulos perpendiculares à direção de aceleração. Por outro lado, nas proximidades da velocidade da luz ocorrem mudanças na emissão de radiação, com implicações sobre as frequências emitidas. Alterações mais energéticas ocorrem a velocidades relativísticas no movimento circular, em que o espectro de emissão de radiação torna-se quase-contínuo, apresentando, assim, uma infinidade de harmônicos da frequência fundamental de oscilação. Esta radiação é conhecida como luz síncrotron [81,82].

No LNLS, a luz síncrotron é produzida por aceleradores anelares, nos quais circula uma corrente pulsada de elétrons de alta energia, com velocidade próxima à velocidade da luz. A radiação síncrotron é produzida pelo movimento circular destes elétrons em velocidades relativísticas nas tangentes às curvaturas de sua trajetória. O processo de produção é iniciado por um canhão de elétrons de um acelerador linear. Os aceleradores lineares são aceleradores de

partículas carregadas, como elétrons, prótons ou íons pesados. As partículas carregadas entram em um tubo onde existem campos elétricos alternados. Estas partículas são aceleradas primeiramente por um campo elétrico e entram em um tubo de corrente ou *drift tube*, onde são protegidas do campo elétrico e o atravessam com velocidade constante até a próxima abertura. Neste ponto, as partículas são novamente aceleradas e, a cada abertura entre os tubos *drift*, as partículas recebem incrementos em sua energia. Esse processo é capaz de acelerar as partículas carregadas com energias muito elevadas.

O feixe de elétrons gerado pelo acelerador linear é injetado em um anel de armazenamento, onde há três dispositivos básicos: os dipolos magnéticos, formados por ímãs dipolares que produzem um campo magnético homogêneo no sentido vertical que são responsáveis pela deflexão do feixe e consequente produção de luz síncrotron; os quadripolos, ou sextupolos, que estão situados nos trechos retos do anel e servem para focalizar os elétrons e reduzir as aberrações cromáticas; e a cavidade de radiofrequência que está situada em um ou mais dos trechos retos é responsável por acelerar os elétrons injetados a baixa energia até a energia final e, também, por fornecer aos elétrons, em cada ciclo, a energia perdida em cada volta devido à radiação produzida nas partes curvas de suas trajetórias para aumentar o tempo de vida do feixe [82,83].

A utilização de luz síncrotron pressupõe o uso de monocromadores de modo a selecionar a região desejada do espectro eletromagnético, selecionando, assim, radiações de diferentes comprimentos de ondas. Os feixes de raios X, que podem ser obtidos em uma máquina de luz síncrotron, são fortemente intensos, colimados e dotados de um elevado grau de coerência longitudinal. Além disso, com a utilização de cristais monocromadores, é possível obter feixes praticamente monocromáticos, com energia selecionável dentro de um amplo espectro de valores. O feixe é, por sua natureza, laminar com altura de alguns milímetros e com largura de algumas dezenas de centímetros no plano do anel. As características geométricas do feixe podem também ser modificadas mediante o uso de cristais assimétricos ou de outras óticas, de modo a adaptar-se a exigências específicas [83].

A foto da Figura 3.5 retrata o instrumento disponível na linha XRD2 do LNLS, feita durante uma das medições realizadas na amostra de $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Para medidas em amostras em pó, o porta-amostra é um suporte que permite a deposição do material de forma a se determinar uma superfície plana e, por sua vez, esta espécie de *stub* é posicionado no centro do círculo de parafocalização do sistema, que permite que se faça ajustes finos para a devida orientação entre o feixe incidente e a amostra. O *stub* é o elemento central da imagem, e gira de θ em torno do eixo do goniômetro durante a medida. À sua esquerda está a saída do feixe de luz, que se mantém

estático; e à direita estão o filtro monocromador e o detector, que giram em parafocalização com o porta-amostra, ou seja, giram de 2θ em torno do eixo do goniômetro.



Figura 3.5 – Montagem para as medidas de raios X na linha XRD2, LNLS.

3.3.1.2 *In situ*

Ao contrário dos métodos de análises *ex situ*, as análises *in situ* são aquelas conduzidas durante o ocorrer de um evento de interesse. O que, para este trabalho, significa dizer que são medidas de difração de raios X por dispersão angular, com o feixe de excitação transpassando o material a ser analisado no interior da DAC, enquanto este está sob pressão.

3.3.1.2.1 Princípios Gerais de Difractometria de Raios X Sob Condições Extremas

Em processamentos de alta pressão, a obtenção de informações cristalográficas de boa qualidade a partir de amostras constituídas de alguns poucos microgramas de massa (quantidade de material equivalente ao volume interno de um orifício de dimensões aproximadas de 200 μm de diâmetro por 70~80 μm de espessura, volume útil típico em uma DAC, sendo as gaxetas usadas feitas de Tungstênio), constitui um notável desafio experimental. Uma das técnicas de difração empregadas nestes casos, e neste trabalho em particular, é a difração de raios X por dispersão angular (Figura 3.6). Embora existam, também, outras técnicas analíticas alternativas para medidas *in situ* numa DAC, tais como a difração de raios X por dispersão em energia, a espectroscopia Raman, ou infravermelho, entre outras.

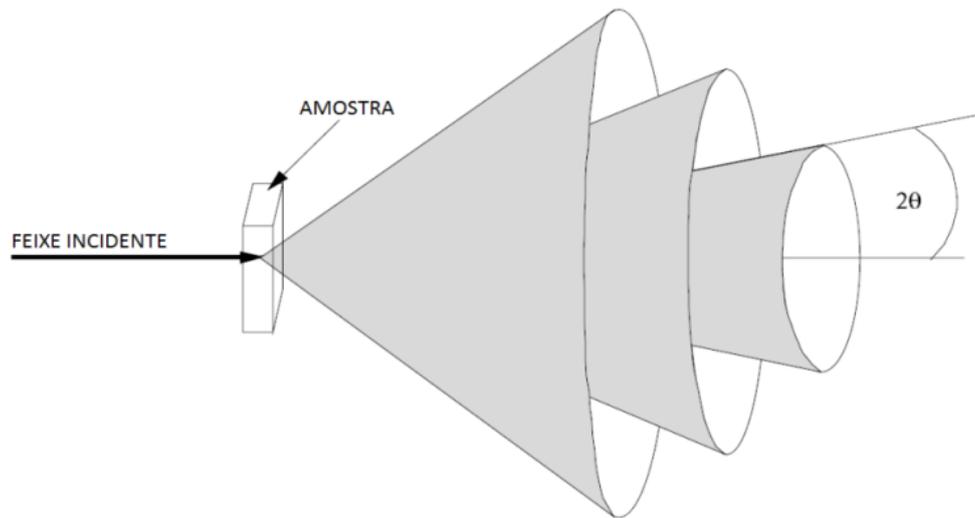


Figura 3.6 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X por dispersão angular.

A realização de medidas analíticas numa geometria por transmissão, de qualquer natureza, durante um experimento de aplicação de pressões elevadas está associada a uma característica intrínseca do sistema de geração de alta pressão, mais precisamente, se vale do fato da própria bigorna servir como janela óptica. Porém, devido a isso, há limitações no uso destas técnicas. Como um exemplo de perda, está a restrita abertura angular, de aproximadamente 30° , a que se tem acesso e, conseqüentemente, ao reduzido intervalo angular de medida; outro exemplo é a atenuação inferida à intensidade do feixe ao atravessar as bigornas da câmara, de uma espessura bem maior que a espessura da amostra, além de contribuição com artefatos referentes aos máximos de difração de planos cristalinos dos monocristais de diamante, quando coincidentemente orientados a também incidir no detector, gerando *spots*, superpostos aos anéis de difração da amostra policristalina.

Para otimização destes instrumentos, algumas estratégias podem ser aplicadas, tais como produzir um feixe de excitação de maior intensidade, maximamente colimado e, também, utilizar uma geometria de câmara que favoreça a passagem de radiação. Além disso, outra possibilidade de otimização de um sistema como este é usar uma fonte de raios X cujo comprimento de onda seja pequeno; isso diminuiria os ângulos de difração e se obteria ganhos na abrangência de ângulos medidos, embora exista um compromisso entre aumento de *range* amostral e resolução.

A forma de registro dos dados gerados por estas diferentes técnicas analíticas pode variar de acordo com particularidades da técnica em questão ou da finalidade de seu uso; por exemplo, um CCD, ou mesmo um filme fotográfico.

3.3.1.2.2 Medidas Por Dispersão Angular Usando DAC

Como citado anteriormente, a técnica de análise *in situ* empregada neste trabalho foi a difração de raios X por dispersão angular. Para este fim, os aparatos usados foram um difratômetro laboratorial (Shimatzu, XRD-6000) adaptado à geometria de transmissão, com tubo de filamento de Mo ($K_{\alpha 1}=0,709300 \text{ \AA}$; $K_{\alpha 2}=0,713590 \text{ \AA}$; $K_{\beta}=0,632288 \text{ \AA}$), um detector fotográfico do tipo *imaging plate*. Um *scanner* é utilizado para a digitalização da imagem de difração impressa no *imaging plate*.

A escolha do Molibdênio como elemento da fonte de radiação, é devido ao fato de possuir um pequeno comprimento de onda característico, um dos menores dentre os tubos de raios X convencionalmente vendidos. O tubo foi posicionado de forma a se obter uma fonte ponto. Essas características são mais adequadas às condições de absorção da radiação e do estreitamento da abertura angular da janela óptica da câmara de bigornas de diamante, permitindo assim medidas de difração em menores tempos e que podem atingir uma maior faixa de distâncias interplanares para um dado valor máximo de 2θ . A perda de definição causada pelo acúmulo espacial dos cones de difração, inerente também ao pequeno comprimento de onda do K_{α} do Mo, foi compensado com o devido afastamento do anteparo de aquisição em relação ao centro espalhador da radiação (amostra), estando precisamente a 149,51 mm distantes um do outro (este é um dos dados importantes para a conversão da imagem de difração lida pelo *scanner* em um padrão usual de Intensidade Vs. 2θ).

Muitas adaptações foram necessárias para tornar um difratômetro de raios X convencional θ - 2θ num difratômetro por dispersão angular, estas feitas em uma parceria entre os técnicos da oficina mecânica do IF e professores e alunos do LAPMA. De fato, o tradicional goniômetro foi substituído por uma torre (Figura 3.7), destinada a ser o suporte para o conjunto câmara de alta pressão e *imaging plate*, com graus de liberdade que permitem ajustes finos de translações e rotações para a otimização da centragem do feixe e da ortogonalidade deste com o anteparo de aquisição.



Figura 3.7 – Difratorômetro de raios X por dispersão angular adaptado, equipamento utilizado para as medidas *in situ*, LAPMA.

De igual maneira, tomou-se o cuidado de tornar o formato do feixe de excitação emitido pelo tubo de raios X desse difratômetro adequado às necessidades particulares exigidas em tais medidas. A posição do tubo foi redirecionada de forma a se obter uma fonte pontual, a fonte tipicamente linear de radiação fica orientada de topo para a janela de Berílio, sendo o feixe de radiação colimado em sua saída através de um capilar de vidro com, aproximadamente, 100 mm de comprimento e 0,200 mm de diâmetro interno, cuja extensão máxima chega ao interior do suporte mecânico da bigorna móvel da DAC.

Tipicamente, a potência elétrica de operação nessas medidas é de 1500 W (50 KV por 30 mA). Com esta configuração e desprezando as pequenas diferenças geométricas da configuração mecânica particular de cada experimento, como, por exemplo, diferenças no grau de centragem do furo e na espessura da gaxeta, o tempo mínimo de integração necessário para uma boa relação sinal/ruído da imagem da difração é de 24h, sendo necessário estendê-lo em 2 ou 3 vezes dependendo dos fatores de espalhamento e coeficiente de absorção do material analisado. Uma estimativa do tempo adequado de aquisição é feita ao disparar de cada nova medida; isso se dá por meio da contagem do feixe direto que atravessa a DAC, obtida, antes de se posicionar o cassete que contém o material fotossensível, através de um contador proporcional, fixo no equipamento. Eventualmente, registros abaixo de 100.000 contagens por segundo neste teste levam a prorrogação do tempo de integração, tão maior quando menor o registro no teste de contagens inicial.

O registro, e posterior leitura, do padrão de difração na *imaging plate* é consequência de um fenômeno conhecido como luminescência fotoexcitada. No momento em que um fóton de raio-X atinge a placa de detecção, que é recoberta por BaFBr:Eu²⁺, um material

fotoluminescente, o Európio é oxidado e muda da valência 2+ para 3+. Nesse processo, elétrons são aprisionados em estados localizados nas vacâncias dos sítios ocupados pelo Bromo em uma quantidade proporcional à dose de radiação a qual aquela região foi exposta. Quando for induzida a transição desses elétrons para o estado desexcitado, será gerada luminescência com intensidade proporcional à quantidade de elétrons acumulada e, conseqüentemente, proporcional à exposição a que a região foi submetida. A indução da luminescência e, portanto, a leitura do padrão de difração registrado na placa de imagem, é feita através da excitação por um feixe de LASER de HeNe (632,8 nm), que induz a emissão de uma radiação na faixa do azul, que é detectada por um tubo fotomultiplicador. Como consequência desse processo de leitura da placa é gerado um arquivo com a imagem digitalizada do padrão de difração produzido durante o período de exposição da placa. Depois de feita essa digitalização da imagem, a placa é exposta à radiação ultra violeta e restaurada às condições iniciais, pronta para uma nova exposição.

Para que as informações gravadas do *imaging plate* possam ser interpretadas de forma quantitativa, além de uma imagem fotográfica, a imagem lida é, então, convertida pelo *software Fit2D* [85] para um padrão de difração convencional, que atribui uma contagem média a cada incremento de ângulo 2θ , onde as diferenças de contagens correspondem às variações de tonalidade da imagem gerada pela difração e o incremento de ângulo 2θ ao incremento do raio de círculos concêntricos a partir da marca definida pelo feixe direto, parametrizados por relações geométricas, que levam em consideração a distância da amostra ao cassete, a ortogonalidade de incidência e o comprimento de onda da radiação. Como existem aberrações elípticas nos anéis de difração, devido a não perfeita ortogonalidade do feixe ao plano da *imaging plate* e, ainda, imprecisão na determinação da distância entre o centro espalhador e o filme fotográfico, o *Fit2D* também precisa ser calibrado para a certificação dos resultados por ele gerados. Todos estes procedimentos de ajustes e configurações do *software* às condições reais do equipamento em particular foram feitos a partir de medidas de padrões de difração de materiais conhecidos. No caso, o material usado foi alumina (Al_2O_3), com 99,99% de pureza (Pro Analyti), sendo o padrão usado para a calibração de medidas com a DAC exibido como um resultado deste projeto na Figura 4.1 e para medidas fora da câmara, de menor interesse neste estudo, no Apêndice D.

3.3.2 Metodologia de Análises de Dados

Existem muitos métodos matemáticos ou computacionais como forma de se obter informações estruturais quantitativas mais precisas a partir de dados experimentais obtidas por DRX. Neste trabalho, no que se refere à análise dos resultados das medidas de DRX feitas nas

amostras. Os seguintes métodos foram de particular interesse e são, aqui, sucintamente descritos:

- i. Análise do alargamento dos picos de DRX para avaliação do tamanho de cristalito e microdeformação de rede;
- ii. Determinação da variação do volume da célula unitária para obtenção da equação de estado de uma fase cristalina;
- iii. Análise estrutural de fases amorfas explorando condições de espalhamento anômalo de raios X.

3.3.2.1 Análise do Alargamento dos Picos dos Padrões de DRX

Os alargamentos dos picos num padrão de DRX podem ser devidos a contribuições de diferentes naturezas. Pode haver alargamentos introduzidos pelo instrumento e condições de medida e, também, por circunstâncias intrínsecas do material analisado (conhecido como alargamento de linha pura).

Uma forma de se aferir o alargamento instrumental de um dado difratômetro é através da medida, nas configurações instrumentais usuais, de materiais padrões. Neste trabalho, foi usado pó de hexaboreto de Lantânio (LaB_6), certificado pelo NIST-*National Institute of Standards and Technology* (*Standard Reference Material 660*). O padrão de difração deste material está no Apêndice E.

Quanto aos alargamentos introduzidos por características particulares da amostra, ou largura de linha pura, as contribuições se devem principalmente a dois fatores: o tamanho de cristalito e microdeformações de rede. A contribuição para o alargamento por tamanho de cristalito é dada pela conhecida expressão de Scherrer:

$$\Delta 2\theta_{TC} = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}. \quad (2)$$

onde $\Delta 2\theta_{TC}$ é o alargamento do pico devido ao tamanho de cristalito, K é uma constante, cujo valor depende do formato da partícula, da simetria do cristal e da família de planos considerada, λ é o comprimento de onda da radiação espalhada e L o tamanho médio de cristalito na direção perpendicular à família de planos considerada.

A maneira mais simples e usual de avaliar a contribuição $\Delta 2\theta_{DR}$ para o alargamento de um pico de difração pela microdeformação ($2\varepsilon = \Delta d/d$), na direção perpendicular à família de planos associada a esse pico, é definida, a partir da diferenciação da Lei de Bragg, como:

$$\Delta 2\theta_{DR} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (3)$$

Essas duas expressões podem ser convenientemente expressas em termos do vetor de espalhamento (s) [61],

$$s = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \quad (4)$$

Tal que:

$$\Delta s_{TC} = \frac{K}{L} \quad (5)$$

$$\Delta s_{DR} = (2\varepsilon)s \quad (6)$$

Como se tinha por objetivo, apenas identificar a possível origem de alargamento dos picos, sem uma preocupação maior com a determinação quantitativa precisa de valores de microdeformação ou de tamanho de cristalito, duas hipóteses simplificadoras foram utilizadas na análise das contribuições relativas para o alargamento dos picos de difração:

i- Todas as possíveis contribuições para o alargamento foram consideradas introduzir um perfil Lorentziano para os picos, pois assim, o alargamento total é a soma simples das diversas contribuições, ou seja, as larguras de linha pura podem ser obtidas subtraindo diretamente do valor do alargamento total o obtido com o LaB₆.

ii- O material foi considerado isotrópico com cristais equiaxiados. Assim, os alargamentos associados a diferentes famílias de planos cristalográficas podem ser analisados conjuntamente.

Se essas hipóteses forem adequadas, as contribuições para a dependência com s do alargamento de linha pura, devidas ao tamanho de cristalito pequeno e/ou à microdeformação de rede, devem ter os comportamentos apresentados na Figura 3.8.

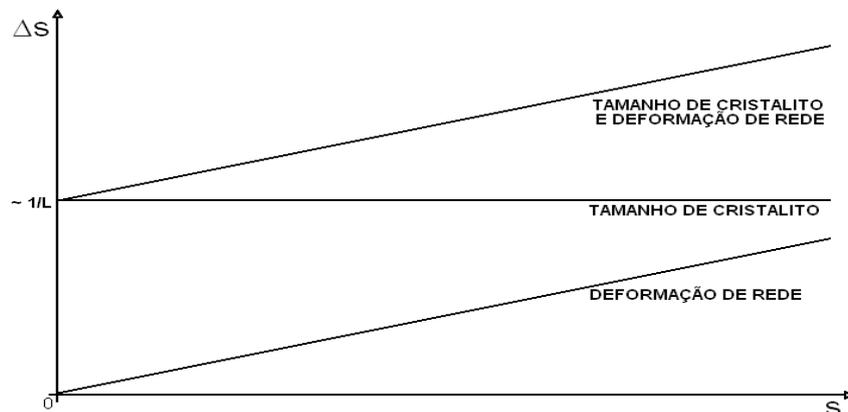


Figura 3.8 – Dependência ilustrativa de alargamento de picos de DRX.

Os valores de largura de picos, neste trabalho, foram estimados a partir de refinamentos Rietveld [60], para explorar a capacidade de ajuste individual de picos Lorentzianos atribuídos às radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Na análise foi considerado apenas o alargamento dos picos associados à $K_{\alpha 1}$.

O método adotado neste trabalho para a determinação do tamanho de cristalito e do grau de microdeformação de rede, através da análise de alargamento dos picos dos padrões de DRX, é

um método simplificado e aproximado de se obter estas grandezas físicas. Os valores obtidos com essa técnica não devem ser considerados valores absolutos; mas apenas parâmetros que permitem estabelecer correlações entre os sistemas estudados e os efeitos do processamento.

3.3.2.2 Determinação do Módulo de Compressibilidade ("Bulk Modulus")

Devido ao encurtamento das distâncias interatômicas, a compressão da matéria leva a um aumento de densidade, tendo, como consequência, a alteração das interações entre os elementos que a constituem. Com isso, podem ocorrer modificações nos estados eletrônicos, nas ligações químicas e no nível de empacotamento dos compostos, entre outras; podendo proporcionar alterações de propriedades e características físicas distintas daquelas em condições ambientes [85,86].

Com vista nisso, grandes esforços experimentais e de modelagens computacionais vêm sendo feitos para determinar corretamente pressões de transição de fase e equações de estado, visando discriminar teorias de cálculo ou fornecer uma boa parametrização para modelos semi-empíricos. Para tornar possível a previsão das pressões de transições de fase, a estrutura das fases envolvidas tem que ser conhecida. Além disso, como a metaestabilidade de fases é um evento comum, o estudo da transição reversa é necessário para delimitar, no caso de histereses, o intervalo de pressão onde esta transição acontece [85,86].

Termodinamicamente, o que ocorre em um material quando submetido à pressão isostática, mantendo constante o número de moles e a temperatura, pode ser bem estimado pela energia livre de Gibbs. A variação de energia de Gibbs é escrita como:

$$dG = VdP - SdT \quad (7)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (8)$$

Em processos isotérmicos, sendo o volume uma quantidade necessariamente positiva, a energia livre deve aumentar com o aumento da pressão. Como, em condições de equilíbrio estável, o volume diminui com a pressão:

$$\frac{\partial V}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (9)$$

segue que a derivada segunda de G , em relação a P , também é negativa.

O módulo de compressibilidade ("bulk modulus"), definido como o inverso da compressibilidade, é dado por:

$$B = -\left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}\right)^{-1} \quad (10)$$

Assim, se respeitadas estas condições, a variação de G para um dado material deve ser crescente e suave até um determinado valor.

G. Mie e **E. Grüneisen** [87], foram os pioneiros no tratamento da física envolvida em uma equação de estado, a qual fornece a dependência funcional das variáveis termodinâmicas que caracterizam um estado específico de um dado sólido. Mais recentemente, devido ao rápido avanço computacional e técnicas experimentais de altas pressões mais acuradas, o interesse pelas equações de estado foi renovado. E estas são amplamente usadas em Geofísica, Engenharia e Física da Matéria Condensada, entre outras áreas de pesquisa científica. Um progresso significativo pode ser encontrado na literatura, sobretudo nos últimos anos, no que diz respeito à descrição de propriedades da matéria condensada em termos de uma relação universal, envolvendo um pequeno número de parâmetros. Especialmente, desde que **J. H. Rose et al.** [89] propuseram que existe uma equação universal de estado válida para todos os tipos de sólidos, uma quantidade considerável de equações foram propostas.

Para determinação do módulo *bulk* neste trabalho foi utilizada a equação de estado de Birch-Murnaghan. Esta equação decorre da teoria de Murnaghan de deformações não infinitesimais da energia de deformação de um sólido, à temperatura constante [89], conhecida como tensões Eulerianas. Birch a obteve expandindo a energia U em série de Taylor, utilizando como parâmetro da expansão a deformação linear E , definida como:

$$E \equiv -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (11)$$

Expandindo até a terceira ordem e considerando que $U(E=0)=0$ e, usando que,

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (12)$$

a equação de Birch-Murnaghan toma a seguinte forma, sendo $X=-2E$:

$$P = \frac{3}{2} B_0 X^5 (X^2 - 1) \left[1 + \frac{3}{4} (B' - 4)(X^2 - 1) \right] \quad (13)$$

onde B_0 e B_0' são, respectivamente, os valores do módulo de compressibilidade e da sua derivada, tomados a $P=0$ (na prática à pressão atmosférica). Para obter o módulo de *bulk* e sua derivada, esta equação deve ser ajustada a dados experimentais expressos na forma de $(V/V_0)^{-2/3}$ versus P (GPa). Neste trabalho, isso foi feito considerando os volumes das células unitárias

calculados a partir dos valores dos parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld dos padrões de difração adquiridos a diferentes pressões.

3.3.2.3 Análise Estrutural de Fases Amorfas por Espalhamento Anômalo de Raios X

Uma das principais contribuições na compreensão do comportamento de materiais sujeitos a diferentes condições físicas quando analisada por difração de raios X, tanto para os materiais cristalinos como para os materiais não cristalinos, é a obtenção do fator de estrutura. Este fator é a função que relaciona características estruturais ao padrão de difração do material, levando em conta a análise de interferências das ondas espalhadas pelas distribuições eletrônicas dos átomos que formam a estrutura [85,86].

Análise por Espalhamento Anômalo de Raios X (AWAXS) pode ser usado para obter fatores de estrutura totais independentes, $S(K)$, a partir de uma única amostra, uma vez que permite a mudança dos termos de dispersão real, $f'(E)$, e imaginários, $f''(E)$, do fator de espalhamento atômico, $f(K,E)=f_0(K)+f'(K,E)+if''(K,E)$, dos elementos químicos constituintes. Isto tem sido explorado em estudos estruturais de materiais amorfos, que contêm n componentes diferentes para determinar os $n(n+1)/2$ coeficientes de estrutura parciais, $S_{ij}(K)$, a partir dos quais as funções de correlação parciais, $G_{ij}(r)$, que correspondem a todos os possíveis pares atômicos, podem ser obtidas através de uma transformação de Fourier.

Se, pelo menos, $n(n+1)/2$ fatores $S(K,E)$ independentes são derivados da intensidade do espalhamento elástico, $I_a(K,E)$, medido para diferentes energias de feixe de raios-X, os fatores $S_{ij}(K)$ podem, em princípio, ser determinados por um método de inversão de matriz, utilizando as seguintes equações

$$S(K) = \frac{I_a(K) - [\langle f^2(K) \rangle - \langle f(K) \rangle^2]}{\langle f(K) \rangle^2} \quad (14)$$

$$S(K) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n W_{ij}(K) S_{ij}(K) \quad (15)$$

$$W_{ij}(K) = W_{ji}(K) = \frac{c_i c_j f_i(K) f_j(K)}{\langle f(K) \rangle^2} \quad (16)$$

onde $|K|=4\pi(\sin\theta)/\lambda$ é o vector de onda transferido, $W_{ij}(K,E)$ são os pesos associados a cada dos fator de estrutura parcial, c_i é a concentração de átomos de tipo i , $\langle f^2(K) \rangle = \sum_i c_i f_i^2(K)$, e

$$\langle f(K) \rangle^2 = \left[\sum_i c_i f_i(K) \right]^2.$$

A dispersão anômala também pode ser utilizada para determinar o fator de estrutura diferencial, $DSF(K,E_m,E_n)$, considerando-se a diferença entre os padrões de dispersão medidos em duas energias de fótons incidentes, E_m e E_n , perto da borda de absorção de um átomo específico:

$$\begin{aligned} DSF_i(K,E_m,E_n) &= \frac{[I_a(K,E_m) - I_a(K,E_n)] - [LS(K,E_m) - LS(K,E_n)]}{\langle f(K,E_m) \rangle^2 - \langle f(K,E_n) \rangle^2} \\ &= \sum_j U_{ij}(K,E_m,E_n) S_{ij}(K) \end{aligned} \quad (17)$$

Onde é utilizado o termo de dispersão de Laue:

$$LS(K,E) = \langle f^2(K,E) \rangle - \langle f(K,E) \rangle^2 \quad (18)$$

e o peso diferencial:

$$U_{ij}(K,E_m,E_n) = \frac{c_i c_j [f_i(K,E_m) f_j(K,E_m) - f_i(K,E_n) f_j(K,E_n)]}{\langle f(K,E_m) \rangle^2 - \langle f(K,E_n) \rangle^2} \quad (19)$$

O fator $DSF(K,E_m,E_n)$ está relacionado com a contribuição do átomo para o qual o fator de dispersão varia consideravelmente, uma vez que as contribuições de todos os pares que não envolvem este átomo são anuladas. Os fatores de estrutura diferenciais podem ser combinados aos fatores de estrutura totais, para obter os fatores de estrutura parciais em fases amorfas de multicomponentes. Esta combinação reduz o número de condicionamento da matriz formada pelos pesos destes fatores, permitindo que valores mais estáveis do $S_{ij}(K)$ sejam obtidos.

No presente trabalho, uma abordagem diferente daquela convencionalmente usada, e descrita acima, foi utilizada para análise estrutural de fases amorfas a partir de medidas de espalhamento anômalo de raios X. Essa abordagem, proposta por **De Lima et al.** [89,90,91] para várias ligas de materiais amorfos binários e ternários, usa os fatores $S(K)$ e $DSF(K)$, obtidos a partir de medidas AWAXS, combinados com a técnica de simulação Monte Carlo Reverso (RMC) para determinar os fatores $S_{ij}(K)$ e $G_{ij}(r)$. O método consiste na geração de uma configuração atômica que corresponda ao melhor ajuste das funções $S(K,E)$ e $DSF(K,E_m,E_n)$ experimentais pelas respectivas funções simuladas.

A simulação começa a partir de uma distribuição aleatória inicial de átomos (com a mesma densidade e composição química da fase amorfa e sem distâncias intra-atômicas não

razoáveis, como ligações menores que a soma dos raios iônicos), colocada dentro de uma caixa com condições periódicas. O fatores $S^{RMC}(K)$ e $DSF^{RMC}(K, E_m, E_n)$ simulados são calculados usando as equações 15 e 17, tendo em conta os fatores de estrutura parciais obtidos por Transformada de Fourier das funções de correlação dos pares correspondentes:

$$G_{ij}^{RMC}(r) = \frac{N_{ij}^{RMC}(r)}{4\pi\rho_o(r)\Delta r} \quad (20)$$

onde $N_{ij}^{RMC}(r)$ é o número de átomos de tipo j , que encontram-se entre r e $r+\Delta r$ a partir de qualquer átomo do tipo i . A configuração é deixada evoluir, tendo em conta as distâncias interatômicas mínimas, a fim de produzir a configuração mais desordenada, a qual minimiza as seguintes funções:

$$\Psi^2(E) = \frac{1}{\delta} \sum_{k=1}^M [S^{RMC}(K_k, E) - S(K_k, E)]^2 \quad (21)$$

$$\Psi^2(E_M, E_n) = \frac{1}{\delta} \sum_{k=1}^M [DSF^{RMC}(K_k, E_M, E_n) - DSF(K_k, E_M, E_n)]^2 \quad (22)$$

No presente trabalho, esta abordagem foi usada para investigar a estrutura do composto quaternário amorfo recuperado depois de processamentos em alta pressão/alta temperatura de Fe[Co(CN)₆] cristalino, considerando-se como dados de entrada para a simulação de RMC: quatro fatores $S(K)$, obtidos em quatro energias diferentes em torno da borda de absorção de Co (7709 eV e 7659 eV) e do Fe (7111 eV e 7060 eV); e o fator Fe- $DSF(K)$, calculado a partir dos resultados com as duas energias em torno da borda a absorção de Fe. Uma descrição mais detalhada do uso do método de RMC para interpretação estrutural de resultados de DRX de fases amorfas pode ser encontrada na secção E.3 do Apêndice E.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos pela análise dos materiais precursores e dos produtos das diferentes condições de processamento estudadas, em alta pressão e temperatura, através do emprego das técnicas laboratoriais anunciadas. A partir destes resultados experimentais, são feitas as discussões sobre os possíveis efeitos das condições de processamento sobre cada composto amostrado. A apresentação é feita para os sistemas químicos estudados em separado, distinguindo, também, as formas que seus dados foram tratados. Como parte desses resultados, são apresentados os frutos do desenvolvimento instrumental realizado, com uma descrição do sistema para medidas por DRX *in situ* de amostras sob pressão e suas calibrações.

4.1 DESENVOLVIMENTO INSTRUMENTAL

Sendo este um trabalho caracterizadamente de física experimental, uma grande parte do investimento feito em sua realização foi no desenvolvimento e na consolidação de técnicas laboratoriais; o que envolveu a adaptação, instalação e calibração de equipamentos e, também, a sistematização de rotinas para seus usos. Dessa forma, o sucesso dessas práticas é um dos principais êxitos deste trabalho, que resulta, naturalmente, em um legado institucional, uma vez que o difratômetro de raios X por dispersão angular que foi construído é o único do país usado para análises *in situ* de amostras sob pressão em laboratório (medidas equivalentes podem ser realizadas em síncrotrons).

4.1.1 Difratômetro de Raios X Por Dispersão Angular

A modificação de um difratômetro convencional para um de geometria de transmissão, por dispersão angular, já vinha sendo feita antes do início deste trabalho, numa junção de esforços de outros alunos que participaram do LAPMA, e da equipe técnica do IF disponível para este fim. Porém, antes deste trabalho, medidas confiáveis e reproduzíveis não podiam ser feitas por motivos diversos, desde dificuldades intrínsecas da implementação instrumental, até falha de componentes do equipamento vendidos. Entretanto, depois da instalação de um novo tubo de raios X, o investimento necessário para sua implementação completa envolveu ajustes de

ordem geométrica e uma longa bateria de medidas de materiais padrões ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) para a sua calibração e certificação de confiabilidade e reprodutibilidade dos dados gerados.

Um exemplo dessas medidas em material padrão, neste caso, alumina, usadas para calibração do difratômetro é exibido na imagem da Figura 4.1.

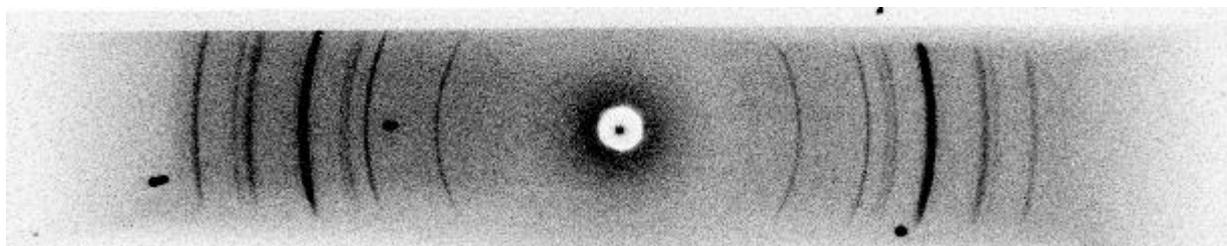


Figura 4.1 – Imagem típica da difração de raios X por dispersão angular de Al_2O_3 *in situ*, à pressão ambiente e num meio de transmissão de óleo de silicone. Exposição realizada por 24h, usando tubo de Mo e operando com 50 KV e 30 mA.

A calibração deste sistema se deu a partir da integração desta imagem (Figura 4.2) com uso do *Fit2D*, depois da eliminação das contribuições dos *spots* dos monocristais de diamante, identificados pelas marcas pontuais e intensas. Neste procedimento, foi considerado um valor de partida aproximado para a distância amostra-placa, estimado com o uso de um paquímetro. É importante chamar a atenção que, nesse difratograma produzido pela integração da imagem, existem contribuições de baixa intensidade associadas à radiação K_β do tubo de Mo, que não é eliminada totalmente pela filtragem com uma lâmina de Zr.

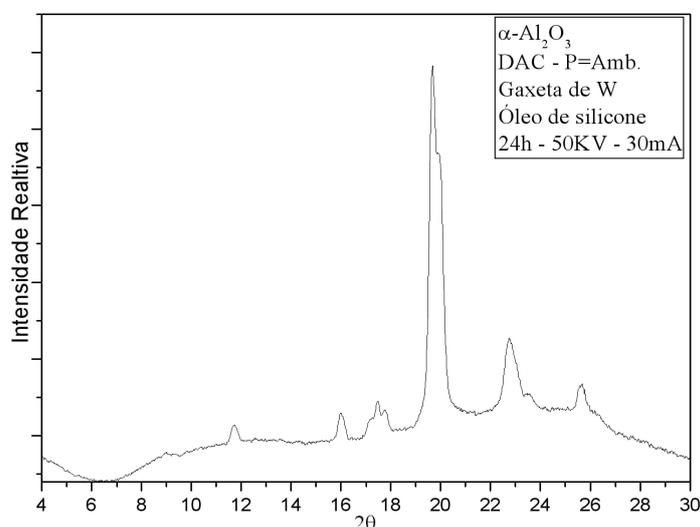


Figura 4.2 – Padrão de difração em função de 2θ obtido pela integração da imagem de difração produzida por uma amostra padrão de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, coletada no *imaging plate*.

Uma vez convertido o registro gráfico para um formato de dados convencional, tipicamente um arquivo “.DAT”, que correlaciona uma coluna de contagens às respectivas posições 2θ , foram determinadas as posições dos picos correspondentes à alumina (pelo *software XRDA* [92]) que foram comparados com as posições esperadas para este material nas mesmas

condições de pressão levando em conta as distâncias interplanares conhecidas para a fase α - Al_2O_3 , segundo o ICSD. Por operações iterativas, o valor da distância amostra-placa foi ajustado como parâmetro de base para a integração no *Fit2D*, até que houvesse uma correspondência entre as posições dos picos esperadas e medidas dentro do erro aceitável, segundo os limites de resolução do *scanner*. A distância obtida foi de 149,51 mm. Essa correspondência entre as posições medidas e esperadas dos picos de difração da alumina, que determinou a calibração da distância a amostra e o anteparo fotossensível, é mostrada na Figura 4.3.

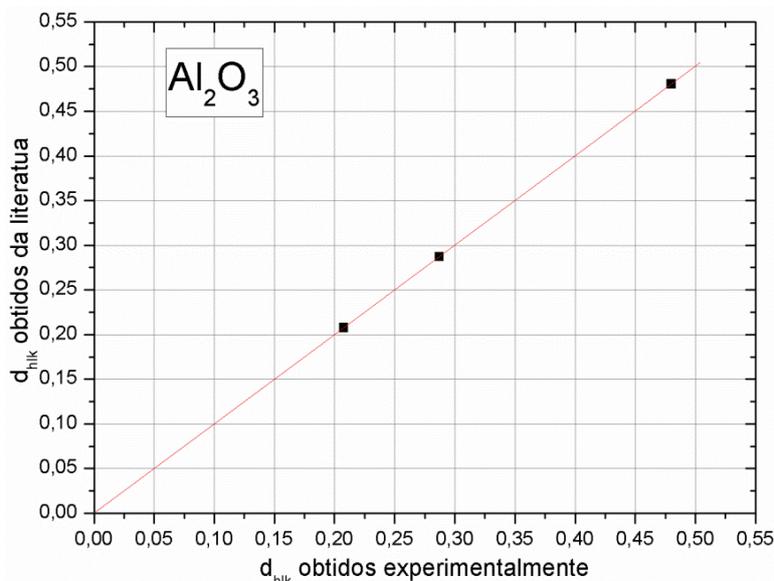


Figura 4.3 – d_{hkl} da Al_2O_3 obtidos da literatura versus d_{hkl} da Al_2O_3 obtidos da medidas experimentais com o difratômetro de raios X por dispersão angular adaptado pelo LAPMA.

Outras correções, como ajuste da posição do feixe direto e a sua ortogonalidade com a *imaging-plate* e a área útil da janela de integração, também são previstas como parâmetros imputáveis ao *Fit2D*, de forma a sistematizar o seu uso para outras integrações.

A não ortogonalidade, minimizada ao extremo dentro das possibilidades de ajuste mecânico do sistema montado, foi determinada pela medida e compensação de aberrações elípticas dos anéis de difração que, idealmente, devem ser circulares. Como esses *tilts* orientacionais da posição do cassete são intrínsecos do sistema, um grande esforço foi realizado para a sua aferição, de tal modo que todas as medidas feitas a partir disso sofrem estas correções automaticamente no ato de integração do padrão pelo *Fit2D*.

A precisa posição de incidência do feixe direto é fundamental para a correlação geométrica por onde se calculam os ângulos de difração e é estabelecida para cada medida individualmente, uma vez que variações na posição relativa entre o cassete e a DAC são inevitáveis e significantes para o nível de precisão desejado. Para a determinação deste valor, o *Fit2D* dispõe de algumas diferentes rotas numéricas, como calcular o ponto médio do diâmetro

de um anel de difração em particular, ou calcular o ponto central do decaimento em duas dimensões da intensidade do feixe direto. Estas rotinas foram testadas até a constatação da conveniência de se usar a estimativa pelo decaimento gaussiano em duas dimensões como a principal ferramenta para este ajuste. Para tal, foi feito um *beam stopper* que impedisse parcialmente a penetração do feixe direto mas que, ainda assim, possibilitasse a sua perfeita impressão no *imaging-plate*, como se pode notar no centro da Figura 4.1.

A região a ser considerada da imagem do padrão de difração depende de alguns parâmetros que podem variar a cada exposição do filme, como, por exemplo, a posição dos *spots* do diamante que variam com a pressão. Sendo assim, outro recurso oferecido pelo *Fit2D* e adotado como um dos passos canônicos neste trabalho é fazer uma máscara digital, de modo a tapar contribuições indesejadas. As regiões determinadas por esta máscara são desconsideradas na integração.

Além da calibração da geometria do difratômetro, esta metodologia de integração das imagens de difração permitiu a determinação do alargamento instrumental introduzidos nos picos dos difratogramas obtidos (Figura 4.4). Isso foi feito a partir da medida de um material padrão certificado, o LaB_6 , nas mesmas condições usadas para as medidas nas amostras. Na Figura 4.4, é mostrado o comportamento desse alargamento expresso em termos do vetor de espalhamento, s (ver secção 3.3.2.1).

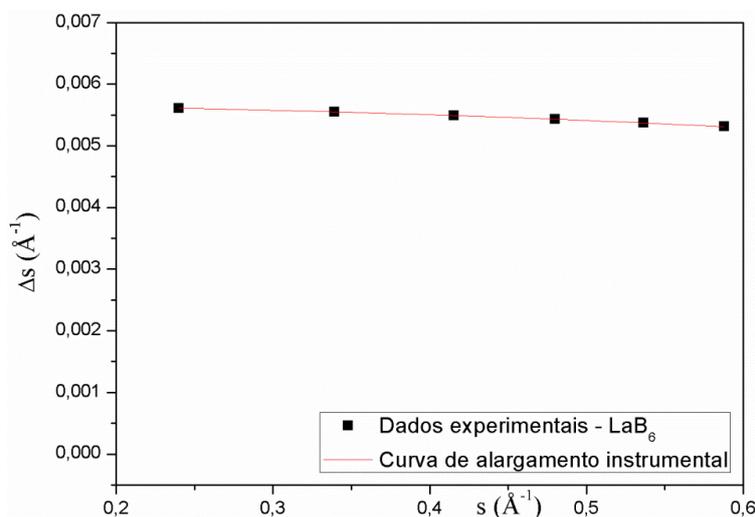


Figura 4.4 – Curva da variação do alargamento instrumental em função de do vetor de espalhamento (s).

Como um outro recurso disponível no sistema implementado, medidas em amostras fora da câmara de diamantes também podem ser realizadas usando a mesma configuração do difratômetro, que pode, então, ser usado como um micodifratômetro. Um exemplo dessa possibilidade de aplicação é apresentado no Apêndice D.

4.1.2 Micro Espectrômetro Raman

O LAPMA tem uma longa tradição em análises de micro-espectrometria Raman, porém, contemporaneamente ao início deste trabalho, a instalação de um novo equipamento se fez necessária e foi uma das primeiras tarefas a serem realizadas, cujo sucesso permitiu a propagação de muitas ações de investigação científica feitas pelo laboratório.

A instalação do novo espectrômetro Raman se deu a partir de configurações ópticas pré-estabelecidas. Desta forma, algumas adaptações precisaram ser feitas de modo a adequar o posicionamento e orientação do novo espectrômetro convenientemente às restrições impostas pelo sistema óptico já existente. Num primeiro momento, o alinhamento óptico e nivelamento do espectrômetro em relação ao microscópio foram feitos de forma grosseira, isso até se obter um sinal Raman a partir do qual seriam feitos reparos mais finos para sua otimização, priorizando os ajustes que ofereciam uma melhor relação sinal/ruído.

Uma vez encontrada a disposição geométrica de maior eficiência do sinal lido pelo espectrômetro, iniciou-se o processo de calibração do equipamento. A calibração foi feita com o uso de lâmpadas espectroscópicas de Neon e Argônio, seguindo rotinas orientadas pelos manuais. O que significa, basicamente, promover uma relação entre o comprimento de onda das raias espectroscópicas com os canais do sensor CCD em que estas incidem. Uma vez sabendo o comprimento de onda de cada uma das linhas da lâmpada de Neon, a calibração se deu ao atribuir um valor de comprimento de onda que corresponda a cada posição em *pixel* do detector. É apresentado na Figura 4.5 uma medida típica para este fim e detalhes das configurações internas do equipamento e de seu *software*, por registro, estão descritos no Apêndice C.

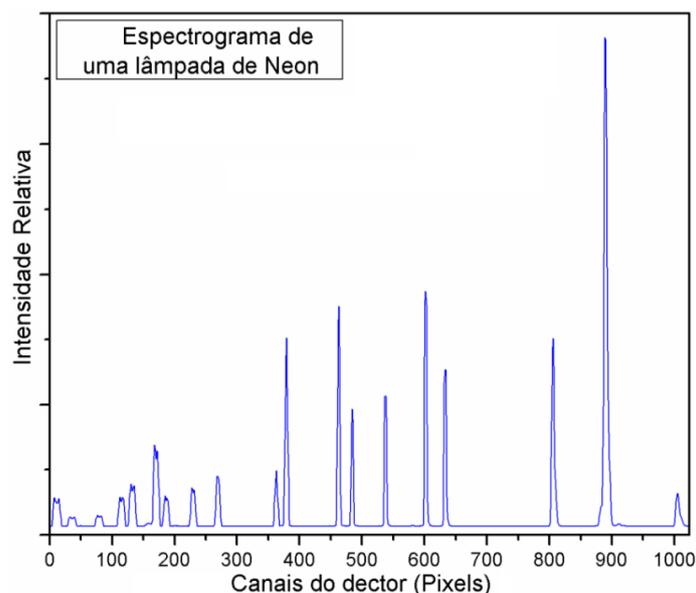


Figura 4.5 – Espectrograma de uma lâmpada de Neon usado como referência para a calibração do micro-espectrômetro Raman pertencente ao LAPMA.

4.2 GRANADAS

4.2.1 $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

4.2.1.1 Amostras de Partida

Os refinamentos Rietveld (*FullProf.98*) dos difratogramas da amostra de partida, obtida após tratamento térmico dos pós precursores como moídos, revelam a presença única da fase do tipo granada: EuIG - $\text{Eu}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$. Todos os picos de difração são devidamente ajustados e devido ao *background* plano e de baixa intensidade média, não há indícios da existência de fases amorfas. O refinamento é exibido na Figuras 4.6.

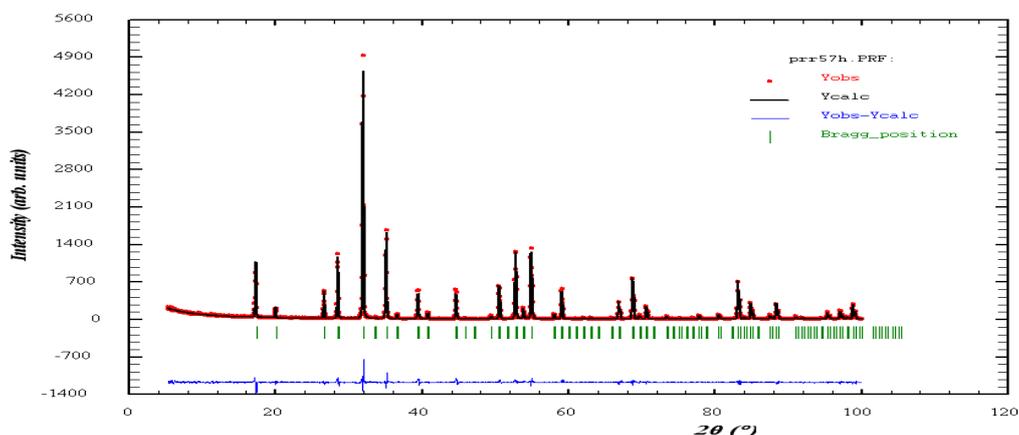


Figura 4.6 – Refinamento Rietveld da amostra de partida do sistema com Európio, considerando unicamente a fase $\text{Eu}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$. As barras indicam as posições dos máximos de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

Parâmetro de rede: $a = 12.501 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

4.2.1.2 Amostras Processadas em Alta Pressão

Para apresentar os resultados de uma forma mais resumida, alguns padrões representativos obtidos para a granada de Európio, obtidos *in situ* pela técnica de dispersão angular implementada no LAPMA, são apresentados na Figura 4.7.

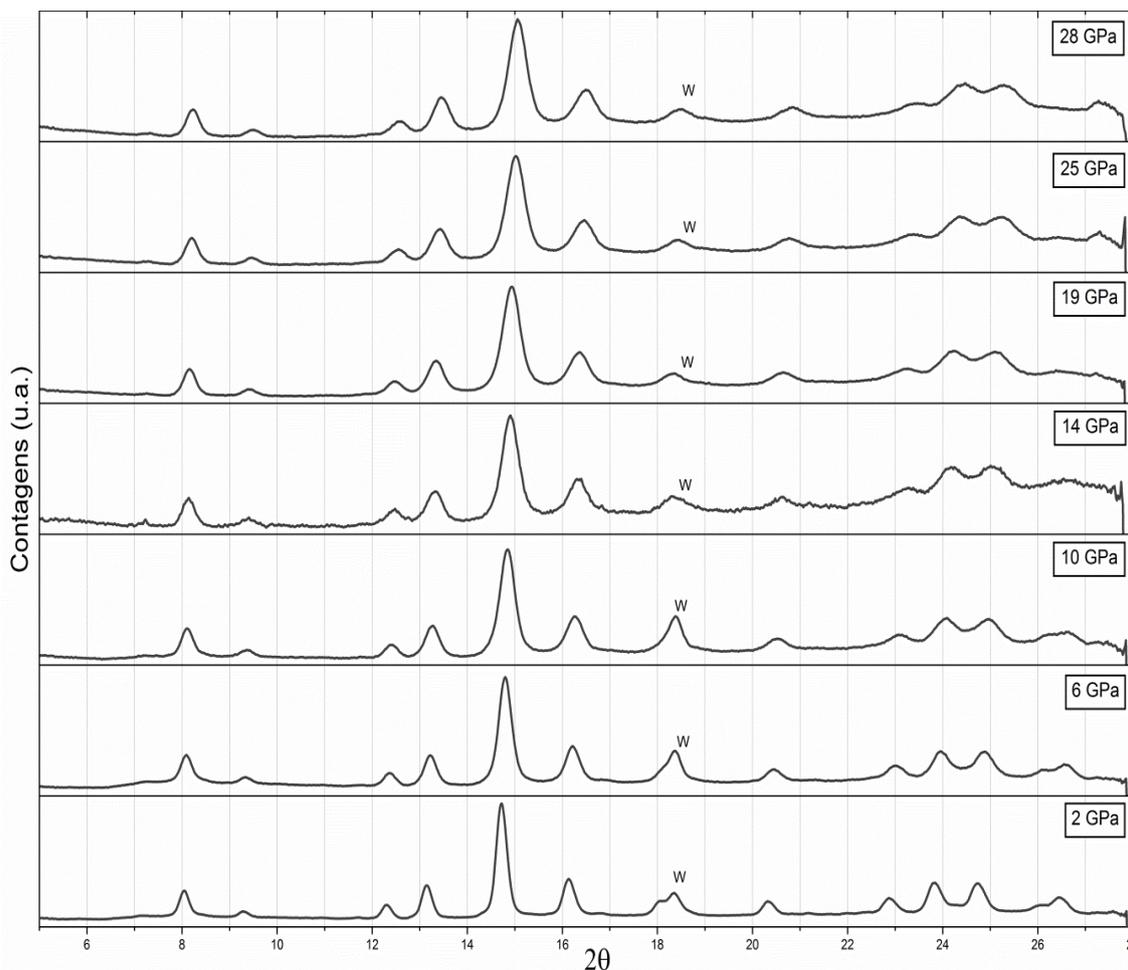


Figura 4.7 – Padrões de difração de raios X por dispersão angular da amostra de granada de Európio em diferentes condições de processamento e à temperatura ambiente.

Como fica evidente, segundo a comparação dos padrões obtidos nas diferentes condições de pressão, a fase granada se mantém estável até a máxima pressão atingida, não apresentando indícios de desordenamento da estrutura. O *background* ainda é *flat* na condição mais extrema e não há o desaparecimento nem dos menores picos de difração. Entretanto, os efeitos da pressão podem ser vistos pelo sistemático deslocamento da posição central dos máximos de difração para ângulos maiores, consequência da redução do parâmetro de rede pela compressão do material, e pelo crescente alargamento dos picos.

4.2.1.3 Análise do Alargamento de Picos de DRX

Devido a observações qualitativas de alargamentos sistemáticos dos picos dos padrões de difração da granada de Európio em função da pressão, uma análise mais criteriosa, descrita na seção 3.3.2.1, foi feita a fim de se compreender as suas origens e se isto estaria associado à desestabilização das fases granadas sob pressão. Os valores obtidos para o alargamento de linha

pura dos picos, correspondentes à fase granada de EuIG são apresentados na Figura 4.8. As curvas da Figura 4.8 correspondem às larguras de linha pura, em função do vetor espalhamento, apresentadas pela amostra em alguns patamares de pressão que representam o comportamento geral do material até a pressão máxima atingida, aproximadamente 28 GPa. Um experimento em especial foi feito adicionalmente a estas medidas, cujo valor máximo de pressão atingido foi de 17 GPa, apresentado também na Figura 4.8, demonstrando a perfeita reprodutibilidade das medidas. Após a medida em 17 GPa e temperatura ambiente, o material foi aquecido e mantido a 100°C por 24h, sendo novamente medido à temperatura ambiente. Os valores correspondentes de alargamentos dos picos também são mostrados na Figura 4.8, sendo identificados por 17 GPa/100°C.

Uma primeira avaliação das curvas obtidas mostra que o uso do método simplificado, descrito na seção 3.3.2.1 para se determinar o tamanho de cristalito e a deformação da rede, produziu resultados coerentes, pois são observadas variações praticamente lineares do alargamento dos picos de difração em função de s , para todo o conjunto de dados analisado. Apesar disso, deve ser ressaltado que, embora esse tipo de abordagem funcione adequadamente para análises comparativas da variação do tamanho de cristalitos e da deformação da rede, os valores obtidos não devem ser considerados exatos de forma absoluta.

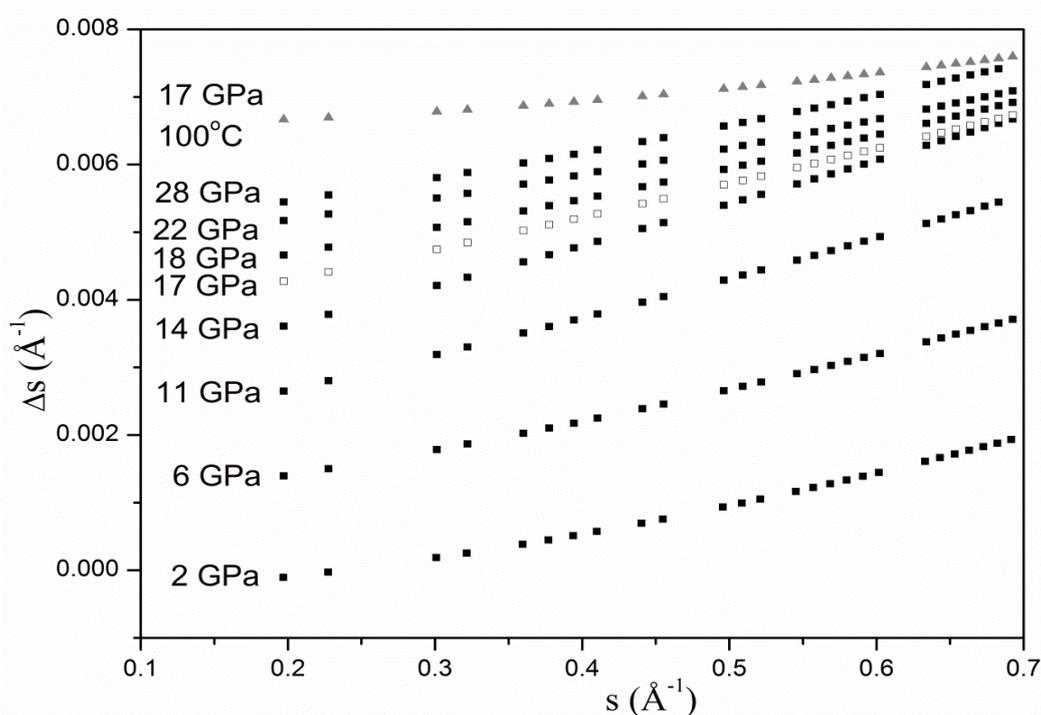


Figura 4.8 – Curvas da dependência dos alargamentos dos picos dos padrões de difração em função de s para a amostra de EuIG submetida a diferentes pressões, medidas *in situ*. Os valores correspondentes à amostra que foi previamente aquecida a 100°C são representados por triângulos.

Como discutido no método de tratamento de dados adotado, quando o alargamento dos picos é unicamente devido ao tamanho reduzido dos cristalitos, espera-se uma curva horizontal no diagrama Δs por s (o tamanho do cristalito está associado ao inverso do valor nominal de Δs para $s=0$). Quando o alargamento dos picos tem alguma contribuição de deformação da rede, a curva Δs por s apresenta uma dependência linear e positiva em s . Sendo assim, na Figura 4.8, nota-se que a amostra submetida a 2 GPa apresenta uma curva com inclinação importante, significando que a estrutura cristalina da granada foi consideravelmente deformada. Por outro lado, a curva para 2 GPa intercepta o eixo Δs muito próximo a origem, indicando que não há alargamento de pico significativo devido a cristalitos pequenos.

Para as amostras processadas a pressões superiores, a análise das curvas correspondentes na Figura 4.8 revela que não só ocorre um aumento sistemático da contribuição ao alargamento devido à redução do tamanho de cristalito, como, também, há um aumento significativo da deformação induzida na rede para pressões até ~14 GPa. Isso pode ser mais facilmente observada no gráfico da Figura 4.9, onde são apresentados os valores obtidos para o inverso do coeficiente linear e para o coeficiente angular de retas ajustadas a cada curva da Figura 4.8. Esses valores correspondem, respectivamente, ao tamanho médio de cristalito (L) e à soma das deformações máximas trativas e compressivas (2ε) da rede cristalina.

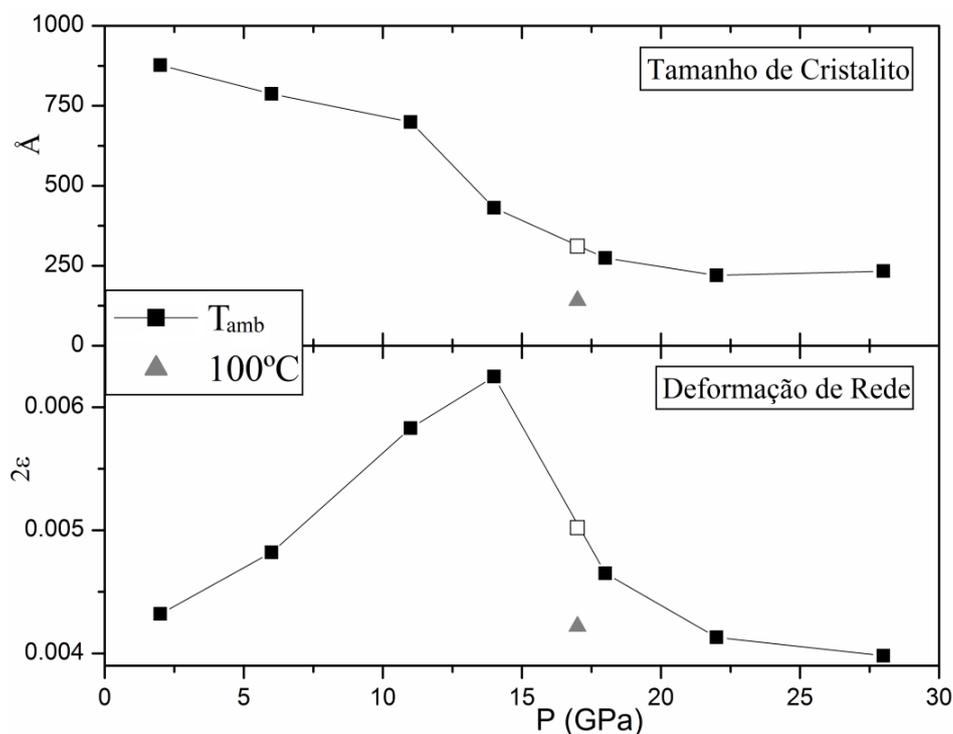


Figura 4.9 – Curvas da variação do tamanho de cristalito e da deformação acumulada na rede em função da pressão. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente. Os valores correspondentes à amostra que foi previamente aquecida a 100°C são representados por triângulos.

Embora haja indícios de diminuição de cristalinidade da estrutura granada com o aumento da pressão, claramente percebida pelo aumento da inclinação das curvas de alargamento a cada incremento de pressão, a desestruturação total ou a recristalização em outras fases óxidas mais simples não foi observada até pressões da ordem de 28 GPa. Em decorrência dessa progressiva deformação da estrutura de partida em função da pressão, acredita-se que com pressões mais altas seja possível observar algum fenômeno de transformação de fase induzida exclusivamente por pressão. No entanto, valores da magnitude de pressão necessária para isto não puderam ser gerados, sendo esta uma das intenções da continuidade deste trabalho.

De fato, para pressões maiores que 15 GPa é observada uma diminuição da deformação associada a uma diminuição mais acentuada do tamanho de cristalito. Isso também é observado nas medidas feitas a 17 GPa, antes e depois de aquecer a amostra a 100°C. Em ambas as situações, apesar da diminuição do nível de microdeformação, a diminuição do tamanho de cristalito implica em uma tendência de maior desordem química, pois se aumenta a parcela dos átomos do material que estão em um ambiente de superfície e não de *bulk*. Como o alívio provocado, quando a amostra foi aquecida *in situ*, foi no mesmo sentido daquele induzido pelo aumento da pressão, e como não há nenhuma evidência de alguma anomalia na curva de compressibilidade (como será mostrado na próxima seção, Figura 4.10), é pouco provável que esse comportamento seja consequência de alterações sofridas pelo meio transmissor de pressão utilizado. Dessa forma, foi concluído que a diminuição da microdeformação e do tamanho de cristalito observada a partir de 15 GPa é um fenômeno inerente ao material estudado.

4.2.1.4 Determinação do Bulk Modulus

Tendo em mãos as variações com a pressão do volume da célula unitária da fase granada e usando a abordagem descrita na seção 3.3.2.2, a equação de estado de Birch-Murnaghan foi ajustada aos valores experimentais e os valores do *Bulk Modulus* e de sua derivada à pressão ambiente foram obtidos (Figura 4.10).

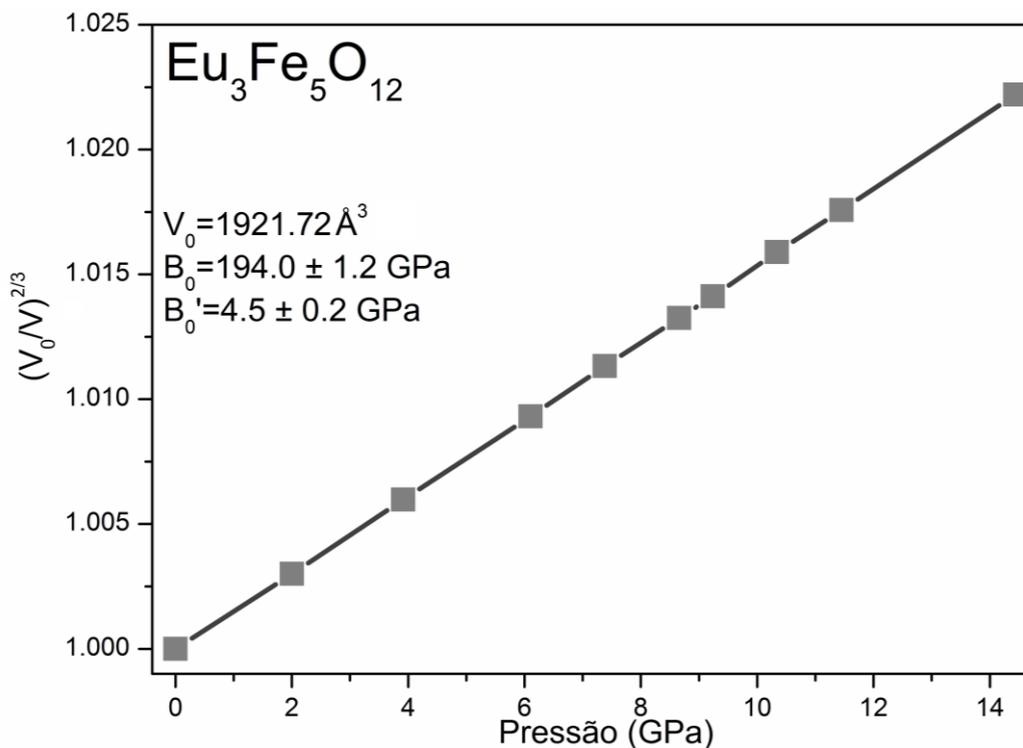


Figura 4.10 – Curvas da variação relativa do volume da célula unitária em condições ambiente em função da pressão, ajustadas pela equação de estado Birch–Murnaghan para determinação do *Bulk Modulus*.

Embora não se possa fazer uma comparação direta, por se tratarem de materiais com composição química distintas, o valor obtido para o *Bulk Modulus* da granada de Ferro-Európio, aproximadamente 194 GPa, está coerente com aqueles reportados para outras estruturas tipo granada encontrados na literatura, que estão entre 150 e 270 GPa, tipicamente [51,94,95].

4.2.2 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

4.2.2.1 Amostras de Partida

Os refinamentos Rietveld (*FullProf.98*) dos difratogramas da amostra de partida, obtida após tratamento térmico dos pós precursores como moídos, revelam a presença única da fase do tipo granada: GdIG - $\text{Gd}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$. Todos os picos de difração são devidamente ajustados e devido ao *background* plano e de baixa intensidade média, não há indícios da existência de fases amorfas. O refinamento é exibido na Figura 4.11.

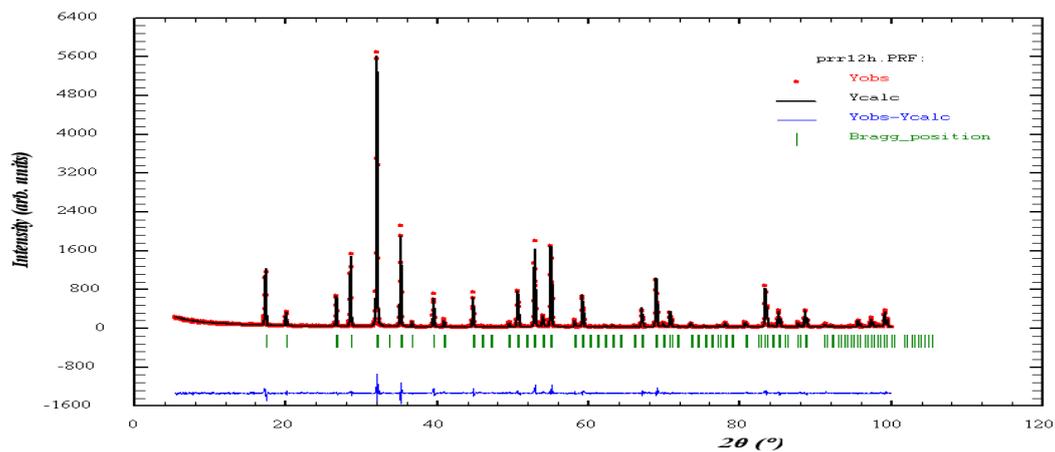


Figura 4.11 – Refinamento Rietveld da amostra de partida do sistema com Gadolínio, considerando unicamente a fase $Gd_3Fe_2(FeO_4)_3$. As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

Parâmetro de rede: $a = 12,474 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

4.2.2.2 Amostras Processadas em Alta Pressão

De uma forma resumida, na Figura 4.12 são apresentados apenas algumas medidas representativas para a granada de Gadolínio, obtidas *in situ* pela técnica de dispersão angular implementada no LAPMA.

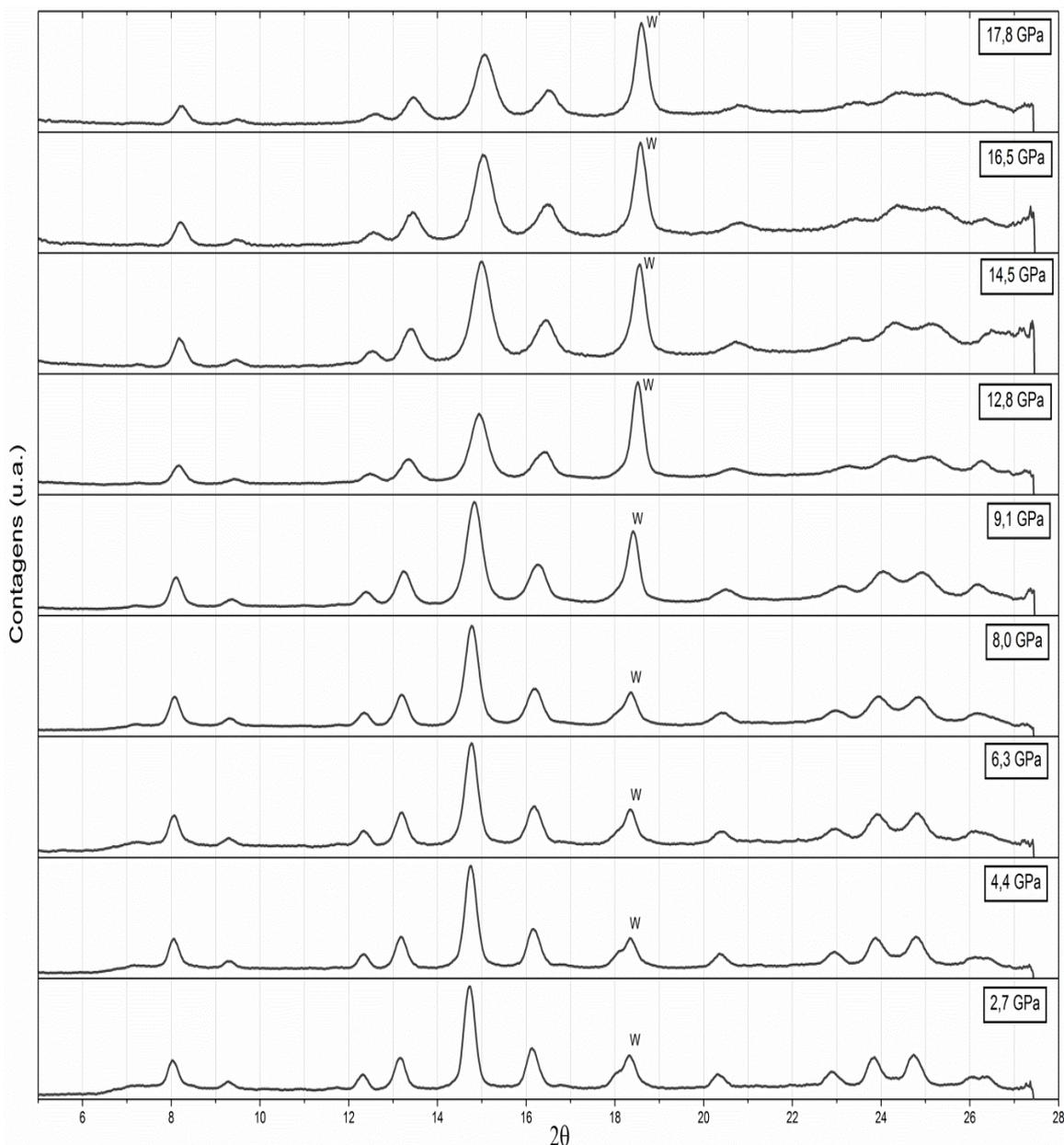


Figura 4.12 – Padrões de difração de raios X por dispersão angular da amostra de granada de Gadolínio em diferentes condições de processamento e à temperatura ambiente.

Assim como para a granada de Európio, fica evidente, segundo a comparação dos padrões obtidos nas diferentes condições de pressão, que a fase granada de Gadolínio se mantém estável até a máxima pressão atingida, não apresentando indícios de desordenamento da estrutura. O *background* ainda é *flat* na condição mais extrema e não há o desaparecimento nem dos menores picos de difração. Entretanto, os efeitos da pressão podem ser vistos pelo sistemático deslocamento da posição central dos máximos de difração para ângulos maiores, consequência da redução dos parâmetros de rede pela compressão do material, e pelo crescente alargamento dos picos.

4.2.2.3 Análise do Alargamento de Picos de DRX

Analogamente ao observado para a granada com Európio, é observado qualitativamente alargamentos sistemáticos dos picos dos padrões de difração da granada de Gadolínio em função da pressão. Uma análise mais criteriosa, descrita na seção 3.3.2.1, foi feita a fim de se compreender a suas origem e se isto estaria associado à desestabilização das fases granadas sob pressão. Os valores obtidos para o alargamento de linha pura dos picos, correspondentes à fase granada de GdIG são apresentados na Figura 4.13. As curvas da Figura 4.13 correspondem às larguras de linha pura, em função do vetor espalhamento, apresentadas pela amostra em alguns patamares de pressão que representam o comportamento geral do material até a pressão máxima atingida, aproximadamente 18 GPa.

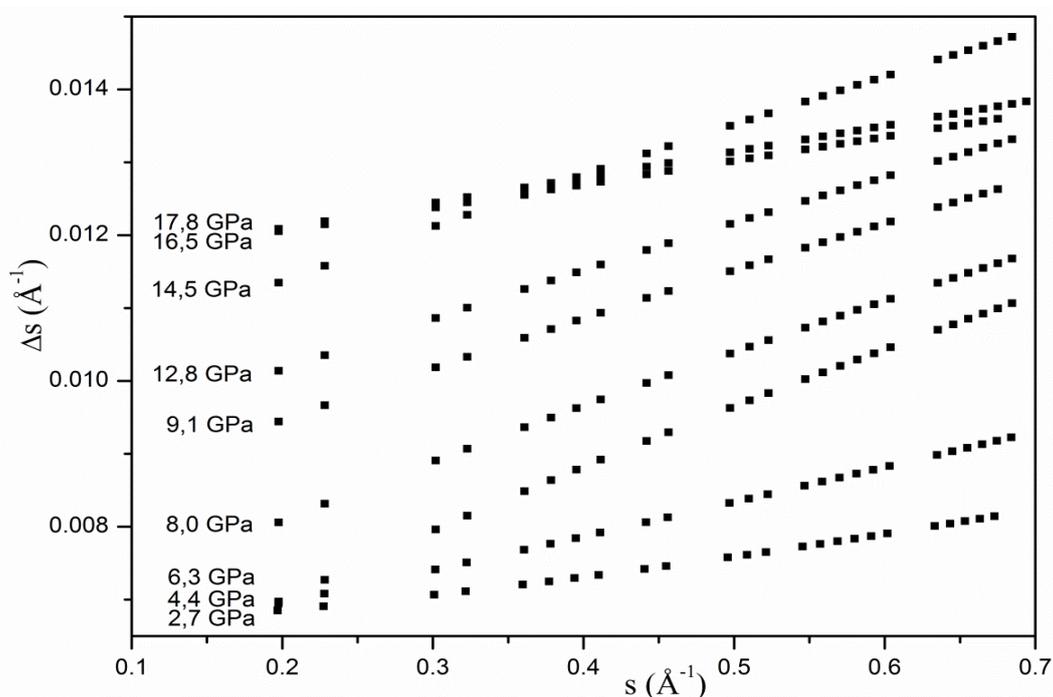


Figura 4.13 – Curvas da dependência dos alargamentos dos picos dos padrões de difração em função de s para a amostra de GdIG submetida a diferentes pressões, medidas *in situ*.

Como já observado para a granada EuIG, o método de tratamento de dados adotado para a granada GdIG mostrou-se consistente, pois foram obtidas variações tipicamente lineares para todas as amostras analisadas. Porém, para esta composição, os mecanismos de deformação de rede e diminuição do tamanho de cristalito apresentam certas variações se comparados com aqueles observados para a granada de Európio, sendo mais facilmente visível nos gráficos de Figura 4.15, onde estão exibidos estes efeitos em separado.

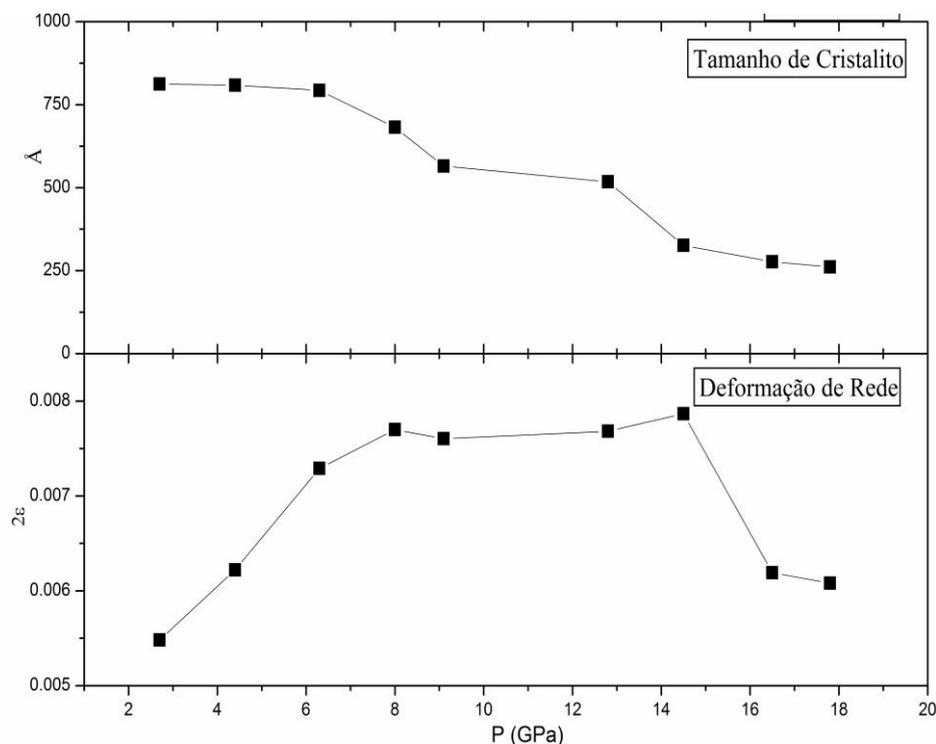


Figura 4.15 – Curvas da variação do tamanho de cristalito e da deformação acumulada na rede em função da pressão. Processamentos à temperatura ambiente são representados por símbolos quadrados e com tratamento térmico simultâneo, por triângulos.

Para a granada GdIG, observa-se um aumento sistemático da deformação de rede até pressões da ordem de 8 GPa. Para pressões mais altas, o valor de 2ϵ praticamente não varia até ~14 GPa, quando, então, se reduz bruscamente a partir de valores de maior grandeza, o que é similar ao observado para a granada EuIG. Para as duas composições, a importante deformação de rede, que é acumulada com o aumento da pressão, é significativamente aliviada com a importante redução do tamanho de cristalito, para valores da ordem de 250Å, que é observado para $P > 14$ GPa. O tamanho de cristalito, por sua vez, mantém-se praticamente constante até 6 GPa, quando sofre um decréscimo acentuado para valores de pressão até 9 GPa e volta a ficar estável até ~12 GPa, quando sofre uma redução abrupta para pressões mais elevadas. De igual forma à EuIG, a GdIG não apresenta sinais de transformação de fase até os valores de pressão aos quais foi submetida.

4.2.2.4 Determinação do Bulk Modulus

Seguindo os mesmos passos que possibilitaram a determinação do módulo de compressibilidade da EuIG, as variações dos parâmetros de rede, e volume da célula unitária, da fase granada de Gadolínio foram calculados e usados como base para o método descrito na

secção 3.3.2.2. A equação de estado ajustada e os valores de B_0 e B_0' são exibidos na Figura 4.16

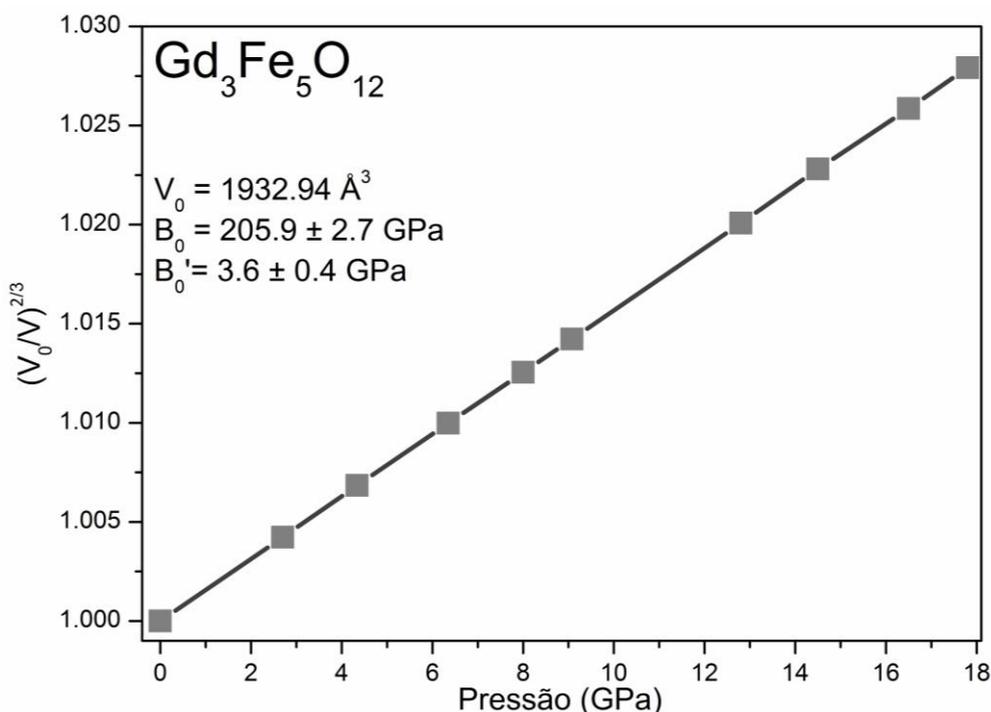


Figura 4.16 – Curvas da variação relativa do volume da célula unitária em condições ambiente em função da pressão, ajustadas pela equação de estado Birch–Murnaghan. Os valores de B_0 e B_0' pelo ajuste são apresentados

Para a GdIG, o valor obtido para o *Bulk Modulus* é aproximadamente 206 GPa, um pouco abaixo do valor referido na literatura para uma granada de Ferro-Gadolínio nessa faixa de pressão, 238,5 GPa [51]. No entanto, o valor de 206 GPa é bastante próximo daqueles reportados para outras estruturas tipo granada encontrados na literatura, que estão na faixa de 150 a 200 GPa, mesmo que não se possa fazer uma comparação direta, por se tratarem de materiais com composição química distintas. O ajuste da curva segundo uma equação de estado de Birch–Murnaghan mais uma vez se mostrou satisfatório e apresentou um erro percentual perfeitamente aceitável.

4.3 CIANETOS

4.3.1 Ag₃[Co(CN)₆]

4.3.1.1 Amostras de Partida

A mostra usada para os processamentos em alta pressão já estava sintetizada em uma quantidade suficiente para inúmeros processamentos com a DAC [04]. O padrão de difração do

pó de partida (Figura 4.17) é bem ajustado considerando-se a existência exclusiva da fase $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, observada como sendo bem cristalina.

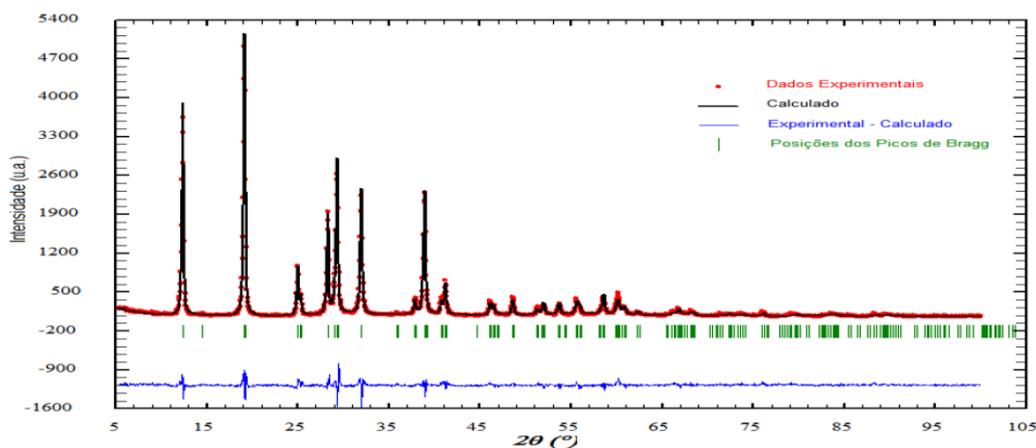


Figura 4.17 – Refinamento Rietveld da amostra de partida do sistema Prata-Cobalto, considerando unicamente a fase $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

Parâmetros de rede: $a = 7,0307 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ e $b = 7,1240 \pm 0,0003 \text{ \AA}$.

4.3.1.2 Amostras Processadas em Alta Pressão

Os processamentos desse material se deram pela mesma sistemática aplicada aos experimentos nas granadas: sucessivas medidas *in situ* de difração de raios X por dispersão angular. Como esperado dos resultados *ex-situ* por DRX e *in-situ* por espectroscopia Raman, os resultados obtidos por DRX *in situ* (Figura 4.18) mostram que os níveis de pressão capazes de provocar alterações estruturais significativas neste composto foram mais moderados se comparados aos necessários às granadas.

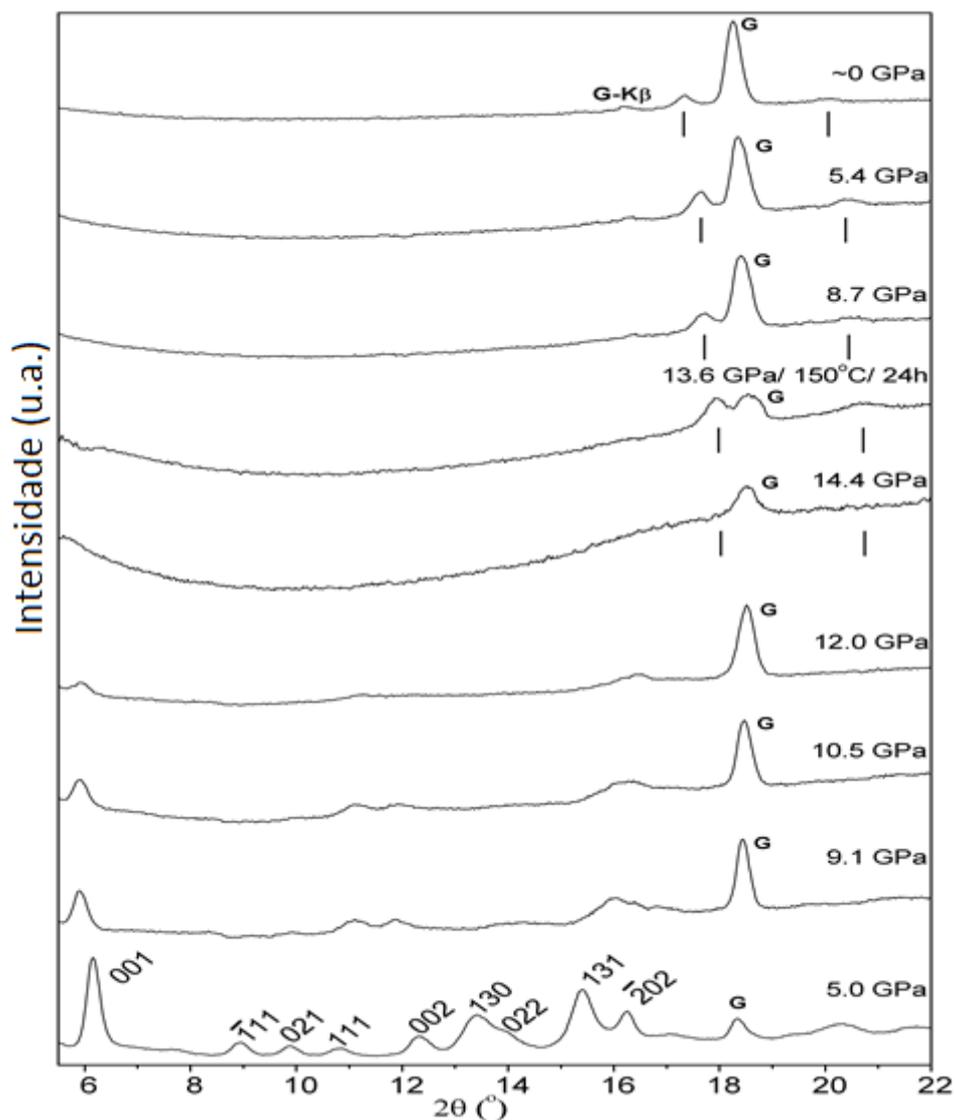


Figura 4.18 – Padrões de difração de raios X por dispersão angular da amostra de cianeto de Prata-Cobalto em diferentes condições de pressão e de temperatura. Os picos indicados com a letra *G* são correspondentes ao material da gaxeta.

A figura da evolução dos padrões de XRD do pó de $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, quando a pressão foi aumentada à temperatura ambiente, mostra o deslocamento marcado do pico 001 para menores ângulos de espalhamento com o aumento da pressão. Isso está de acordo com a estrutura e a compressibilidade linear negativa da fase de alta pressão monoclinica de $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ segundo reportado em artigos [58].

Para pressões superiores a 13 GPa, os picos de difração cristalinos da amostra não foram mais observados, como pode ser visto no difratograma tomado em 14,4 GPa (o único pico observado é associado à gaxeta). Isso é consistente com a proposta que o enfraquecimento e alargamento das bandas Raman sob pressão, relatados na literatura, estão associados a uma amorfização induzida por pressão em $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [59]. No entanto, na amostra a 14,4 GPa,

submetida a um aquecimento moderado a 150°C/24h (o que induziu uma diminuição da pressão para 13,6 GPa), observou-se a cristalização de prata metálica. Sendo assim, os resultados *in situ* confirmam os efeitos da pressão como uma força motriz eficaz para promover a decomposição de $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. O aumento da pressão favoreceu a decomposição química, permitindo a produção de prata metálica a 150°C/14,4 GPa, ao passo que é necessário aquecer a 227°C à pressão ambiente para que isso ocorra. Neste contexto, a amorfização induzida por pressão no presente composto deve ser vista como uma consequência de um processo de decomposição cineticamente impedido.

O restante do produto de decomposição permanece em uma forma não cristalina, para as temperaturas empregadas. A possível explicação para este comportamento é o fato dos íons de Ag se distribuírem em camadas intercaladas a camadas de $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, na estrutura de partida do $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Isso deve favorecer a difusibilidade de Ag e permitir a precipitação de prata metálica em uma matriz desordenada formada a partir dos átomos que formam as unidades estruturais rígidas do cristal de partida.

4.3.2 $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$

4.3.2.1 Amostras de Partida

Sendo este um composto já estudado pelo LAPMA, as amostras usadas para os processamentos já haviam sido sintetizadas [04]. O padrão de difração do pó de partida (Figura 4.19) é bem ajustado considerando-se a existência exclusiva da fase $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, observada como sendo bem cristalina.

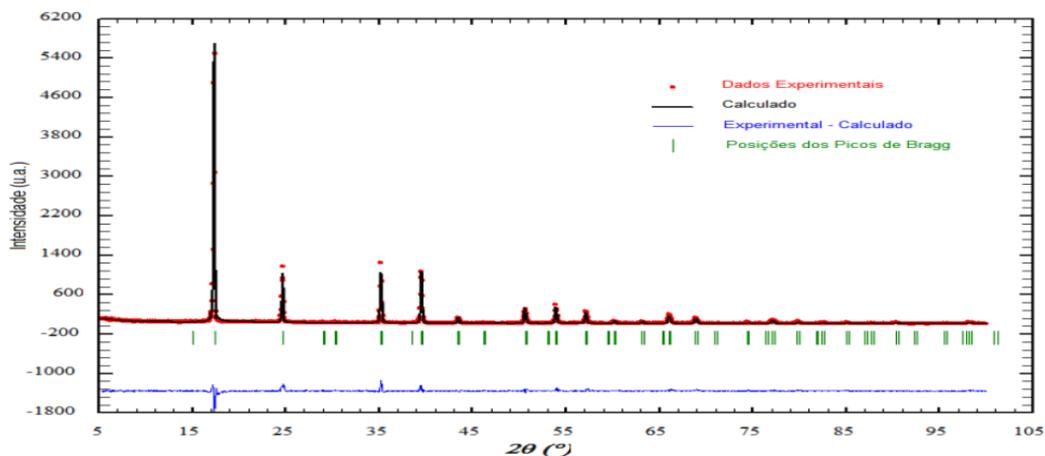


Figura 4.19 – Refinamento Rietveld da amostra de partida do sistema Ferro-Cobalto, considerando unicamente a fase $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$. As barras indicam as posições dos máximos de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

Parâmetro de rede: $a = 10,1924 \pm 0,0006 \text{ \AA}$.

4.3.2.2 Amostras Processadas em Alta Pressão

As amostras do cianeto de Ferro-Cobalto foram processadas em alta pressão nas câmaras de grande volume e suas caracterizações foram feitas *ex situ* a partir do material recuperado do experimento e cominuído em um cadinho de metal duro. Os processamentos se deram à pressão de 7,7 GPa e em dois patamares de temperatura, 200 e 250°C, por 10 min. A Figura 4.20 traz os resultados da difração de raios X destes dois experimentos, obtidos em um difratômetro convencional (θ - 2θ).

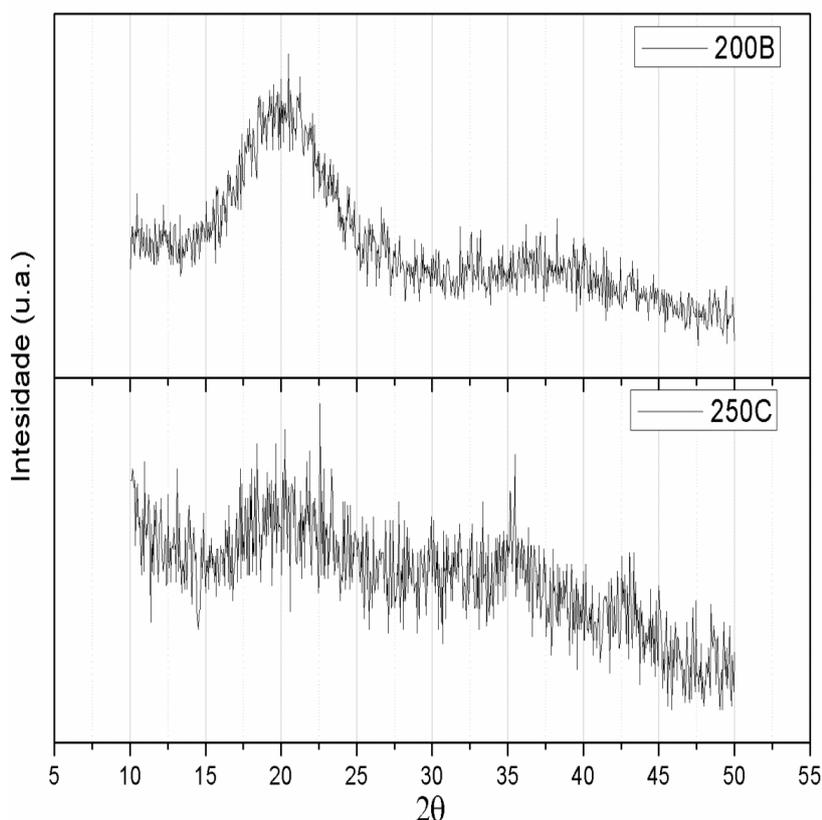


Figura 4.20 – Padrões de difração de raios X convencional (θ - 2θ) das amostras de cianeto de Ferro-Cobalto produzidas em duas diferentes temperaturas 200°C e 250°C, a última sofreu um tratamento térmico prévio em vácuo, ambas processadas à 7,7 GPa e expostas à 10min de tratamento térmico *in situ*.

Embora os padrões de difração apresentem uma baixa relação sinal/ruído, são padrões típicos de fases amorfas e existe um forte indício que os efeitos causados pelos processamentos em alta pressão produziram materiais amorfos distintos nas duas temperaturas de processamento. Para obter informações sobre estas distinções e sobre os mecanismos de produção dessas fases amorfas foram feitas análises usando luz síncrotron, que permite se sintonizar o comprimento de onda do feixe incidente, o que possibilita explorar o efeito do espalhamento anômalo.

4.3.2.3 Estudo de Poliamorfismo

Primeiramente, reconheceu-se dois padrões de DRX distintos como resultado dos processamentos nas temperaturas de 200°C e 250°C, motivo pelo qual houve o interesse de se analisar estes materiais usando os termos anômalo ou dispersivos dos fatores de espalhamento atômicos dos elementos Ferro e Cobalto. Visando aproveitar a variação destes termos, as energias (e comprimentos de onda) contidos na Tabela 4.1 foram selecionadas para a realização das medidas no LNLS.

Tabela 4.1 – Energias, e respectivos comprimentos de onda, usados nas medidas de difração de raios X nos produtos dos processamentos em alta pressão do composto $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, realizadas na linha XRD2 do LNLS:

	Ferro		Cobalto	
	E1	E2	E3	E4
Energias (eV)	7060, 9	7110, 9	7659, 3	7709, 3
Comprimento de Onda (Å)	1,7558	1,7435	1,6186	1,6081

A partir dos resultados das medidas nestas diferentes energias, a comparação entre os fatores de estruturas observados para cada amostra foram obtidos. As Figuras 4.21 e 4.22 mostram os fatores de estrutura total obtidos para as amostras processadas a 200°C e 250°C, a partir de medidas na energia de 7060,9 eV (E1) e 7110,9 (E2), respectivamente. Valores de energia para os quais os espalhamentos estão sujeitos a diferentes contribuições do elemento Ferro.

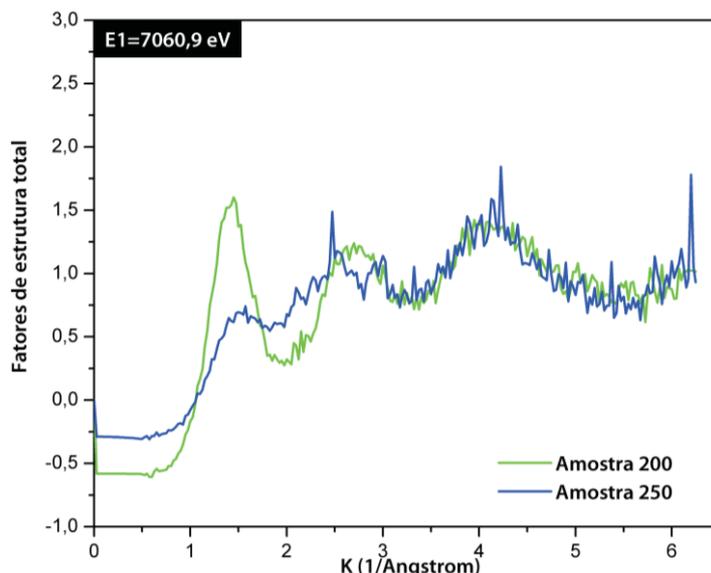


Figura 4.21 – Fatores de estrutura total das amostras 200B e 250B obtidos a partir das medida a 7060,9 eV.

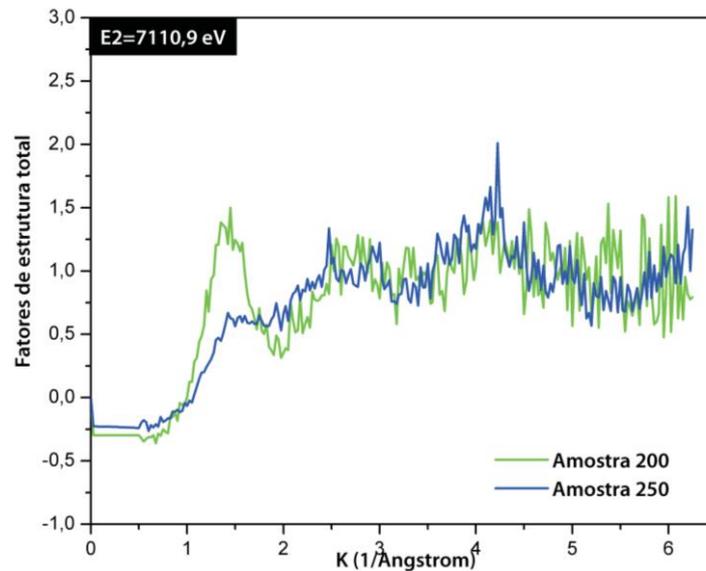


Figura 4.22 – Fatores de estrutura total das amostras 200B e 250B obtidos a partir das medida a 7110,9 eV.

Destes gráficos se percebe importantes modificações devido ao aumento na temperatura de 200°C para 250°C. Estas distinções são características da existência de poliamorfismo das fases produto dos diferentes tratamentos térmicos.

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram os fatores de estrutura total obtidos para as amostras processadas a 200°C e 250°C, a partir de medidas na energia de 7659,3 eV (E3) e 7709,3 (E4), respectivamente. Valores de energia para os quais os espalhamentos estão sujeitos a diferentes contribuições do elemento Cobalto.

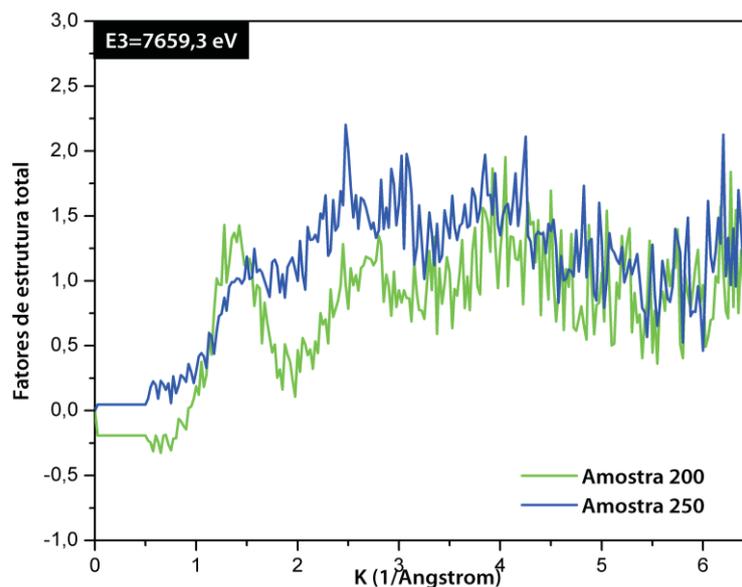


Figura 4.23 – Fatores de estrutura total das amostras 200B e 250B obtidos a partir das medida a 7659,3 eV.

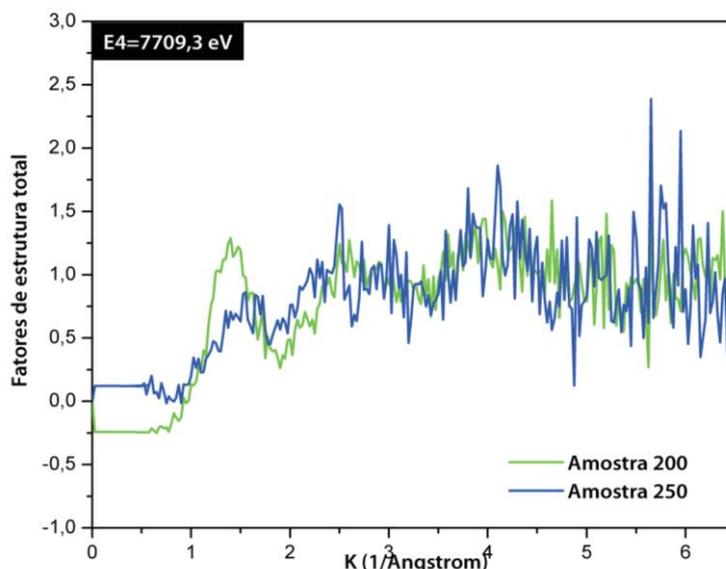


Figura 4.24 – Fatores de estrutura total das amostras 200B e 250B obtidos a partir das medida a 7709,3 eV.

Destes gráficos se percebe, de forma análoga aos gráficos obtidos a partir das medias nas energias em que se investigava as contribuições mais relevantes ao Ferro, devido aos valores de energia usados, importantes modificações devido ao aumento na temperatura de 200°C para 250°C. Estas distinções são características da existência de poliamorfismo das fases produto dos diferentes tratamentos térmicos.

A observação de diferentes fases amorfas, cujas estruturas dependem da temperatura aplicada no tratamento térmico de forma bastante sensível, pode ser interpretada como diferentes estágios de uma evolução no processo de amorfização. Isso corrobora fortemente a hipótese de um mecanismo de amorfização induzida por pressão correlacionado com um processo de decomposição cineticamente limitada.

4.3.2.4 Análise estrutural da fase amorfa produzida a 7,7 GPa/200°C

4.3.2.4.1 Fatores de Estrutura Total e Diferencial e Funções de Distribuição Diferencial

Para interpretar corretamente os dados de espalhamento nas bordas K do Fe (7111 eV) e do Co (7709 eV), as partes reais e as imaginárias, f' e f'' , do fator de espalhamento atômico foram determinadas [100]. Para isso, foram medidos os coeficientes de absorção de raios X da estrutura (XANES - *X-Ray Absorption Near Edge Structure*) próximo às bordas K do Fe e do Co e f'' foi calculado usando o teorema óptico, utilizando a relação de Kramers-Kronig. A fim de ampliar o conjunto de dados experimentais para um maior intervalo de energia, foram utilizados valores teóricos de f'' tomados a partir de uma tabela compilada por **S. Sasaki** [101]. Os valores

de f' foram calculados usando as relações de Kramers-Kronig, sendo representados juntamente com f'' nas Figuras 4.25 e 4.26. Os fatores espalhamento atômico para energias distantes das bordas K , $f_o(K)$, para os átomos neutros de Fe, Co, C e N foram calculados usando a função analítica dada por **D. T. Cromer e J. B. Mann** [102].

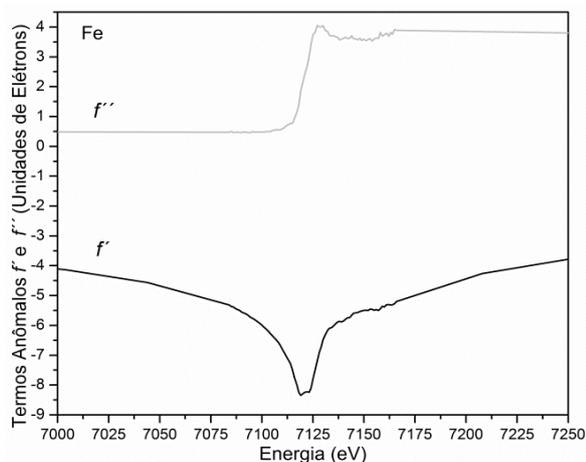


Figura 4.25 – Fatores de correções de dispersão atômica, f' e f'' , em torno da borda K do Fe no amorfo Fe[Co(CN)₆].

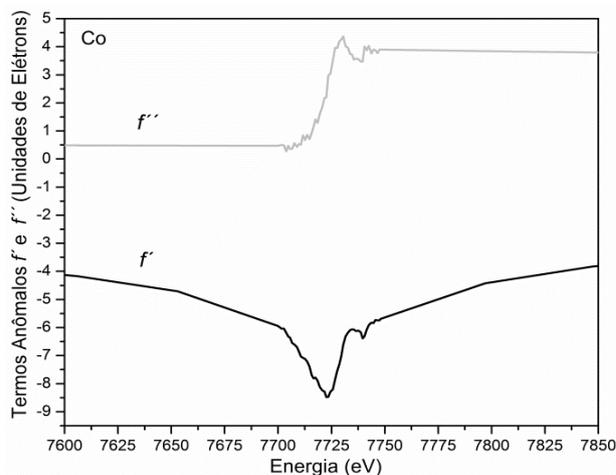


Figura 4.26 – Fatores de correções de dispersão atômica, f' e f'' , em torno da borda K do Co no amorfo Fe[Co(CN)₆].

Os valores de f' e f'' , para as energias dos fótons incidentes utilizadas para realizar as medidas próximo às bordas de absorção, estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Fatores de correção da dispersão, f' e f'' , dos fatores de espalhamento atômico próximos a borda K para cada elemento componente da amostra 200B.

Energias (eV)	Ferro		Cobalto		Carbono		Nitrogênio	
	f'	f''	f'	f''	f'	f''	f'	f''
7060	-1.7055	3.4191	-6.7285	0.4505	0.0183	0.0099	0.0314	0.0196
7659	-1.8098	3.4540	-4.8979	0.4787	0.0185	0.0100	0.0319	0.0200
7111	-6.9245	0.6220	-2.6311	0.5472	0.0215	0.0119	0.0366	0.0236
7060	-4.7634	0.4735	-2.2351	0.5537	0.0217	0.0120	0.0370	0.0238

A Figura 4.27 mostra as intensidades de raios X espalhados elasticamente, normalizadas por átomo, em conjunto com os fatores de espalhamento quadráticos médios, $\langle f^2(K, E) \rangle$, para as energias listadas na Tabela 4.2. A partir dessas informações, pode-se ver que os espalhamentos elásticos para todas as medidas exibem um halo muito intenso em torno de $1,41 \text{ \AA}^{-1}$, e um segundo e terceiro halos, de mais baixa intensidade, em cerca de $K \approx 2,65 \text{ \AA}^{-1}$ e $4,10 \text{ \AA}^{-1}$, respectivamente.

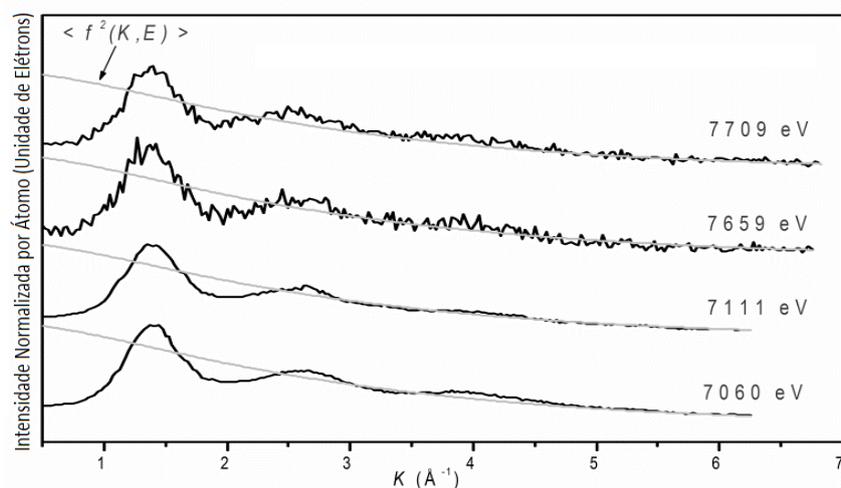


Figura 4.27 – Espalhamento elástico por átomo (linha em preto) com seus respectivos fatores de espalhamento quadráticos médios (linha em cinza).

Figura 4.28 mostra os fatores de estrutura $S(K)$ derivados das intensidades normalizadas do espalhamento elástico representadas na Figura 4.27.

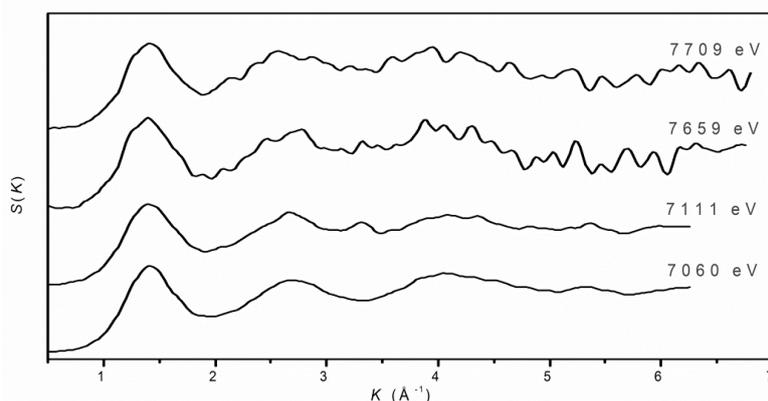


Figura 4.28 – Fator de Estrutura Total, $S(K)$, para fótons incidentes com valores de energia listados na Tabela 4.1.

Sendo o fator de estrutura, $S(K)$, uma soma ponderada dos fatores parciais $S_{ij}(K)$, com os pesos $W_{ij}(K)$, da equação 16, os pesos foram calculados para as combinações atômicas do 4 elementos, $S_{Fe-Fe}(K)$, $S_{Fe-Co}(K)$, $S_{Fe-C}(K)$, $S_{Fe-N}(K)$, $S_{Co-Co}(K)$, $S_{Co-C}(K)$, $S_{Co-N}(K)$, $S_{C-C}(k)$, $S_{C-N}(K)$ and $S_{N-N}(K)$. Assim, para $K=0,5 \text{ \AA}^{-1}$, os pesos do fator de estrutura parcial para 7111 eV de cada par atômico resultou, aproximadamente, 2,4%, 6,3%, 9,2%, 10,9%, 4,0%, 11,9%, 14,0%, 8,7%, 20,5% e 12,1%, respectivamente. Para 7709 eV, os valores são cerca de 4,0%, 6,6%, 11,7%, 13,7%, 2,7%, 9,6%, 11,3%, 8,5%, 20,0% e 11,8%, respectivamente. Esses valores mostram que as contribuições devidas aos pares de elementos metálicos, $S_{Fe-Fe}(K)$, $S_{Fe-Co}(K)$ e $S_{Co-Co}(K)$, são bastante reduzidas (em função da sua menor concentração), o que torna mais difícil a sua determinação.

Figura 4.29 mostra as funções de distribuição totais reduzidas, $\gamma(r)$, correspondentes aos fatores de estrutura mostrados na Figura 4.28. Eles são mostradas apenas até $r=10 \text{ \AA}$ porque, para distâncias maiores, as oscilações são muito fracas.

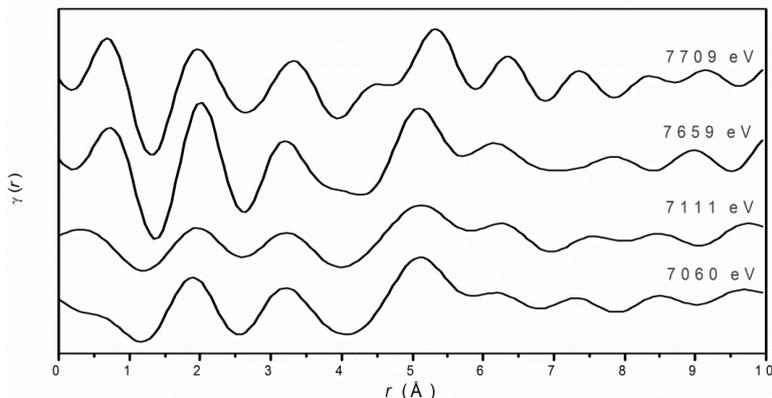


Figura 4.29 – Funções de distribuição total reduzidas, $\gamma(r)$, obtidos a partir da transformada de Fourier dos fatores de estrutura, $S(K)$.

O elevado número de oscilações observadas para $\gamma(r)$ está relacionado com o valor pequeno $K_{máx}$ alcançado em $S(K)$, como mostrado na Figura 4.29. A inclinação da função $\gamma(r)$, na região onde r tende para zero, é igual a $-4\pi\rho_0$, o que permite que a densidade da amostra possa ser calculada. Usando a função $\gamma(r)$ para 7060 eV, o valor de $\rho_0=0,049082 \text{ átomos/\AA}^3$ foi obtido. Isso corresponde a $1,577 \text{ g/cm}^3$, o que pode ser comparado com o valor de $1,699 \text{ g/cm}^3$, obtido para o material cristalino $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, usando os parâmetros de rede do pó de partida [99,100]. A partir da Figura 4.29, pode-se ver também que as primeira e segunda esferas de vizinhos são bem isoladas. É interessante notar que a intensidade dos picos aumenta com o aumento da energia a partir da borda K do Fe, se comparado com o Co. Isto sugere que o número de coordenação das ligações químicas que envolvem os átomos de Fe é maior do que as que envolvem átomos Co.

Figura 4.30 mostra o fator Fe- $DSF(K)$, obtido a partir da diferença entre as intensidades normalizadas de radiação espalhada elasticamente nas medidas em 7060 e 7111 eV. Uma curva suavizada está também representada na Figura 4.31, que foi obtida usando a ferramenta de filtro *FFT*, disponível no *software* Origin [103], com uma média de cinco pontos. O fator Fe- $DSF(K)$ suavizado foi utilizado para as simulações RMC a fim de evitar a presença de artefatos espúrios em $S_{ij}(K)$ e $G_{ij}(r)$. Não foi viável a obtenção do fator análogo para o Co, Co- $DSF(K)$, pois a diferença entre as intensidades normalizadas das medidas em 7659 e 7709 eV é muito baixa e ruidosa.

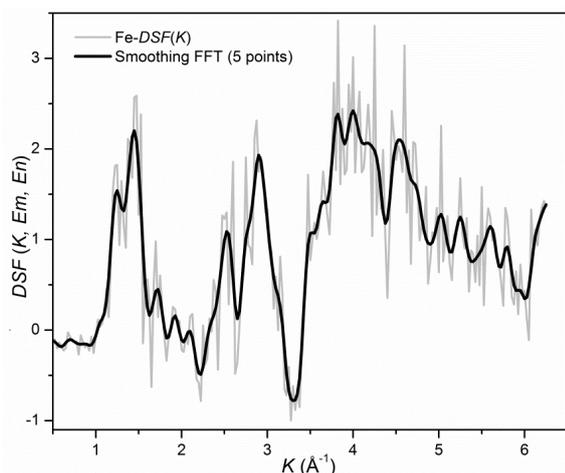


Figura 4.30 – Fator de estrutura diferencial para o Ferro, $Fe-DSF(K)$. A curva em preto foi obtida após o *smoothing* da curva em cinza, usando a ferramenta de filtro *FFT*, com 5 pontos, disponíveis no *software Origin*.

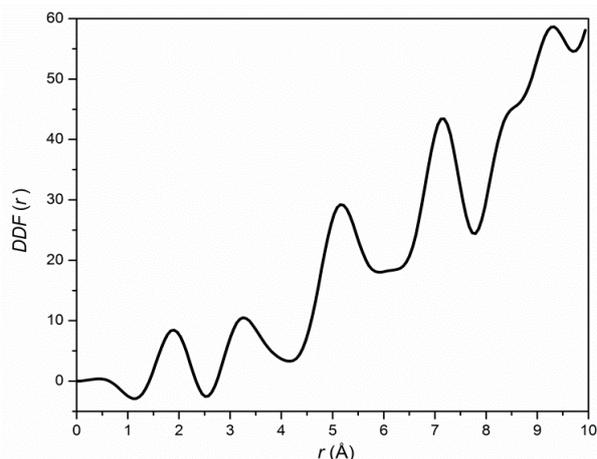


Figura 4.31 – Função de distribuição diferencial, $DDF(r)$, obtida a partir da transformada de Fourier do fator de estrutura diferencial, $Fe-DSF(K)$.

O fator $Fe-DSF(K)$ descreve o ambiente químico em torno dos átomos de Fe na fase amorfa $Fe[Co(CN)_6]$. Uma vez que é uma soma ponderada dos fatores $S_{ij}(K)$ com os pesos $U_{ij}(K)$, esses pesos para os fatores $S_{Fe-Fe}(K)$, $S_{Fe-Co}(K)$, $S_{Fe-C}(K)$, $S_{Fe-N}(K)$, $S_{Co-Co}(K)$, $S_{Co-C}(K)$, $S_{Co-N}(K)$, $S_{C-C}(k)$, $S_{C-N}(K)$ and $S_{N-N}(K)$ foram calculados. Para $K=0,5\text{Å}^{-1}$, os valores de $U_{ij}(K)$ são cerca de 13,8%, 19,5%, 24,7%, 29,0%, 3,1%, 4,5%, 5,3%, 0,0%, 0,0% e 0,0 %, respectivamente. Esses valores sugerem que o uso dos quatro fatores $S(K)$ mais o $Fe-DSF(K)$ como dados de entrada para as simulações RMC pode permitir a obtenção de fatores de estrutura parciais mais estáveis para os pares envolvendo o átomo de Fe: $S_{Fe-Fe}(K)$, $S_{Fe-Co}(K)$, $S_{Fe-C}(K)$, $S_{Fe-N}(K)$. A Figura 4.31 mostra a função de distribuição diferencial, $DDF(r)$, que corresponde à transformação de Fourier do fator $Fe-DSF(K)$ mostrado na Figura 4.30. Nenhum estudo sobre a estrutura amorfa local do $Fe[Co(CN)_6]$ foi encontrado na literatura para comparar com o fator $Fe-DSF(K)$ obtido no presente trabalho .

4.3.2.4.2 Fatores de Estrutura Parciais Obtidos Das Simulações de Monte Carlo Reverso

Para as simulações RMC, feitas por pesquisadores do Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, uma densidade $\rho_0=0,049082$ átomos/ Å^3 e um número de 5000 átomos (357 de Fe, 357 de Co, 2143 de C e 2143 de N), contidos numa caixa cúbica de lado $L=46,7$ Å, foram usados para gerar uma configuração inicial aleatória, com distâncias interatômicas mínimas que garantiam a não penetrabilidade dos átomos. A densidade, ρ_0 , do amorfo $Fe[Co(CN)_6]$ é mais um parâmetro de entrada importante

para as simulações RMC. Sendo a amostra medida um pó amorfo, não é fácil determinar experimentalmente ρ_0 . Assim, o procedimento descrito na secção anterior foi utilizado para se obter o melhor valor de densidade, a partir da inclinação da função de $\gamma(r)$ na energia de 7060 eV.

Partindo do pressuposto que devem ser determinadas estimativas de distâncias, Δ_{ij} , nas simulações RMC, chamadas *cutoffs*, para atuar como restrições sobre a estrutura, e, na ausência de critérios bem definidos para a escolha destas distâncias de corte, algumas considerações físicas sobre os tipos de átomos, bem como a sua concentração no composto, podem ser usadas. Os raios atômico dos átomos Fe, Co, C e N são 1,24 Å, 1,25 Å, 0,91 Å e 0,71 Å, respectivamente; as concentrações de Fe e de Co no material são de 7,14% (uma condição diluída), enquanto que as de C e N são de 42,86%. Assim, os valores de Δ_{Fe-Fe} , Δ_{Co-Co} e Δ_{Fe-Co} podem ser maiores do que os que envolvem os átomos de C e de N. Com base nestas considerações, alguns conjuntos de *cutoffs* foram examinados. Cada conjunto Δ_{ij} foi introduzido na configuração inicial aleatória antes de submetê-lo a um processo para maximizar a quantidade de desordem (maior entropia). A fim de evitar a presença de artefatos espúrios nas funções $S_{ij}(K)$ e $G_{ij}(r)$, que pode levar a erros de interpretação, as curvas $S(K)$ foram suavizadas seguindo o mesmo procedimento utilizado para suavizar a Fe-DSF(K) (ver Figura 4.30). A preservação de todos os dados físicos presentes no fator de estrutura original foi confirmada comparando as funções $G(r)$, $RDF(r)$ e $DDF(r)$ obtidas antes e depois da suavização de $S(K)$.

Para realizar as simulações RMC, foram utilizados dois conjuntos de dados de entrada: o primeiro composto apenas pelos fatores $S(K)$, obtido em 7060, 7111, 7659 e 7709 eV de energia, e o segundo composto pelos mesmos fatores anteriores mais o fator Fe-DSF(K). No código RMC computacional é necessário que todos os fatores simulados tenham o mesmo valor $K_{m\acute{a}x}$ de entrada. O valor escolhido foi de $6,25 \text{ \AA}^{-1}$, o que resulta na introdução de um alargamento fictício dos picos nas funções $g_{ij}(r)$ de $\Delta r \approx 0,61 \text{ \AA}$, pois $\Delta r = 3.8/K_{m\acute{a}x}$. Isso define o limite de resolução na identificação de diferentes distâncias interatômicas que é possível se discriminar com os dados obtidos [89], tornando difícil distinguir a presença de demais subcamadas atômicas.

As melhores simulações foram obtidas considerando as distâncias de *cutoffs* $\Delta_{Fe-Fe} = \Delta_{Fe-Co} = \Delta_{Co-Co} = 2.50 \text{ \AA}$ e $\Delta_{Fe-C} = \Delta_{Fe-N} = \Delta_{Co-C} = \Delta_{Co-N} = \Delta_{C-C} = \Delta_{C-N} = \Delta_{N-N} = 1.35 \text{ \AA}$. As Figuras 4.32 e 4.33 mostram boa concordância entre as medidas experimentais e os valores simulados dos fatores de estrutura para os dois conjuntos de dados de entrada.

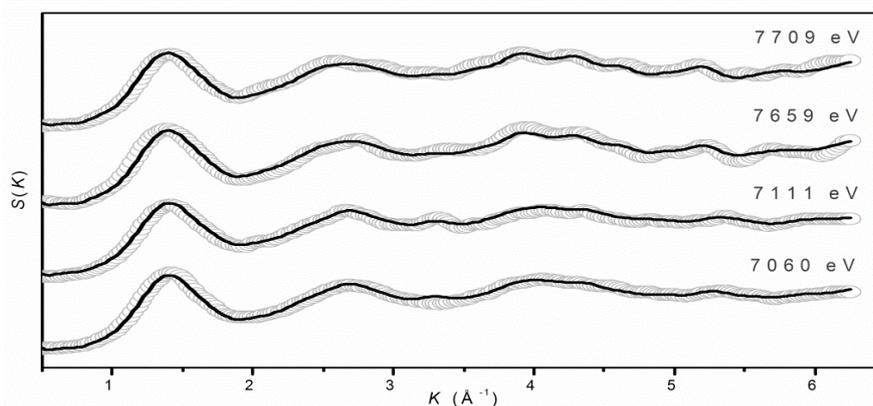


Figura 4.32 – Fatores de estrutura simulados com o primeiro conjunto de dados de entrada (curvas sólidas em preto) e *smoothing* dos fatores de estrutura experimentais (curvas com círculos abertos em cinza).

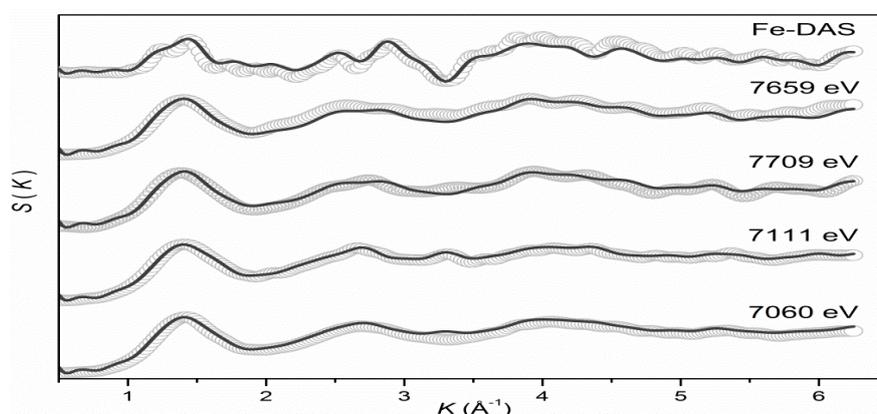


Figura 4.33 – Fatores de estrutura simulados com o segundo conjunto de dados de entrada (curvas sólidas em preto) e *smoothing* dos fatores de estrutura experimentais (curvas com círculos abertos em cinza).

As Figuras 4.34 e 4.35 mostram os fatores de estrutura parciais $S_{Fe-Fe}(K)$, $S_{Fe-Co}(K)$, $S_{Fe-C}(K)$, $S_{Fe-N}(K)$, $S_{Co-Co}(K)$, $S_{Co-C}(K)$, $S_{Co-N}(K)$, $S_{C-C}(K)$, $S_{C-N}(K)$ e $S_{N-N}(K)$, obtidos a partir de cada conjunto de dados de entrada. As Figuras 4.36 e 4.37 mostram as correspondentes funções parciais de distribuição de pares $G_{Fe-Fe}(r)$, $G_{Fe-Co}(r)$, $G_{Fe-C}(r)$, $G_{Fe-N}(r)$, $G_{Co-Co}(r)$, $G_{Co-C}(r)$, $G_{Co-N}(r)$, $G_{C-C}(r)$, $G_{C-N}(r)$ e $G_{N-N}(r)$. Os resultados obtidos para os dois conjuntos de dados de entrada mostram uma boa concordância, principalmente para pares atômicos envolvendo Fe. Percebe-se também que o uso do fator Fe-DSF(K), no segundo conjunto de dados de entrada, dá lugar a $S_{ij}(K)$ e $G_{ij}(r)$ mais estruturados.

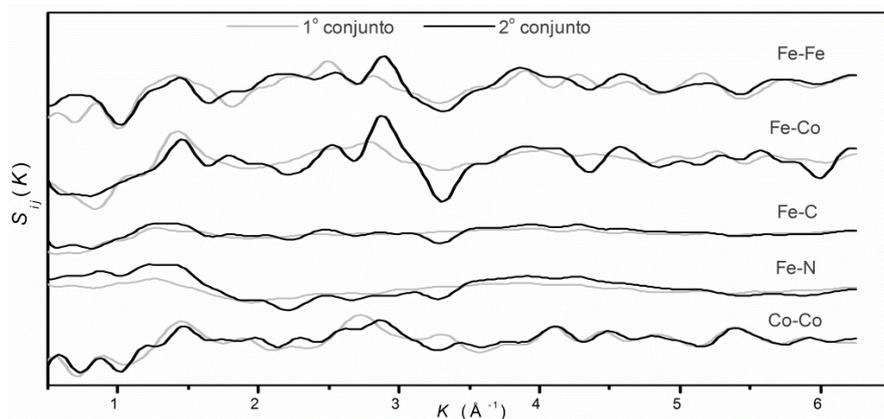


Figura 4.34 – Fatores de estrutura parciais, $S_{ij}(K)$, obtidos a partir da simulação RMC usando o primeiro conjunto de dados de entrada (curvas em cinza) e com o segundo conjunto (curvas em preto).

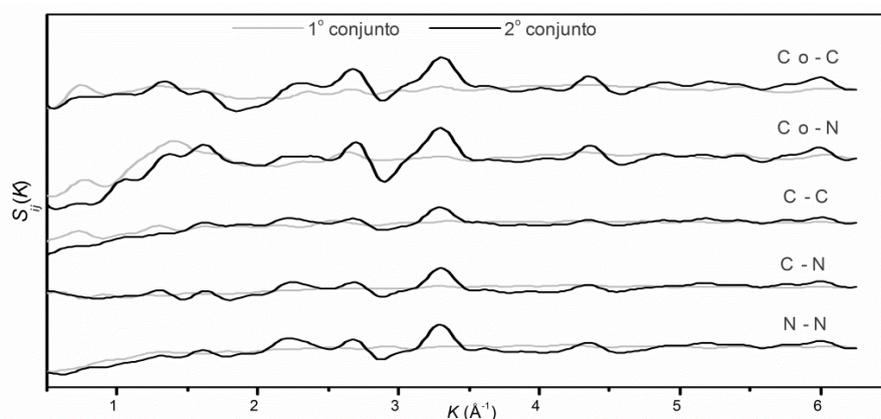


Figura 4.35 – Fatores de estrutura parciais, $S_{ij}(K)$, obtidos a partir da simulação RMC usando o primeiro conjunto de dados de entrada (curvas em cinza) e com o segundo conjunto (curvas em preto).

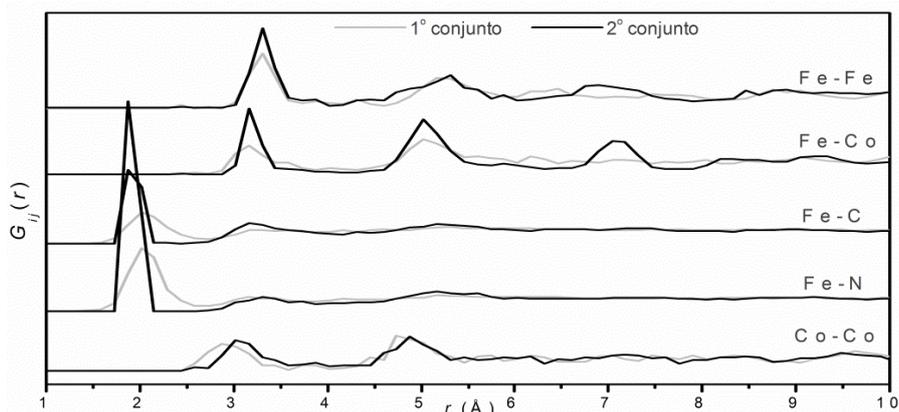


Figura 4.36 – Função parcial de distribuição de pares, $G_{ij}(K)$, obtidas a partir da simulação RMC usando o primeiro conjunto de dados (curvas em cinza) e com o segundo conjunto (curvas em preto).

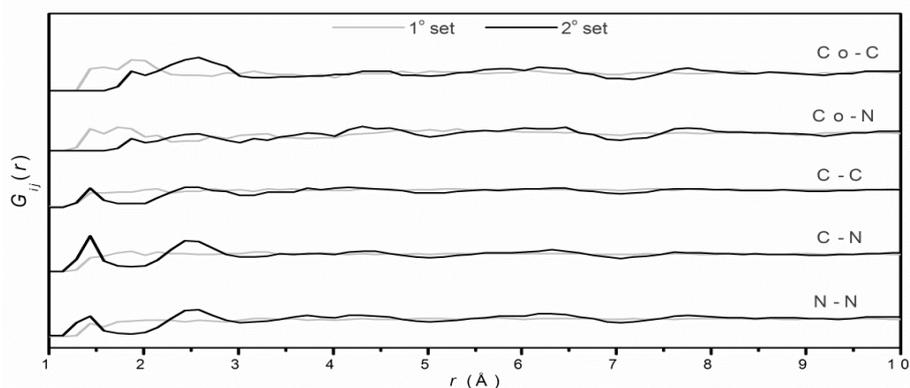


Figura 4.37 – Função parcial de distribuição de pares, $G_{ij}(K)$, obtidas a partir da simulação RMC usando o primeiro conjunto de dados (curvas em cinza) e com o segundo conjunto (curvas em preto).

O ponto mínimo entre o primeiro e o segundo pico nas funções de distribuição parcial de pares foi considerado como o limite superior da primeira camada atômica. Usando este limite superior e a configuração atômica final resultante das simulações RMC, juntamente com o código computacional NEIGH [98], os números de coordenação e as distâncias interatômicas médias para os primeiros vizinhos foram obtidos, sendo tais valores listados na Tabela 4.3, juntamente com os valores equivalentes para a fase cristalina $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, para comparação.

Tabela 4.3 – Média das distâncias interatômicas ($\langle r(\text{Å}) \rangle$) e o número de primeiros vizinhos (N) para os diferentes pares atômicos da fase amorfa, obtidos a partir das simulações RMC utilizando o primeiro e o segundo conjunto de dados de entrada. Também são mostrados, para comparação, os parâmetros estruturais equivalentes para a fase cristalina de $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Par atômico	1º conjunto de dados		2º conjunto de dados		Cristal	
	N	$\langle r(\text{Å}) \rangle$	N	$\langle r(\text{Å}) \rangle$	N	$\langle r(\text{Å}) \rangle$
Fe-Fe	0.80	3.30	0.98	3.31	12	7.21
Fe-Co	0.52	3.27	0.63	3.20	6	5.10
Fe-C	1.47	2.01	1.40	1.87	6	3.09
Fe-N	2.58	2.01	3.23	1.87	6	1.99
Co-Co	0.45	2.87	0.55	3.02	12	7.21
Co-C	1.24	1.72	2.23	2.58	6	2.00
Co-N	0.87	1.72	1.59	2.58	6	3.11
C-C	0.82	1.72	0.19 2.05	1.44 2.50	4	2.83
C-N	0.92	1.72	0.32 2.73	1.44 2.49	1	1.11
N-N	0.78	1.72	0.18 2.17	1.44 2.52	4	2.81

Para os pares envolvendo átomos de C e N, a escolha do conjunto de dados de entrada tem um efeito especialmente significativo sobre as funções de distribuição de pares resultante. No caso dos pares C-C, N-C, e N-N, a utilização do segundo conjunto de dados dá lugar a um pico adicional, que define uma segunda camada de coordenação. Os valores $\langle r(\text{Å}) \rangle$ obtidos

sugerem que as ligações triplas $N\equiv C$ observadas na fase cristalina se tornam ligações N-C simples na fase amorfa [103]. Além disso, novas ligações C-C, C-N e N-N são estabelecidas, com distâncias interatômicas muito próximas às observadas em estudos de negro de fumo amorfo [103], como também em simulações de Monte Carlo usando potenciais de interação atômica de muitos corpos para o carbono [40]. Sendo assim, este resultado sugere a formação de estruturas locais semelhantes ao grafeno (Figura 4.38), o que está de acordo com as mudanças no espectro Raman associadas à amorfização induzida por pressão observada para o $Fe[Co(CN)_6]$ à $17.4 \text{ GPa}/T_{Amb}$ [104], bem como com a estrutura desordenada proposta na literatura para filmes amorfos de CN_x [106].

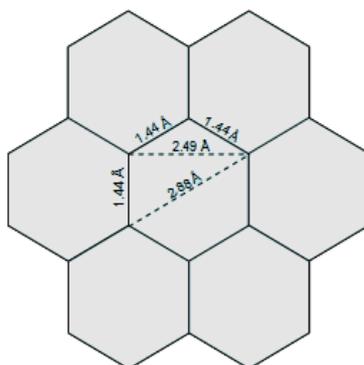


Figura 4.38 – Representação esquemática das distâncias interatômicas em uma estrutura do tipo grafeno, cuja menor distância é igual a 1.44Å .

A partir da Tabela 4.3, pode-se ver também que, dentro da precisão da técnica ($\approx 0,5$ átomo), a soma dos números de coordenação de Fe-C + Fe-N é um pouco maior do que a do Co-C + Co-N. Isto está de acordo com as mudanças observadas na intensidade dos picos nas funções de distribuição total reduzidas obtidas a partir de medidas em torno da borda K do Fe e do Co (Figura 4.29).

Mesmo considerando o limite imposto pela incerteza dos resultados experimentais, $\Delta r = 3.8/K_{m\acute{a}x} \approx 0,61 \text{ \AA}$ [89], as distâncias interatômicas indicam uma grande distorção do ambiente químico em torno dos átomos metálicos, muito provavelmente associada a um colapso das unidades estruturais poliédricas presentes na fase cristalina inicial. Na fase amorfa, é possível identificar algumas distâncias metal-metal muito mais curtas do que as observadas para a fase cristalina. Há, também, uma diminuição significativa dos números de coordenação associados aos pares de metal-C e metal-N, principalmente em torno dos átomos de Co. Esta mudança de coordenação, que é consistente com o colapso das unidades poliédricas, parece estar altamente associada com o aumento da distância média C-N e a formação de estruturas semelhantes ao grafeno.

A formação de estruturas tipo grafeno combinada com o colapso das unidades estruturais octaédricas é consistente com o mecanismo de amorfização sob pressão associado a uma decomposição cineticamente limitada. Isso é reforçado pela observação de que, se temperaturas mais elevadas de tratamento térmico sob pressão forem usadas, ocorre a formação de uma mistura de óxidos e carbonetos de Ferro e Cobalto.

5 CONCLUSÕES

O primeiro sucesso deste trabalho foi a operacionalização de duas técnicas de análises laboratoriais, a difração de raios X por dispersão angular e a micro-espectroscopia Raman, o que envolveu a montagem, alinhamento e desenvolvimento de componentes, além do domínio de suas calibrações e a sistematização de suas rotinas operacionais. Neste trabalho, a espectroscopia Raman atua como coadjuvante à difração de raios X *in situ* com a DAC, mas a realização de muitos dos experimentos obtidos só foi possível com o emprego destas duas ferramentas. E, para além deste trabalho, ambos os equipamentos se encontram em pleno funcionamento à disposição do LAPMA.

Os módulos de compressibilidade para as granadas EuIG e GdIG foram determinados. Além disso, verificou-se que a aplicação de pressões elevadas induz um grau de deformação significativo nesse tipo de estrutura. Porém, até os níveis de pressão que esta foi experimentalmente submetida, essa deformação não foi suficiente para induzir alguma transição para outra fase cristalina ou amorfização da fase de partida. Eventualmente, fenômenos como estes podem ocorrer em pressões ainda mais altas e este é um desafio para desenvolvimentos instrumentais que estão em curso. Em ambos os compostos, foi observado uma redução significativa do tamanho de cristalito para pressões acima de ~15 GPa, associada a uma importante redução da microdeformação de rede. Este mecanismo de alívio pode ter contribuído para a preservação da fase de partida.

Para a estrutura $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ foi comprovada contundentemente a correlação entre os processos de amorfização e de decomposição sob pressão. Esse material é susceptível a um processo de decomposição que à pressão atmosférica ocorre à 227°C. No entanto, a pressões superiores a 14 GPa, a cristalização de prata metálica foi observada depois de um aquecimento moderado a 150°C, enquanto o restante do material, permanece em uma fase desordenada. A fase amorfa que pode ser retida em condições ambiente é semelhante à fase amorfa obtida pela desestabilização estrutural induzida por pressão em $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$. As estruturas desses cianetos metálicos são formadas por um arranjo de unidades poliédricas rígidas ligadas por pontes C-N, com interações fracas entre átomos metálicos. O estudo de diferentes estruturas com estas características seria importante para uma melhor compreensão do papel da estrutura de partida sobre a natureza das fases produzidos pela decomposição sob pressão.

Para o $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, os resultados também confirmam que a amorfização induzida por alta pressão é associada a um processo de decomposição cineticamente impedido. Foi

caracterizada inequivocamente a produção de estruturas amorfas distintas para as amostras processadas sob pressão (7,7 GPa) dependendo se a amostra sofre ou não um tratamento de desidratação prévia em vácuo. Em relação à estrutura amorfa obtida 7,7 GPa/200°C para a amostra não desidratada, a fase produzida a 7,7 GPa/250°C, para amostra desidratada, apresenta uma perda adicional de ordenamento de curto alcance. Essas diferenças estruturais entre as duas fases são principalmente associadas a alterações da vizinhança química em torno dos átomos de Cobalto e são consistentes com um processo de amorfização associado a uma decomposição cineticamente limitada.

A estrutura da fase amorfa, obtida a partir da amostra não desidratada e processada a 7,7 GPa/200°C, foi modelada usando espalhamento de raios X anômalo e simulação pelo método de Monte Carlo reverso. Os resultados indicam que o ambiente químico em torno dos átomos metálicos na fase amorfa são bastante diferentes daqueles observados na fase cristalina. Existe uma grande distorção estrutural em torno desses átomos, mais acentuadamente ao redor dos átomos de Co, provavelmente associada ao colapso das unidades estruturais octaédricas $\text{Co}(\text{CN})_6$ e $\text{Fe}(\text{NC})_6$ da fase cristalina de partida. Esse resultado combinado com a possível formação de estruturas CN_x tipo grafeno está de acordo com um mecanismo de amorfização induzida por pressão associada a uma decomposição cineticamente impedida. A susceptibilidade de estruturas relativamente simples, como a do $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$, a um processo de decomposição estimulado por pressão sugere que este tipo de fenômeno pode ter um papel de importância na instabilidade estrutural sob pressão de compostos de estruturas poliedrais conectadas por cianetos, em particular as de alta complexidade, como nos materiais chamados de “metal-organic frameworks”.

REFERÊNCIAS

- [01] S. L. SUIB. "A review of open framework structures". *Annu. Rev. Mater. Sci*, ed. 26, p. 135, 1996.
- [02] N. L. ROSS. "Framework structures". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry – High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry*, p. 257, 2000.
- [03] C. A. PEROTTONI. "Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões". Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física, UFRGS. Porto Alegre, 2000.
- [04] J. CATAFESTA. "Comportamento estrutural sob altas pressões de materiais com expansão térmica anômala". Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). UFRGS. Porto Alegre, 2011.
- [05] H. L. BRIXNER. " π -GMO: another modification of $Gd_2(MoO_4)$ ". *Mater. Res. Bull*, v.7, p.879, 1972.
- [06] O. MISHIMA, L. D. CALVERT, E. WHALLEY. "melting ice' at 77K and 10Kbar: a new method of making amorphous solids". *Nature*, v. 310, p. 393, 1984.
- [07] S. M SHAMA, S. K. SIKKA. "Pressure-induced amorphization in materials". *Prog. Mater. Sci.*, v. 40, 1996.
- [08] E. G. PONYATOVSKY, O. I. BARKALOV. "Pressure-induced amorphous phases". *Mater. Sci. Rep.*, v.8, p. 147, 1992.
- [09] Y. G. GOGOTSI, A. KAILER, K. G. NICKEL. "Phase transformation in materials study by micro-Raman spectroscopy of indentations". *Mater. Res. Innovat.*, v3, 1997.
- [10] P. GILLET, J. BADRO, B. VARREL, P. F. McMILLAN. "High-Pressure behavior in alpha- $AlPO_4$: amorphization and the memory-glass effect". *Phys. Rev. B*, v. 11262, p. 51, 1995.
- [11] S. K. SIKKA. "Negative thermal expansion and its relation to high-pressure". *J. Phys.: Condens. Mater.*, v.1033, p. 16, 2004.
- [12] T. VARGA. "Synthesis and characterization of some low and negative thermal expansion materials". Tese (Doutorado em Física) Georgia Institute of Technology, Georgia, 2005.
- [13] K. UMEMOTO. "Amorphous pressure-induced transition in ice XI". *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 10, 2004.
- [14] D. P. VARN, G. S. CANRIGHT. "The crystal problem for polytypes". *Acta Cryst. A*, v. 57, p.4, 2001.
- [15] R. J. SPEEDY. "Models for the amorphization of compressed crystal". *J. Phys.: Condens. Mater.*, v.10907, p. 8, 1996.
- [16] J. H. NGUYEN, M. B. KRUGER, R. JEANLOZ. "Evidence for "partial" (sublattice) amorphization in $Co(OH)_2$ ". *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p. 1936, 1997.
- [17] S. BUSTINGORRY, E. A. JAGLA. "Mechanical versus thermodynamical melting in pressure-induced amorphization: the role of defects". *Phys. Rev. B*, v. 69, 2004.
- [18] A. S. PEREIRA, C. A. PEROTTONI, J. A. H. JORNADA. "Raman Spectroscopy As A Probe for In situ Studies of Pressure-Induced Amorphization: Some Illustrative Examples", *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 34, p. 578-586, 2003.
- [19] A. K. ARORA. "Pressure-Induced Amorphization", *Advances in High Pressure Science and Technology*, p. 545-565, 2001.
- [20] < <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> > Acessado em 2009.
- [21] < <http://sdpd.univ-lemans.fr/cod/> > Acessado em 2009.
- [22] A. S. HUDSON, "Molecular engineering in the design of microwave ferrimagnetic garnets" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.3, p. 251-268, 1970.
- [23] X. Z. GUO, B. G. RAVI, P. S. DEVI, J. C. HANSON, J. MARGOLIES, R. J. GAMBINO, J. B. PARISE, S. SAMPATH. "Synthesis of yttrium iron garnet (YIG) by citrate-nitrate gel combustion and precursor plasma spray processes". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 295, p. 145-154, 2005.
- [24] P. BOWEN, C. CARRY. "From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides". *Powder Technology*, v. 128, 248-255, 2002.

- [25] J. S. KUM, S. J. KIM, IN-BO SHIM, C. S. KIM, “*Magnetic Properties of Ce-Substituted Yttrium Iron Garnet Ferrite Powders Fabricated Using a Sol-Gel Method.*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272-276, 2004, p. 2227-2229.
- [26] D. CRUICKSHANK, “*1–2 GHz Dielectrics and Ferrites: Overview and Perspectives.*” *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, v. 23, p. 2721-2726.
- [27] CHIEN-YI TSAY, CHU-YU LIU, KUO-SHUNG LIU, I-NAN LIN, LONG-JANG HU, TUNG-SHENG YEH. “*Low Temperature Sintering of Microwave Magnetic Garnet Materials.*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 239, p. 2490-2494, 2002.
- [28] P. VAQUEIRO, M. A. LOPEZ-QUINTELA, J. RIVAS, J. M. GRENECHE. “*Annealing Dependence of Magnetic Properties in Nanostructured Particles of Yttrium Iron Garnet Prepared by Citrate Gel Process.*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 169, p. 56-58, 1996.
- [29] Y. BAE LEE, K. PYO CHAE, S. HO LEE, “*Mössbauer study of substituted YIG, Y-Gd-Fe-In-O system.*” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 62, p. 1335-1340, 2001.
- [30] F. GRASSET, S. MORNET, J. ETOURNEAU, H. HANEDA, J.-L BOBET. “*Effects of BallMilling on the Grain Morphology and the Magnetic Properties of Gd₃Fe₃Al₂O₁₂ Garnet Compound.*” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 359, p. 330 – 337, 2003.
- [31] R. D. PEELAMEDU, R. ROY, D. AGRAWAL. “*Anisothermal Reaction Synthesis of Garnets, Ferrites, and Spinel in Microwave Field.*” *Materials Research Bulletin*, v. 36, p. 2723-2739, 2001.
- [32] J. OSTORÉRO, M.GASGNIER, A. PETIT. “*Yttrium Iron Garnet and Y, Fe Binary Oxides Synthesized by Microwave Monomode Energy Transfer.*” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 262-263, p. 275-280, 1997.
- [33] P. GROSSEAU, A. BACHIORRINI, B. GUILHOT. “*Preparation of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet Ceramics.*” *Powder Technology*, v. 93, p. 247-251, 1997.
- [34] S. MUSIC, S. POPOVIC, I. CZAKO-NAGY, F. GASHI, “*Formation of Oxide Phases in the System Fe₂O₃-Gd₂O₃ Part II.*” *Journal of Materials Science Letters*, v. 12, p. 869-873, 1993.
- [35] S. MUSIC, V. ILAKOVAC, M. RISTIC, S. POPOVIC. “*Formation of Oxide Phases in the System Fe₂O₃-Gd₂O₃.*” *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 1011-1015, 1992.
- [36] A. SZTANISZLAV, E. DTERIK, L. FETTER. “*Investigation of Garnet Formation by Sintering of Y₂O₃ and Fe₂O₃.*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 41, p.75-78, 1984.
- [37] L. B. KONG, J. MA, H. HUANG. “*Low Temperature Formation of Yttrium Aluminum Garnet from Oxides via a High-Energy ball Milling Process.*” *Materials Letters*, v. 56, p. 344-348, 2002.
- [38] S. N. PATANKAR, D. ZHANG, G. ADAM, F. H. (SAM) FROES. “*Processing of Yttrium-Aluminum Garnet under Non-Equilibrium Conditions.*” *Journal of Alloys and Compounds*, v. 353, p. 307-309, 2003.
- [39] A. F. PADILHA, F. AMBROZIO FILHO, “*Técnicas de Análise Microestrutural*”, editora Hemus, 1985.
- [40] S. C. ZANATA, “*Síntese das granadas GdIG e YIG por moagem de alta energia.*” Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, UEM. Maringá, 2006.
- [41] C. S. KIM, B. KI MIN, S. JIN KIM, S. RO YOON, Y. RANG UHM. “*Crystallographic and Magnetic Properties of Y₃Fe_{5-x}Al_xO₁₂.*” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 254-255, p. 553-555, 2003.
- [42] S. HO LEE, K PYO CHAE, S. W. HONG E Y. BAE LEE. “*Mössbauer Study of Y₃-xFe_{5-x}O₁₂ and Y₃-xIn_xFe₅O₁₂ (x=0,0; 0,0,18; 0,33) System.*” *Solid State Communications*, v. 83, p. 97-100, 1992.
- [43] M. S. LATAIFEH E A. D. LEHLOOH. “*Mössbauer Spectroscopy Study of Substituted Yttrium Iron Garnets.*” *Solid State Communications*, v. 97, p. 805-807, 1996.

- [44] M. VAIDYA, P. H. UMADIKAR, “*Magnetic and Mössbauer Studies of Sn Substituted Rare Earth Iron Garnet*”. Journal Physics Chemical Solids, v. 52, p.832-832, 1991.
- [45] S. GELLER, M. A. GELLEO. “*Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth iron garnets*”. Acta Cryst., v. 10, p. 239, 1957.
- [46] N. FUNAMORI, T. YAGI, N. MIYAJIMA, K. JUJINO. “*Transformation in Garnet from Orthorhombic Perovskite to LiNbO₃ Phase on Release of Pressure*”. Science Magazine, v. 275, n. 5299, p. 513-515, 1997.
- [47] M. SHIMADA. “*Dense Forms of Rare Earth-Iron Garnets, YIG, GDIG and TbIG*”. Japanese Journal of Applied Physics, v. 11, p. 964-968, 1969.
- [48] S. GELLER, G. P. ESPINOSA, P. B. CRANDALL “*High-Pressure Experiments on Yttrium Iron Garnet*”. Journal of the American Ceramic Society, v. 53, n.6, p. 352-355, 1969.
- [49] Citado por Geller [45]: M. MAREZIO, J. P. REMEIK, A. JAYARAMAN, “*High Pressure Decomposition of Synthetic Garnets*”. J. Chem. Phys., v.45, p. 1821-1824, 1966.
- [50] A. G. GAVRILUK, V. V. STRUZHUKIN, I. S. LYUBUTIN, M. I. EREMENTS, I. A. TROJAN, V. V. ARTEMOV. “*Equation of State and High Pressure Irreversible Amorphization in Y₃Fe₅O₁₂*”. Pis'ma v ZhETF, v. 83, p. 41-45, 2006.
- [51] A. B. GARG, S. CHAUDHURY, S. C. PARTIDA, V. VIJAYAKUMAR. “*Structural Phase Stability of Rare Earth Iron Garnet, Gd₃Fe₅O₁₂ against pressure: in situ X-Ray Diffraction Study*”. AIP Conf. Proc., v. 1349, p. 127-128, 2010.
- [52] B. A. GIZHEVSKI, Y. P. SUKHORUKOV, E. A. GAM'SHIMA, N. N. LOSHKAREVA, A. V. TELEGIN, N. I. LOBACHEVSKAYA, V. S. GAVIKO, V. P. PILYUGIN, “*Optical and Magneto-Optical Properties of Nanostructured Yttrium Iron Garnet*”, Phys. Solid State, v. 51, n. 9, p. 1836-1842, 2009.
- [53] P. R. ROVANI. “*Estruturas Tipo Grandas Sob Alta Pressão e Temperatura*”. Dissertação (Mestrado em Física). IF. UFRGS. Porto Alegre, 2010.
- [54] V. R. LUNARDI. “*Degradação Biológica de Cianeto: A Importância do Desenvolvimento de Tecnologia Para a Obtenção de Um Tratamento Biológico*”. Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, v.4, p. 44-51, 1998.
- [55] S. MARGADONA, K. PRASSIDES, A. N. FITCH. “*Zero thermal expansion in a Prussian Blue analogue*”. J. Am. Chem. Soc., v. 126, p. 15390, 2004.
- [56] A. L. GOODWIN, M. J. CONTERIO, M. T. DOVE, J. S. O. EVANS, D. A. KEEN, L. PETERS, M. G. TUCKER. “*Colossal positive and negative thermal expansion in the framework material Ag₃[Co(CN)₆]*”. Science, v. 319, p. 794, 2008.
- [57] M. J. CONTERIO, A. L. GOODWIN, M. T. DOVE, J. S. O. EVANS, D. A. KEEN, L. PETERS, M. G. TUCKER. “*Local structure in Ag₃[Co(CN)₆]: colossal thermal expansion, rigid unit modes and argentophilic interactions*”. J. Phys.: Condens. Matter, v. 20, p. 255225, 2008.
- [58] A. L. GOODWIN, D. A. KEEN, M. G. TUCKER. “*Large negative linear compressibility of Ag₃[Co(CN)₆]*”. PNAS, v.105, p. 18708, 2008.
- [59] REKHA RAO, S. N. ACHARY, A. K. TYAGI, AND T. SAKUNTALA. “*Raman spectroscopic study of high-pressure behavior of Ag₃[Co(CN)₆]*”. Phys. Rev. B, v. 84, p 054107, 2011
- [60] J. CATAFESTA, G. R. HAINES, J. E. ZORZI, A. S. PEREIRA, C. A. PEROTTONI. “*Pressure-induced decomposition of Fe[Co(CN)₆]*. Phys. Rev. B, v. 77, 2008
- [61] A. JAYARAMAN. “*Diamond anvil cell high-pressure physical investigations*”. Rev. Mod. Phys., v. 55, p. 65., 2008.
- [62] M. SEAL. “*Diamond anvils*”. High Pressure-High Temp. v.16, p. 573, 1984.
- [63] F. P. BUNDY. “*Ultra-high pressure apparatus*”. Physics Reports , Amsterdam, v.167, n. 3, p. 133-176, Sept. 1988.
- [64] <http://unit.aist.go.jp/ce-core/cerc/rep2002/img/bussei_fig1_2.gif> Acessado em 2010.

- [65] H. T. HALL. “*High pressure, high temperature, perspectives in material research*. In: L. HINNEL, J. J. HARWOOD, W. J. HARRIS Jr. ”*Office of Naval Research, Perspectives in materials research*”, p. 730-738. 1993.
- [66] W. J. KINDLEIN JR, C.A. CASANOVA, J. A. JORNADA. “*Calibração de pressão em câmaras para síntese de materiais superduros*”. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 11, 1994, Águas de São Pedro. Anais . São Paulo: Pannon Gráfica, v. 2, p. 1427-1430. 1994.
- [67] A. E. L. VILLANUEVA. “*Produção de Novos Materiais Carbonáceos por Altas Pressões*”. 2003. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física, UFRGS. Porto Alegre, 2003.
- [68] W. D. CALLISTER. “*Ciência e Engenharia dos materiais*”. LTC. Brasil, p. 20-40, 2002.
- [69] G. J. PIERMARINI, S. BLOCK. “*Ultrahigh pressure diamond anvil cell and several semiconductor phase transitions pressure in relation to the fixed point pressure scale*”. Rev. Sci. Instrum., v. 46, p. 973, 1975.
- [70] D. J. DUNSTAN, I. L. SPAIN. “*The technology of diamondanvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction*”. J. Phys. E: Sci.Instrum., Bristol, v. 22, n. 11, p. 913-923, Nov. 1989.
- [71] I. L. SPAIN, D. J. DUNSTAN. “*The technology of diamondanvil high-pressure cells: II. Operation and use*”. J. Phys. E:Sci. Instrum., Bristol, v. 22, n. 11, 923-933, Nov. 1989.
- [72] A. S. PEREIRA. “*Estabilidade de fases de ZrO₂ sob altas pressões*”. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física, UFRGS. Porto Alegre, 1995.
- [73] G. J. PIERMARINI, S. BLOCK. “*Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 Kbar*”. J. Appl. Phys., v. 46, p. 2774-2780, 1975.
- [74] D. L. DECKER. “*Equation of state of NaCl and its use as a pressure gauge in high-pressure research*”. J. Appl. Phys., v. 36, p. 157-161, 1965.
- [75] D. L. DECKER. “*High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl*”. J. Appl. Phys., v. 42, p. 3239-3244, 1971.
- [76] J. M. BROWN. “*The NaCl pressure standard*”. J. Appl. Phys, v. 86, p. 5801-5808, 1999.
- [77] H. K. MAO, 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*”. J. Appl. Phys., v. 49, p. 3276-3283, 1978.
- [78] I. F. SILVEIRA et al. “*Calibration of the ruby pressure scale to 150 GPa*”. Phys. Stat. Sol., v. 244, p. 460-467, 2007.
- [79] G. J. PIERMARINI, S. BLOCK, J. D. BARNETT. “*Hydrostaticlimits in liquids and solids to 100 kbar*”. J.Appl.Phys., v. 44p. 5377-5382, 1973.
- [80] R. G. MUNRO et al. “*Model line-shape analysis for the ruby R lines used for pressure measurement*”. J. Appl. Phys., v. 57, p. 165-169, 1985.
- [81] C. A. PEROTTONI, J. A. H. JORNADA. “*Física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante.*” Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 17, p. 39, 2004.
- [82] D. HALLIDAY, R. RESNICK, J. WALKER. “*Fundamentos da Física*”. 4º ed. São Paulo: LTC, v. 4, 1995.
- [82] G. A. MARGARITONDO. “*Primer in synchrotron radiation: everything you wanted to know about SEX (Synchrotron Emission of X-Rays) but were afraid to ask*. Journal of synchrotron radiation, v. 2, p. 148-154, 1995.
- [83] G. A. MARGARITONDO et al. “*Synchrotron radiation in radiology: radiology techniques based on synchrotron sources*”. European Radiology, v.14, p. 1550-1560, 2004.
- [84] F. ARFELLI et al. “*Mammography with Synchrotron Radiation: Phase-Detection*”. Techniques Radiology, v. 215, p. 286-293, 2000.
- [85] A. HAMMERLEY. “*Fit2D*”. 1987-2004, ESRF, Grenoble, França.
- [86] C. M. POFFO. “*Estudo dos Efeitos de Altas Pressões nas Propriedades Estruturais e Ópticas das Ligas Nanoestruturadas FeSb₂ e Sb₂Te₃ Produzidas por Moagem*”. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materias). UFSC. Florianópolis, 2012.

- [87] S. M. DE SOUZA. “*Estudo dos Efeitos de Altas Pressões na Liga Nanoestruturada Bi_2Te_3 Produzidas por Mecano-Síntese*”. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). UFSC. Florianópolis, 2010.
- [88] E. Mendoza. “*The equation of state for solids*”. Eur. J. Phys. V. 3, p. 181, 1982.
- [89] J. H. ROSE, J. R. SMITH, F. Guinea, J. Ferrante. “Universal features of the equation of state of metals”. Phys. Rev. B, v. 29, 2963, 1984.
- [90] J.C. DE LIMA, D. RAOUX, J.M. TONNERRE, D. UDRON, K.D. MACHADO, T.A. GRANDI, C. E.M. DE CAMPOS, T.I. MORRISON. Phys. Rev. B 67, 094210, 2003
- [91] J. C. DE LIMA; C. M. POFFO; S. M. SOUZA; K. D. MACHADO; D. M. TRICHES; T. A. GRANDI; R. S. DE BIASI. Physica. B Condensed Matter, 424, 60, 2013.
- [92] S. M. SOUZA, “Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora Ga_2Se_3 e da liga intermetálica $CoxNb_1$ -amorfa produzidas por mechanical alloying”. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, UFSC. Florianópolis, 2006.
- [93] S. DESGRENIERS, K. LAGAREC. “XRDA – X-Ray Diffraction Analysis”. J. Appl. Cryst. V. 31, p. 109-110. 1998.
- [94] R. KAPLOW, T. A. ROWE, B. L. AVERBACH; “Atomic Arrangement in Vitreous Selenium”, Phys. Rev., 168, 1069.
- [95] A. DURYGIN, V. DROZD, W. PASZKOWICZ, E. WERNER-MALENTO, R. BUCZKO, A. KAMINSKA, S. SAXENA, AND A.SUCHOCKI. Applied Physics Letters, v. 95, p. 141902, 2009.
- [96] R. L. MCGREEVY, L. PUSZTAI; “Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures”, Mol. Simul., 1, 359, 1988.
- [97] R. L. MCGREEVY, M. A. HOWE. “RMC: Modeling Disordered Structures”, Annu. Rev. Mater. Sci., 22, 217, 1992.
- [98] R. L. MCGREEVY. “Reverse Monte Carlo: Fact and Fiction”, J. Non-Cryst. Sol., 156, 94, 1993.
- [99] R. L. MCGREEVY. “Reverse Monte Carlo: Fact and Fiction”, J. Non-Cryst. Sol., 156, 94, 1993.
- [100] C. N. J. WAGNER, Liquid Metals (S. Z. BEER, Marcel Dekker, New York, 1972).
- [101] S.SASAKI, “Anomalous Scattering Factors for Synchrotron Radiation Users, Calculated Using Cromer and Liberman’s Method”. National Laboratory for High Energy Physics, Japan, 1984.
- [102] D. T. CROMER, J. B. MANN, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. 24, 321, 1968.
- [103] Software ORIGIN 6.0, Microcal Software Inc.
- [104] H. P. KLUG, L. E. ALEXANDER. “X-ray diffraction procedures”. John Wiley & Sons. New York, 1974.
- [105] R. RAO, S. N. ACHARY, A. K. TYAGI, T. SAKUNTALA. Phys. Rev. B 84, 054107, 2011.
- [106] A. C. FERRARI, S. E. RODIL, J. ROBERTSON. Phys. Rev. B 67, 155306, 2003.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS PRECURSORES USADOS NA SÍNTESE DAS GRANADAS

Os pós precursores como recebidos, bem como a mistura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3+\text{Eu}_2\text{O}_3$ como-moídas foram analisadas por difração de raios X. Para os sesquióxidos como recebidos, foram feitos refinamentos pelo Método de Rietveld, através do programa *FullProf*.

Os padrões refinados dos pós precursores, assim como os padrões obtidos para as misturas como-moídas, são exibidos nas Figuras A.1 a A.3.

Em todos os refinamentos há um bom ajuste quanto às fases simuladas e dados medidos. Com exceção da Euróbia, nos demais óxidos precursores não há indícios da existência de fases amorfas. Os padrões apresentam “backgrounds” planos e de baixas intensidades.

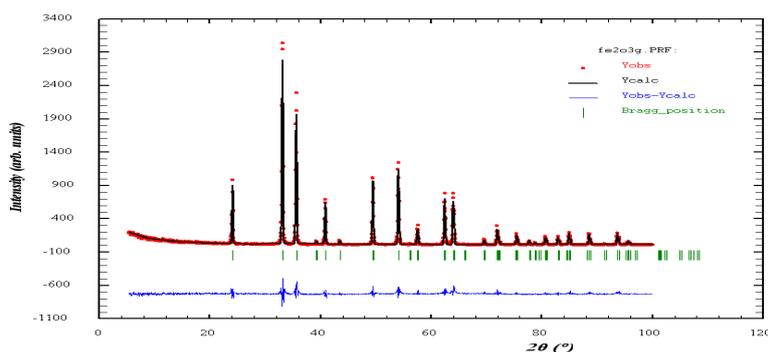


Figura A.1 – Refinamento Rietveld do óxido precursor Hematita, considerando unicamente a fase Fe_2O_3 . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

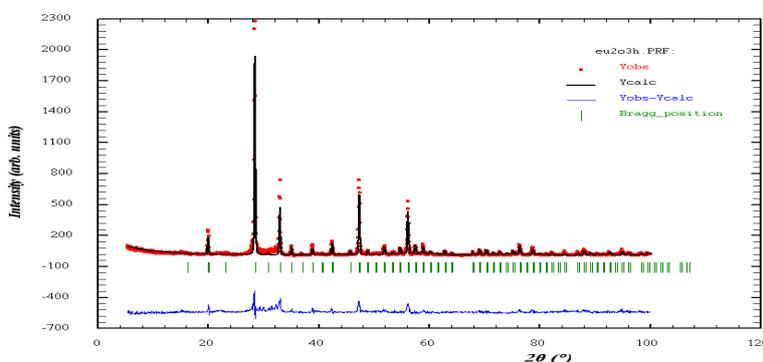


Figura A.2 – Refinamento Rietveld do óxido precursor Euróbia, considerando unicamente a fase Eu_2O_3 . As barras indicam as posições de máximo de difração para esta fase. A curva na parte inferior do gráfico representa a diferença entre os valores medidos e calculados.

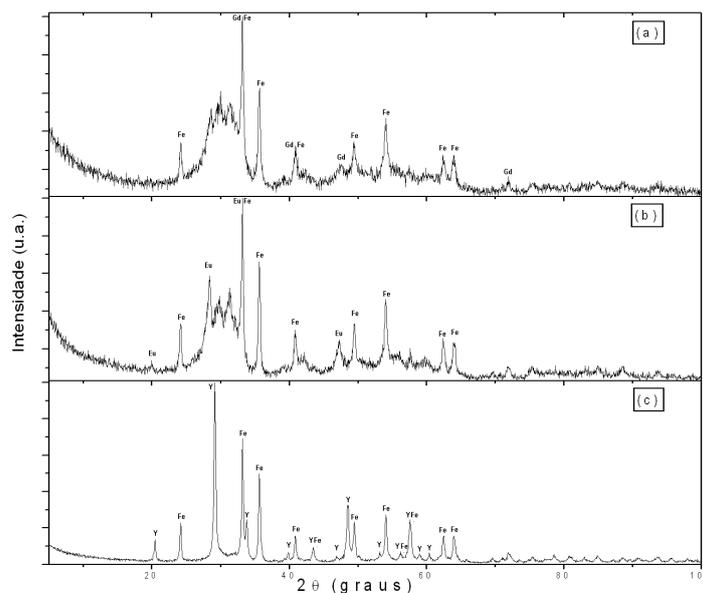


Figura A.3 – Difratogramas das amostras como-móidas correspondentes às misturas de (a) α - Fe_2O_3 + Gd_2O_3 ; (b) α - Fe_2O_3 + Eu_2O_3 ; (c) α - Fe_2O_3 + Y_2O_3 . Os picos correspondentes às fases cristalinas estão indexadas pelo elemento químico constituinte do seu sesquióxido.

A mistura por moagem de alta energia produziu uma significativa amorfização nas misturas de Fe_2O_3 com óxidos de Ítrio e de Terra Raras (Gd e Eu). Nesses casos, também é observada a formação de uma terceira fase cristalina, mas fortemente deformada, que foi identificada como sendo tipo perovskita, em concordância com estudos anteriores de **S. C. ZANATA *et al*** [40].

A fase α - Fe_2O_3 , bem como o Y_2O_3 , preservam relativamente sua cristalinidade após o processo de moagem. O difratograma da mistura desses dois sesquióxidos, essencialmente, corresponde à soma dos picos cristalinos dos óxidos individuais. A produção de uma fase não cristalina foi significativamente menor que a observada para as misturas com os óxidos de Terras Raras. Nas misturas com esses dois últimos, os picos finos observados nos difratogramas correspondem ao α - Fe_2O_3 . Na mistura com Eu_2O_3 , apenas os seus dois picos mais intensos são claramente observados. No caso da mistura $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \alpha$ - Fe_2O_3 , mesmo os picos mais intenso do Gd_2O_3 são pouco evidentes.

APÊNDICE B – PROCESSAMENTOS EM ALTA PRESSÃO E TEMPERATURA EM CÂMARAS DE GRANDE VOLUME.

Detalhes da geração de altas pressões e de altas temperaturas, características instrumentais da prensa, das câmaras, do sistema de aquecimento e dos demais aparatos usados, bem como as formas e os resultados das calibrações de pressão e temperatura adotados neste trabalho são mais detalhadamente descritos neste apêndice.

B.1 Conjunto Gaxeta e Célula de Reação

Como já foi referido, o uso de gaxetas compressíveis, pistões cônicos ou outros componentes nos aparatos de alta pressão, foram estabelecidos desde os trabalhos de P.W Bridgman. Existem diferentes variáveis que permitem à gaxeta cumprir com suas funções, que são essencialmente:

i- Transmissão e distribuição da força externa aplicada, o que ocorre pelo movimento do material da gaxeta, por sua simples compressão e pelo seu escoamento plástico;

ii- Atuação como selo mecânico, para confinamento do material que está sendo comprimido pelas bigornas que avançam. Sendo as forças de compressão e confinamento antagônicas, estas devem ser equilibradas;

iii- Fornecimento de suporte lateral adequado para as bigornas. Adequando-se à borda interna da gaxeta, as superfícies dos componentes do aparato de alta pressão estão sujeitas a toda a pressão gerada no interior da câmara. Por outro lado, as superfícies que não estão em contato com a gaxeta estão expostas só à pressão atmosférica. Idealmente, a pressão exercida pela gaxeta contra os componentes do aparato deveria decrescer gradualmente, desde um valor máximo, na superfície em contato com o material a ser comprimido, até a pressão atmosférica na borda da gaxeta. Dessa forma, seria evitada uma linha demarcadora rígida entre a pressão no interior da câmara e a pressão atmosférica, resultando num gradiente não abrupto de tensão sobre o material das bigornas [63-65].

A gaxeta deve ter um desenho que permita cumprir com as funções acima especificadas e operar sem absorver uma parcela significativa do trabalho mecânico que é realizado para acionar o dispositivo. Qualquer absorção de energia deveria ser usada para fornecer um gradiente de pressão mais suave desde o interior até as bordas da gaxeta, fornecendo uma componente de suporte adequada para as bigornas.

Para cumprir esse tipo de função, o material de que é feita a gaxeta deveria ser extremamente compressível ou deveria escoar com muita facilidade. Essa última condição é cumprida pelos materiais que tem baixo coeficiente de atrito interno. Por outro lado, para confinar o material no interior da câmara, o material da gaxeta não pode ser expelido ou demasiadamente extrudado pelas altas componentes laterais da tensão imposta sobre ela. Para tanto, a gaxeta não deveria ser construída com um material que apresenta baixo coeficiente de atrito interno, ou baixo coeficiente de atrito contra as componentes do aparato de pressão, ou os dois casos. Na obtenção de um compromisso adequado, entre essas exigências de propriedades antagônicas para o material da gaxeta, reside boa parte do esforço de desenvolvimento da tecnologia de câmaras de alta pressão de bigornas e da produção das gaxetas.

As gaxetas, usadas nas câmaras toroidais do LAPMA, portanto nesse trabalho, são fabricadas usando como matéria base CaCO_3 misturado com 15% de Al_2O_3 . Tomando como referência o peso destes materiais, agrega-se 20% de Poliacetato de Vinila (PVA). O PVA é adicionado na forma de solução aquosa com concentração de 10%. Depois de passar por um processo de secagem em temperaturas de até 60°C , até atingir uma umidade de 4% em relação à massa da matéria seca contida na solução, é pesada uma quantidade de material que permita compactar, numa matriz apropriada, uma gaxeta com 9,8 mm de altura na parte central. A pressão de compactação usada é de 0,2 GPa. Depois deste passo, as gaxetas são queimadas a 100°C durante uma hora.

No interior das gaxetas é montado um conjunto de elementos especiais, que permitirá o processamento adequado do material escolhido. A configuração dessa célula de reação/processamento (Figura B.1) permite o isolamento do material do meio externo e a transmissão da pressão para a amostra. Além disso, ela proverá condições para o aquecimento da amostra, pela passagem de corrente elétrica através de um elemento resistivo em carbono.

As formas e dimensões da configuração devem permitir uma montagem apropriada e um ajuste tal em seu encaixe no lugar adequado, que elimine movimentos de acomodação durante a aplicação da pressão. Com exceção da amostra, todos os materiais que fazem parte da configuração são usinados em torno mecânico.

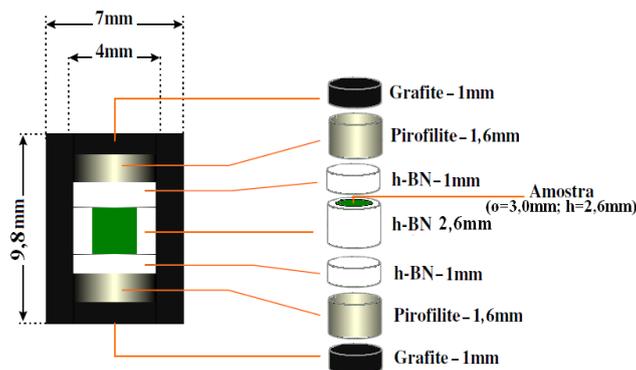


Figura B.1 – Esquema da configuração de processamento de uma célula de alta pressão.

A configuração, mostrada na Figura B.1, é formada por um cilindro oco com suas bases circulares separadas, feitos em grafite. Em contato com cada uma das bases de grafite, e na parte interna, encontram-se dois discos de pirofilite. No espaço interior, delimitado pelos discos de pirofilite e a parede interna do cilindro de grafite, coloca-se um cilindro oco feito em nitreto de boro hexagonal (h-BN) com suas bases circulares livres. No interior desse cilindro de h-BN é que é colocada a amostra a ser processada.

Devido a sua alta condutividade elétrica e térmica, o grafite participa como elemento aquecedor do material confinado no interior da configuração. O aquecimento é feito eletricamente pela passagem de uma corrente elétrica alternada através do cilindro de grafite.

O h-BN é usado por ser um sólido macio (garantindo boas condições de hidrostaticidade sobre a amostra), que adicionalmente possui uma alta inércia química e boa condutividade térmica. Isso evita a contaminação da amostra e permite uma distribuição homogênea de temperatura e pressão sobre a mesma até um valor limite em torno de 9 GPa, aproximadamente o valor máximo de resistência mecânica dos materiais constituintes dos dispositivos de alta pressão.

A pirofilite, que tem uma dureza razoável, quando queimada à 1000°C, melhora as condições de hidrostaticidade e a eficiência na geração de altas pressões, pois diminui a variação total do volume do conjunto. Ao mesmo tempo, sua baixa condutividade térmica facilita o isolamento térmico, melhorando a eficiência de aquecimento e a homogeneidade da temperatura sobre o material confinado dentro do h-BN [66].

B.2 Prensa Hidráulica e Sistema de Aquecimento

Para o processamento das amostras, foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de atingir 400 tonf. A força aplicada pela prensa, que é proporcional à pressão de óleo, é obtida

a partir do sinal de um transdutor tipo LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*), acoplado ao sistema hidráulico. Por razões de segurança, a pressão de óleo também é monitorada diretamente através de um manômetro.

O sistema de acionamento da prensa permite o controle da força aplicada. É possível ajustar a taxa de aumento e diminuição da força, bem como manter uma força constante sobre a câmara durante o período de tempo necessário ao processamento em alta pressão.

O sistema de aquecimento é controlado mediante um transformador tipo Variac, com seu secundário acoplado ao primário de um transformador de potência. A corrente elétrica do secundário do transformador de potência, que é controlada pelo Variac, é a corrente que circula pelo forno de grafite, por meio de uma conexão elétrica feita através dos pistões da prensa.

Os valores da voltagem e da corrente registradas no secundário do transformador de potência são usados para o cálculo da potência elétrica requerida para o aquecimento. Na Figura B.2 observa-se o diagrama elétrico do sistema [66].

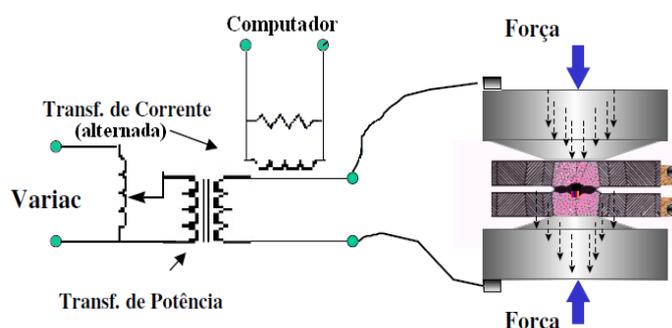


Figura B.2 – Diagrama elétrico do sistema de aquecimento [66].

Esse sistema de aquecimento permite atingir temperaturas até valores da ordem de 2000°C. Para minimizar o aquecimento dos pistões da prensa, emprega-se um sistema de refrigeração que usa um fluxo de ar comprimido permanente durante o processo de aquecimento, estabilização e resfriamento da amostra.

B.3 Calibração de Pressão e de Temperatura

Em função da geometria da câmara toroidal, a medida da pressão que a amostra está submetida não pode simplesmente ser obtida a partir de uma razão simples entre a força e a área em que é aplicada. Nesses casos, a calibração de pressão é feita com materiais apropriados, que vão formar parte da configuração para o processamento. O material empregado como calibrante deve ter a característica de apresentar mudanças bruscas na resistividade elétrica pelo efeito da pressão, como consequência de uma transição de fase. A idéia básica da calibração é estabelecer

uma correlação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara, que possa ser usada em processamentos posteriores.

A Tabela B.1 mostra os valores de pressão de mudança de fase para alguns materiais utilizados na calibração de pressão [64]. No presente trabalho, foi usado o Bismuto como calibrante de pressão. A forma da configuração na célula usada para monitorar a resistência elétrica do calibrante é mostrada na Figura B.3.

Tabela B.1 – Pressão aproximada de transição de fase dos diferentes compostos usados para calibração de pressão à temperatura ambiente.

Composto	Pressão (GPa)
Bi-I-II	2,55
Bi II-III	2,67
Tálio	3,66
Itérbio	4,0
Seleneto de Pb	4,33
Telureto de Pb	5,1
Bário	5,5
Bi V-VII	7,7

Em relação à configuração usual, a principal alteração é o seccionamento do cilindro de grafite em duas metades, que servirão como eletrodos, para a medida elétrica. Sendo o calibrante um condutor, é necessário construir um sistema de medida isolado eletricamente, deixando dois terminais de cobre livres para contato com as metades superior e inferior do cilindro de grafite.

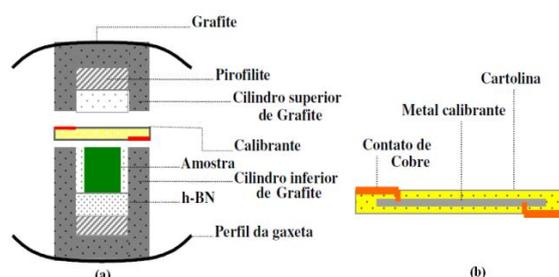


Figura B.3 – (a) Esquema montagem da calibração de pressão (b) Detalhe do isolamento do calibrante [Adaptados de 66].

Usando o circuito, é feito passar uma corrente elétrica constante gerando uma tensão que vai variar com a mudança da resistência elétrica do calibrante. A mudança na resistência é um indicador formal das transições de fase e ocorrerão em pressões características. A Figura B.4

mostra um gráfico usado para a calibração de pressão, em temperatura ambiente, usada neste trabalho, reproduzido para cada novo lote de gaxeta.

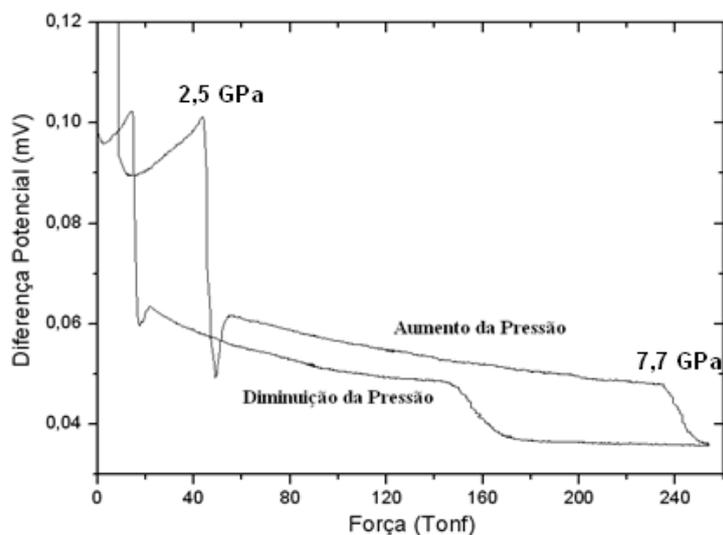


Figura B.4 – Variação do potencial elétrico do Bismuto em relação à força aplicada, curva de calibração usada como referência neste trabalho.

Para a calibração de temperatura, é usado um termopar inserido diametralmente no interior do conjunto gaxeta-célula de reação. O termopar é confinado em um tubo fino de alumina, que assegura seu isolamento elétrico (Figura B.5).

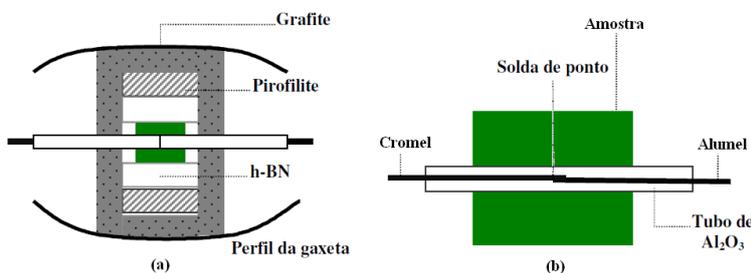


Figura B.5 – Esquema montagem da calibração de temperatura [Adaptado de 66].

A leitura da tensão gerada pelo termopar permite que seja estabelecida uma correlação entre a potência elétrica fornecida para o aquecimento e a temperatura na região central da amostra, onde fica a junção de medida do termopar. Após a obtenção de curvas de calibração de pressão e temperatura, uma calibração particular para cada patamar de pressão, as amostras podem ser processadas, mantendo-se o controle somente da força e da potência elétrica aplicadas. Isso simplifica enormemente a montagem experimental e o controle do processamento. A Figura B.6, representa uma curva de calibração de temperatura utilizada neste trabalho.

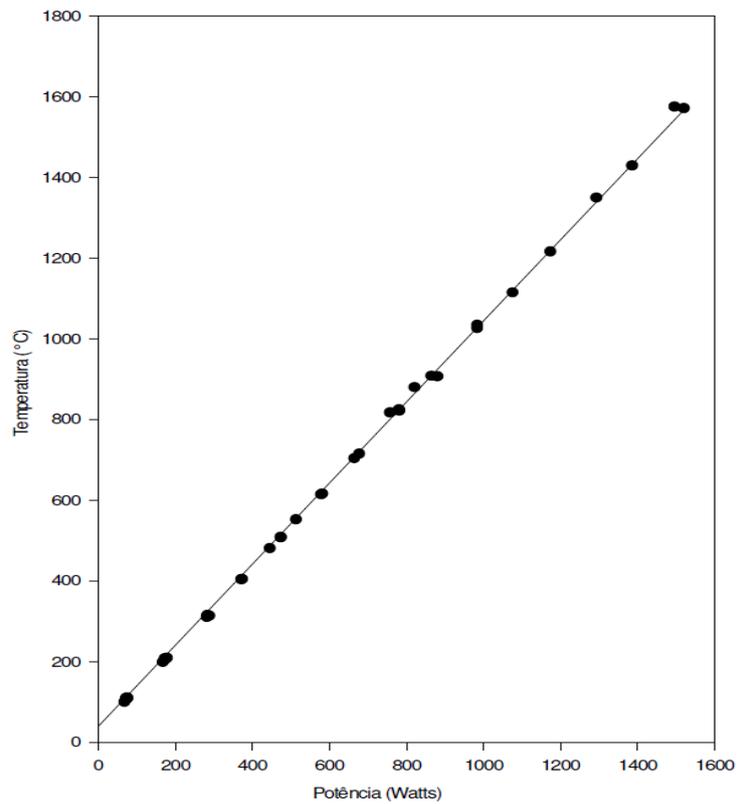


Figura B.6 – Curva de calibração da temperatura usada como referência neste trabalho.

Em geral, é recomendável realizar calibrações de pressão e temperatura para cada lote de gaxetas fabricadas. Isso vai garantir que os processamentos sejam feitos com maior confiabilidade e reprodutibilidade.

APÊNDICE C – PROCESSAMENTOS E AFERIÇÃO DA PRESSÃO EM CÂMARAS DE PEQUENO VOLUME

C.1 A DAC de Piermarini-Block

Nesta pesquisa, a câmara usada é uma DAC do tipo **Piermarini e Block** [66], feita nas instalações do IF-UFRGS.

Os diamantes, além de servir como bigornas para a geração de altas pressões, fornecem o acesso óptico à amostra, permitindo a realização de diversas medidas espectroscópicas, no intervalo de comprimento de onda entre o infravermelho e o ultravioleta próximo, assim como medidas que utilizem raios X de energia superior a cerca de 10 keV [69,70].

Três características principais estão relacionadas ao uso de DACs, como técnica de altas pressões [72]:

- i- Utilização de gaxetas metálicas entre as bigornas de diamantes;
- ii- Introdução de meios transmissores de pressão;
- iii- Desenvolvimento da técnica da fluorescência do rubi para a medida da pressão no interior da DAC.

Neste caso, as gaxetas usadas eram feitas de lâminas de Tungstênio metálico e exercem duas funções igualmente importantes, pois servem de contenção para a amostra e o meio transmissor de pressão (melhorando a condição de hidrostaticidade) e fornece sustentação lateral às bigornas de diamante, evitando tensões trativas na ponta do diamante, que poderiam provocar sua ruptura.

C.2 .O Método da Fluorescência do Rubi

A estimativa, com exatidão e precisão, do valor da pressão a que as amostras se encontram submetidas em experimentos com a DAC, constitui um problema de metrologia dos mais interessantes. Acima de uns poucos GPa, a deformação plástica e o atrito interno entre os componentes dos diversos dispositivos geradores de altas pressões impede que a pressão atuando sobre a amostra seja estimada diretamente, a partir de sua definição formal, como a razão entre a força e a área sobre a qual ela é aplicada. A evolução da técnica de geração de altas pressões teve, portanto, de ser acompanhada do desenvolvimento de procedimentos experimentais que permitiram avaliar indiretamente a pressão à qual se está submetendo o material em estudo.

Piermarini et al [73] propuseram, em 1975, a utilização da linha *RI* de fluorescência do rubi como calibrante de pressão *in situ*. À pressão e temperatura ambiente, a linha *RI* do dubleto de fluorescência do rubi apresenta um comprimento de onda de cerca de 6942 Å, que varia linearmente com a pressão. Desta forma, utilizaram como padrão primário de pressão a equação de estado do NaCl, calculada por Decker a partir de potenciais interiônicos semi-empíricos [73-75]. Observando conjuntamente o espectro de difração de NaCl e o deslocamento da posição do pico de fluorescência *RI* do rubi, em função da pressão, **Piermarini et al** estabeleceram uma escala de pressão baseada na medida do espectro de fluorescência do rubi.

Posteriormente, **Mao et al** [77] estenderam o limite de pressão acessível à técnica do rubi até cerca de 150 GPa, observando um desvio da linearidade acima de 30 GPa. Mais recentemente, **Silvera et al** [78] demonstraram a viabilidade técnica da excitação e observação do espectro de fluorescência do rubi a pressões de até 150 GPa. Estabelecendo a seguinte relação, que foi a usada para os cálculos de pressão das amostras processadas para compor este trabalho:

$$P = \left(\frac{A}{B} \right) \left[\left| \frac{\lambda}{\lambda_0} \right|^B - 1 \right]$$

onde λ , (em Å) é o comprimento de onda da linha *RI* do espectro de fluorescência do rubi à pressão P e λ_0 o valor equivalente à pressão ambiente; A e B são duas constantes, tais que $A=1904$ e $B=7,665$.

Além de possibilitar a medida da pressão a que a amostra se encontra submetida dentro da DAC, a técnica de fluorescência do rubi fornece um meio de verificar a condições de hidrostaticidade do meio, pois a largura dos picos do dubleto aumenta consideravelmente à medida que o rubi é sujeito a tensões desviatóricas, tal como ilustra a Figura C.1 [78,79].

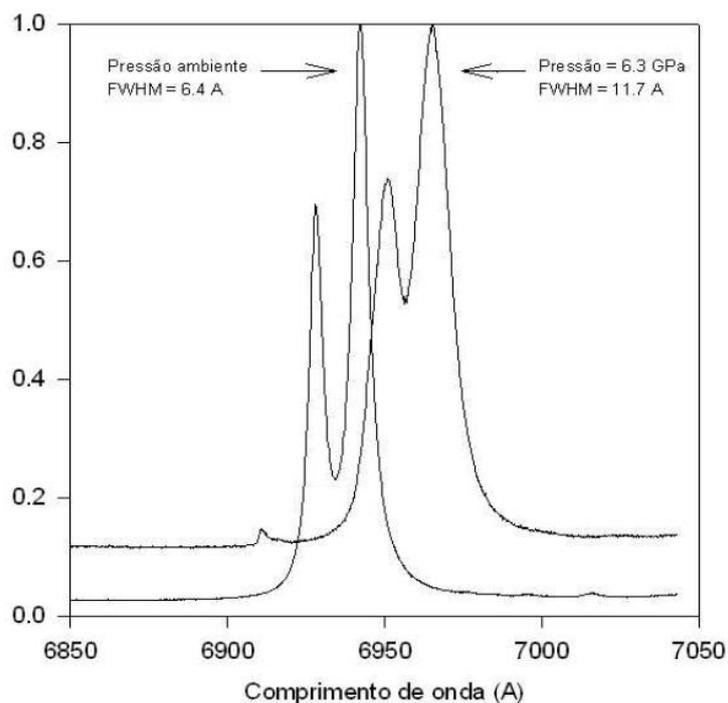


Figura C.1 – Evolução do duplete de fluorescência do rubi (*R2*, *R1*, da esquerda para a direita) com a pressão. O meio transmissor de pressão, neste caso, é NaCl. Na legenda, FWHM (da sigla inglesa para Full Width at Half Maximum) representa o valor da largura a meia altura do pico *R1* do duplete de fluorescência do rubi. O pequeno pico, que aparece em torno de 6910Å, no espectro obtido a 6.3 GPa, corresponde ao pico Raman do modo totalmente simétrico do diamante que constitui a bigorna da DAC [76].

C.3 Espectrômetro Utilizado

Para medida da fluorescência do rubi carregado na DAC, foi usado um espectrômetro Raman, desenvolvido no laboratório para medidas *in situ* de amostras na DAC e aperfeiçoado no presente trabalho. A espectroscopia Raman é um método de análise não destrutivo, no qual se faz incidir um feixe de luz monocromática de um laser sobre a amostra. Uma fração muito pequena dessa luz sofre um espalhamento com mudança na sua frequência (espalhamento inelástico). O conjunto dessas frequências modificadas é o que se chama Espectro Raman.

O espectrômetro micro-Raman do LAPMA foi construído acoplado a um microscópio Olympus (modelo BH-2), parcialmente adaptado, com geometria para retro-espalhamento, e permite a obtenção de espectros Raman de regiões com resolução espacial pontuais da ordem de micrometros de uma amostra, até mesmo dentro da câmara de bigornas de diamante. Como fonte de excitação é usada a linha 632,8 nm de um laser de HeNe, cuja potência nominal é de 10 mW. A escolha deste laser foi feita com o intuito de se reduzir a excitação de fluorescência na amostra. A luz espalhada na amostra é dispersa por um monocromador simples (Jobin-Yvon,

modelo iHR320), munido de uma grade de difração holográfica selecionável (600, 1200 ou 1800 linhas/mm). Associado ao monocromador, encontra-se um detector CCD (Jobin-Yvon, modelo Symphony), refrigerado com nitrogênio líquido, com 1024x128 pixels, especialmente sensível na região de comprimento de onda próximo à linha de emissão do laser de HeNe. A componente elástica (espalhamento Rayleigh) é atenuada por um divisor de feixe holográfico (HB-1887, Kaiser Optical Systems, Inc.) e por um filtro Super Notch (HSNF-3057, Kaiser Optical Systems, Inc.), ambos montados no eixo óptico do microscópio. A calibração deste sistema é feita com o uso de uma lâmpada espectroscópica de neônio, colocada em substituição da amostra. A Figura C.2 apresenta um esquema sucinto deste equipamento.

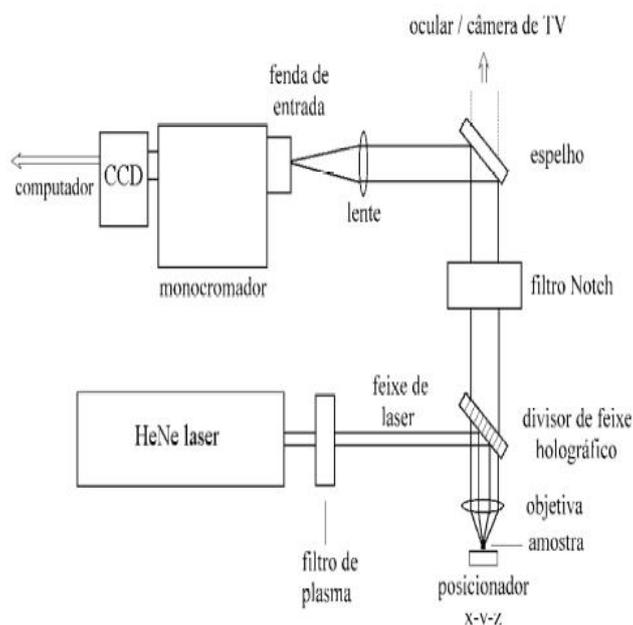


Figura C.2 – Arranjo do microespectrômetro Raman do LAPMA [80].

C.4 Calibração “Zero” do Espectrômetro Raman

Nesta seção são expostos os dados usados para na primeira calibração do espectrômetro Raman instalado no LAPMA, vide a Tabela C.1. Embora possa ser potencialmente irrelevante ao corpo deste texto, fica aqui publicado para alguma necessidade de comparação ou aferição futura que demande um realinhamento do sistema. Esta calibração foi realizada segundo os procedimentos descritos nos manuais do espectrômetro e feito pela exposição de uma lâmpada espectroscópica de Mercúrio, simulando uma abertura de sinal típica às amostrais com o microscópio. O mesmo procedimento foi realizado para as três grades de difração que compõem o aparelho, sendo estas com resoluções distintas.

Tabela C.1 – Primeira relação estabelecida para calibração da posição relativa entre um λ conhecido e um *pixel* do sensor CCD, realizados para cada uma das grades de difração de equipam o espectrômetro Raman instalado como uma das realizações deste trabalho.

$\lambda_{\text{REFERÊNCIA}}=614.31 \text{ nm}$

Relação λ vs. <i>Pixel</i> por Grade de Difração					
600 linhas/mm		1200 linhas/mm		1800 linhas/mm	
660.000000	140	640.000000	56	630.000000	15
570.000000	867	630.000000	233	625.000000	175
580.000000	788	620.000000	408	620.000000	332
590.000000	707	614.310000	512	614.310000	512
650.000000	222	610.000000	587	610.000000	645
640.000000	305	600.000000	768	605.000000	803
630.000000	386	590.000000	946	600.000000	961
620.000000	467				
614.310000	512				
610.000000	547				
600.000000	628				
660.000000	140				

APÊNDICE D – DIFRAÇÃO DE RAIOS X POR DISPERSÃO ANGULAR FORA DA DAC

A Figura D.1 é resultado de uma medida de raios X por dispersão angular feita fora da DAC. Para realização deste tipo de medida, foi feito um simulacro da DAC de forma a possibilitar o posicionamento do material a ser analisado na linha transmissão do feixe de raios X oriundo do capilar, sem que este último tenha de ser reposicionado. As amostras são compactadas num orifício feito em uma lâmina de vidro ou de Tungstênio, com 1 mm de diâmetro. Os tempos de exposição são de uma ordem de grandeza menor do que com o uso da DAC, uma vez que a espessura de material no caminho óptico para absorver o feixe é muito menor.

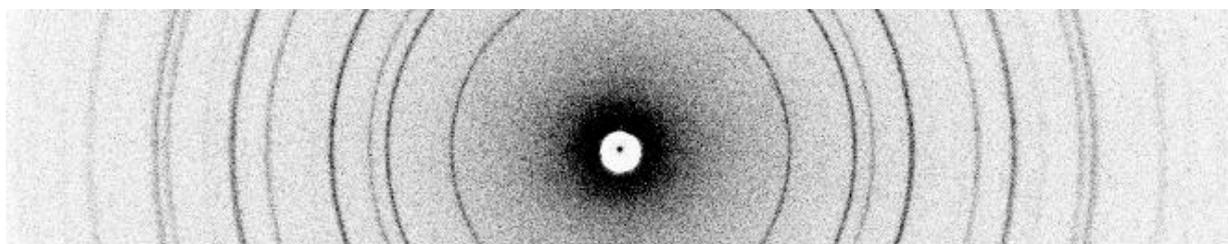


Figura D.1 – Padrão de raios X por dispersão angular da Al_2O_3 feito sem a DAC.

APÊNDICE E – ANÁLISE DE ESTRUTURAS AMORFAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Devido ao fato de que os elétrons se concentram em torno de cada núcleo atômico, a radiação dispersa pela estrutura pode ser calculada como sendo a resultante das contribuições de todos os átomos da rede que define a estrutura. Considerando somente a difração elástica, cada átomo bombardeado dispersa raios X de mesmo comprimento de onda do feixe incidente, com uma eficiência que depende, fundamentalmente, do número de elétrons que o elemento contém (numero atômico Z). Essa eficiência, que também depende da distribuição espacial dos elétrons e, conseqüentemente, do ângulo de espalhamento, para um dado comprimento de onda de radiação, é expressa pelo fator de espalhamento atômico $f(\theta, \lambda)$. Este fator exprime a razão entre a amplitude da radiação emitida pelo átomo, numa dada direção, e a amplitude da radiação que um elétron livre emitiria nas mesmas condições, de acordo com a teoria clássica [85,86].

O fator de espalhamento atômico é calculado, então, admitindo que cada elétron do átomo se comporte como um elétron livre. No entanto, o seu poder de espalhamento pode ser maior ou menor que o elétron livre; e a fase da onda espalhada pode ser diferente da fase da onda incidente. Para obtenção de resultados mais realísticos desses efeitos, é necessário introduzir correções de dispersão que dependem de λ . Uma real e conservativa, $f'(\lambda)$, que considera as modificações no poder de espalhamento devido ao ambiente químico, e outra imaginária e dissipativa, $f''(\lambda)$, que leva em conta as mudanças de fase da onda espalhada em relação à onda incidente. Assim, o fator de espalhamento atômico é escrito como:

$$f(\theta, \lambda) = f_o(\theta) + f'(\lambda) + if''(\lambda)$$

onde f_o é o fator de espalhamento para o átomo livre de interação e é calculado usando a seguinte expressão [90,91]:

$$f_o = \sum_{i=1}^4 a_i e^{\left[-b_i \sin^2 \left(\frac{\theta}{\lambda^2} \right) + c \right]}$$

onde os coeficientes a_i , b_i , e c são calculados numericamente usando as funções de onda de Hartree-Fock.

Quando o comprimento de onda λ da radiação incidente tem um valor próximo ao valor da energia da borda de absorção K dos átomos, os termos $f'(\lambda)$ e $f''(\lambda)$ tornam-se importantes e são responsáveis por um efeito de ressonância conhecido por espalhamento anômalo. A difração de raios X usando espalhamento anômalo tem grande importância prática, como, por exemplo, detectar superestruturas em materiais possuindo átomos semelhantes do ponto de vista do espalhamento de raios X. Neste caso, o termo $f''(\lambda)$ (que tem sinal negativo) reduz o poder de

dispersão de um átomo específico, permitindo colocar em evidência contribuições dos demais átomos presentes no material. Esse fenômeno faz com que a radiação síncrotron seja bastante útil em análises estruturais dessa natureza por permitir sintonizar o comprimento de onda da radiação primária de forma conveniente às bandas de absorção dos átomos presentes no material a ser estudado [89,90]. Sendo que esta possibilidade foi usada neste trabalho para explorar diferenças no ambiente químico ao qual os elementos Ferro e Cobalto estavam sujeitos em uma mesma amostra, para tal, medidas feitas em energias próximas a borda de absorção destes dois elementos foram feitas e comparadas entre si; as diferenças registradas nessas medidas estão associadas às distintas distribuições atômicas ao redor de cada átomo citado.

Durante um experimento de difração de raios X, usando uma radiação monocromática, algumas radiações espúrias (radiação inelástica ou Compton e fluorescências) são geradas durante a interação do feixe incidente com a amostra e precisam ser eliminadas durante o tratamento analítico do padrão de difração medido. Os valores das energias do feixe incidente e das radiações de fluorescência são bastante diferentes. Assim, essa última pode ser eliminada durante o experimento através do uso de um cristal analisador no feixe difratado, por exemplo, um monocromador de grafite, de $\text{Si}_{(111)}$ ou de $\text{Ge}_{(111)}$. O mesmo não ocorre com a radiação inelástica ou Compton. Assim, o padrão de difração medido sempre conterà essa radiação espúria.

Correções de reabsorção de fótons de raios x pela amostra bem como de polarização do feixe de raios x devem ser realizadas. A correção de reabsorção pode ser desprezada quando a amostra tiver uma espessura maior do que 1 mm. A de polarização pode ser desprezada quando o padrão de difração for medido em uma fonte de luz síncrotron e os dados forem registrados com o detector varrendo o plano vertical em relação ao plano do anel. Isto se deve ao fato de que essa fonte de raios x possui polarização no plano horizontal em relação ao plano do anel.

Informações estruturais de materiais amorfos, tais como número de coordenação, distâncias interatômicas, são obtidas a partir das funções de correlações de pares atômicos, as quais são obtidas do padrão de difração de raios x após ter sido transformado para uma escala absoluta por átomo médio (em elétrons) e livre de todas as radiações espúrias.

E.1 Fator de Estrutura de Faber-Ziman

Após a normalização do padrão de difração experimental para uma escala absoluta (em elétrons), o fator de estrutura para uma liga binária é obtido a partir da intensidade por átomo,

$I_a(K) = \beta I_{\text{exp}}(K) - I_{\text{cpt}}(K)$, (I_{exp} é a intensidade experimental e $I_{\text{cpt}}(K)$ é a intensidade de radiação espalhada inelasticamente-Compton) através da seguinte expressão [92].

$$S(K) = \frac{I_a(K) - [(f^2(K)) - \langle f(K) \rangle^2]}{\langle f(K) \rangle^2} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^i (2 - \delta_{ij}) W_{ij}(K) S_{ij}(K)$$

onde, $K = 4\pi \text{sen}(\theta/\lambda)$ é o momento transferido pelo fóton incidente; f_i o fator de dispersão

atômica; $\langle f^2(K) \rangle = \sum_i c_i f_i^2(K)$ é a intensidade quadrática média; $\langle f(K) \rangle^2 = \left[\sum_i c_i f_i(K) \right]^2$ é a

intensidade média quadrática. $I_a(K) = \beta I_{\text{exp}}(K) - I_{\text{cpt}}(K)$. Na expressão,

$$W_{ij} = \frac{c_i c_j f_i(K) f_j(K)}{\langle f(K) \rangle^2};$$

δ_{ij} é a função delta de Kronecker e $S_{ij}(K)$ representa os fatores de estrutura parciais, os quais descrevem, no espaço recíproco, as correlações entre as espécies atômicas presentes no sólido, cujas concentrações são expressas em termos de frações atômicas: $c_i = N_i/N$, $c_j = N_j/N$ e $N = N_i + N_j$.

E.2 Função Reduzida de Correlação de Pares Atômicos

As funções reduzidas de correlação de pares atômicos total $\gamma(R)$ e parcial $\gamma_{ij}(R)$ estão relacionadas com $S(K)$ e $S_{ij}(K)$ através de transformada de Fourier e são escritas como:

$$\gamma(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K [S(K) - 1] \text{sen}(KR) dK;$$

$$\gamma(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K [S_{ij}(K) - 1] \text{sen}(KR) dK.$$

A densidade ρ_0 (em átomos/Å³) da amostra pode ser calculada através da inclinação α da região linear compreendida entre o início e o primeiro vale da curva $\gamma(R)$ (região onde não podem existir átomos, por serem distâncias de ordens subatômicas), como ilustra a Figura E.1, usando a expressão: $\alpha = 4\pi\rho_0$.

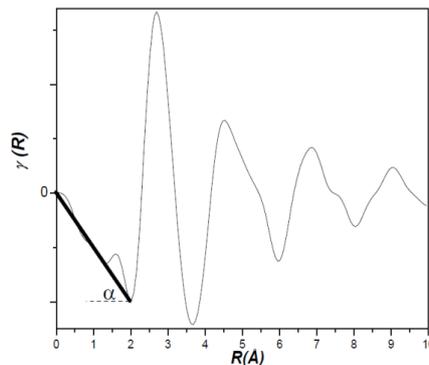


Figura E.1 – Determinação ilustrativa do cálculo da densidade do material a partir das funções reduzidas de correlação de pares atômicos [91].

As distâncias interatômicas R_{ij} entre os pares atômicos são determinadas diretamente nas funções $\gamma_{ij}(R)$. E as funções probabilidade de formação de pares atômicos total $G(R)$ e parcial $G_{ij}(R)$ estão relacionadas com $\gamma(R)$ e $\gamma_{ij}(R)$ através das expressões,

$$\gamma(R) = 4\pi\rho_0 R[G(R) - 1],$$

$$\gamma_{ij}(R) = 4\pi\rho_0 R[G_{ij}(R) - 1].$$

Por sua vez, as funções distribuição radial total $RDF(R)$ e parcial $RDF_{ij}(R)$ estão relacionadas com $G(R)$ e $G_{ij}(R)$ através das expressões:

$$RDF(R) = 4\pi\rho_0 R^2 G(R),$$

$$RDF_{ij}(R) = 4\pi\rho_0 c_j R^2 G_{ij}(R).$$

Com isso, o número de coordenação, isto é, o número de átomos do tipo j em torno de um átomo i , tomado como origem, pode ser obtido fazendo a integral dos picos presentes nas funções $RDF_{ij}(R)$.

E.3 Método de Monte Carlo Reverso

Tradicionalmente, a estrutura de fases líquidas ou amorfas tem sido estudadas através de difração de raios X. Contudo, a interpretação desses resultados é difícil quando comparada à interpretações em um sistema cristalino. Para contornar esta dificuldade, um método de simulação, baseado no método Monte Carlo Metropolis, foi desenvolvido, o método Monte Carlo Reverso (MCR). De acordo com alguns estudos (McGreevy, 1988; Howe, 1989), este método possibilita a interpretação dos resultados de experimentos de difração de raios X a partir do fator de estrutura do sistema desordenado ou, equivalentemente, de sua função de distribuição radial de pares. Em 1969, **R. Kaplow et al.** [94] realizaram uma simulação pioneira utilizando este método, eles determinaram a simetria de um sistema partindo das funções de distribuição radial do Selênio vítreo, posteriormente sendo sistematizadas por outros pesquisadores como **L. R. McGreevy** [94-99] e **J. C. De Lima** [89,90]. Depois deste, muitos outros trabalhos utilizaram o Método Monte Carlo Reverso (ou Inverso) tem sido publicados, visando uma melhor interpretação estrutural de fases não cristalinas.

Para realizar a modelagem estrutural pelo método MCR é necessário conhecer a densidade numérica do material e a sua estequiometria. Em seguida, gerar um arquivo formado

por um conjunto de coordenadas (x, y, z) distribuindo elementos aleatoriamente dentro de uma caixa cúbica de simulação. O programa funciona do seguinte modo: primeiramente, se informa a densidade numérica da liga (d_0) e, posteriormente, o número de átomos desejado para cada espécie atômica (N_i), respeitando a estequiometria da liga. Com esses dados, o programa determina o volume, V_{MCR} , necessário para a caixa, e sua aresta, L , de simulação, através das equações, respectivamente:

$$V_{RMC} = \frac{\sum_i N_i}{d_0} \text{ e } L = \sqrt[3]{V_{RMC}}$$

Então, se define uma origem para o sistema de coordenadas no centro do cubo. Depois, os valores de x, y e z para os N átomos são sorteados aleatoriamente na faixa $[-1,1]$, e são gerados arquivos contendo uma lista de coordenadas relativas e uma matriz de conversão. Esse é o arquivo de configuração necessário para a execução dos passos subsequentes.

Por conseguinte, se usa um programa cuja função é separar os átomos de modo que haja uma distância mínima entre eles. O procedimento de introduzir distâncias mínimas de separação é importante, pois considera parâmetros físicos relacionados aos raios dos átomos utilizados nas simulações, bem como uma possível interação entre eles. Para que não ocorra nenhum efeito de memória na configuração dos átomos proveniente do procedimento utilizado para criá-la, é realizado o que se chama de “termalização” da configuração. Para isso, as simulações são feitas sem os dados experimentais, com o objetivo de alterar de forma aleatória a configuração dos átomos. Uma vez feito isso, o arquivo de configuração contendo as coordenadas atômicas pode ser usado para a realização das simulações pelo método MCR. Assim, são introduzidos os dados experimentais e, como as coordenadas atômicas são conhecidas, o número de vizinhos do tipo j de um dado átomo do tipo i pode ser determinado por meio de um processo simples de contagem, onde considera-se uma certa distância r a partir do átomo i , e um intervalo Δr , definindo uma coroa esférica. Os átomos do tipo j dentro dessa coroa são contados, e passa-se a um novo valor de r , dado por $r + \Delta r$, e assim sucessivamente. O valor mínimo de r é zero, e o valor máximo de r , ou seja, r_{\max} , corresponde a $L/2$. Em seguida, considera-se outro átomo do mesmo tipo i , e repete-se todos os cálculos, de modo a obter a grandeza $n_{ij}^{MCR}(r)$, que é o número médio de átomos do tipo j situados a uma faixa de distâncias de um átomo do tipo i que vai de r até $r + \Delta r$. De posse dessa grandeza, as funções $g_{ij}(r)$ são calculadas diretamente através de:

$$g_{ij}^{MCR}(r) = \frac{n_{ij}^{MCR}(r)}{4\pi d^2 \Delta r d_0 c_j}$$

Para a realização das simulações, o primeiro passo consiste em calcular as $\mathbf{g}_{ij,0}^{MCR}(r)$, iniciais, que correspondem à configuração inicial que foi obtida após a termalização. Após o cálculo das funções $\mathbf{g}_{ij,0}^{MCR}(r)$, calculam-se os fatores de estrutura parciais iniciais, $S_{ij,0}^{MCR}(K)$, correspondentes. Na sequência, o fator de estrutura total simulado inicial, $S_0^{MCR}(K)$, é calculado, e este é comparado com o fator de estrutura medido experimentalmente $S^{EXP}(K)$ através de:

$$\chi_0^2 = \sum_i \frac{[S_0^{MCR}(K_i) - S^{EXP}(K_i)]^2}{\sigma^2},$$

onde a soma é sobre todos os n pontos experimentais e σ é um parâmetro de ajuste, que será discutido em seguida.

Após o cálculo do parâmetro χ_0^2 inicial, um átomo da configuração de simulação é escolhido aleatoriamente, e tenta-se alterar a sua posição inicial \vec{r}_0 para uma nova posição \vec{r}_n . Para que este movimento seja aceito, ele precisa satisfazer algumas condições, que dependem do cálculo de algumas grandezas. Primeiro, as novas funções $\mathbf{g}_{ij,n}^{MCR}(r)$, que correspondem à configuração com o átomo na nova posição, são determinadas. Em seguida, os fatores de estrutura parciais correspondentes, $S_{ij,n}^{MCR}(K)$ são calculados e, a partir deles, determina-se o fator de estrutura correspondente, $S_n^{MCR}(K)$. Em seguida, $S_n^{MCR}(K)$ é comparado com o fator de estrutura experimental através da seguinte equação:

$$\chi_n^2 = \sum_i \frac{[S_n^{MCR}(K_i) - S^{EXP}(K_i)]^2}{\sigma^2}.$$

Se este movimento do átomo fizer com que o valor de χ^2 diminua, isto é, se $\chi_n^2 < \chi_0^2$, o movimento do átomo é sempre aceito. Se este movimento do átomo aumentar o valor de χ^2 , ou $\chi_n^2 > \chi_0^2$, o movimento é aceito com a probabilidade dada por:

$$P = \exp\left(-\frac{\chi_n^2 - \chi_0^2}{2}\right),$$

dessa forma, sorteia-se um número aleatório entre 0 e 1 e, se esse número for menor que P, então o movimento é aceito, caso contrário, recusado. Portanto, somente parte dos movimentos tentados durante as simulações são aceitos. Dividindo-se o número de movimentos aceitos pelo número de movimentos gerados obtém-se a taxa de aproveitamento dos movimentos.

Se o movimento for aceito, a nova configuração substitui a anterior, as funções $\mathbf{g}_{ij,n}^{MCR}(r)$, tornam-se $\mathbf{g}_{ij,0}^{MCR}(r)$, e a simulação continua iterativamente. Se o movimento não for aceito, outro átomo é sorteado e os cálculos recomeçam. Esta rotina de cálculo é realizada até que χ^2 atinja

um valor de equilíbrio, χ_{eq}^2 . Se o fator de estrutura total obtido a partir da simulação, quando $\chi^2 \rightarrow \chi_{eq}^2$, simular o fator experimental efetivamente, então a caixa de simulação contém átomos que estão arranjados de tal modo que produzem um fator de estrutura similar ao experimental. Portanto, as posições dos átomos na caixa podem ser usadas para a determinação das funções $g_{ij}^{MCR}(r)$ e, a partir destas, os números médios de coordenação, distâncias interatômicas médias entre átomos vizinhos e distribuição de ângulos entre as ligações atômicas de primeiros-vizinhos podem ser obtidos e, assim, é determinada a estrutura atômica da liga a partir da comparação com os dados da simulação.

Como já dito, para efetuar as simulações é preciso fornecer, como dados de entrada, as medidas experimentais de difração e, também, alguns outros parâmetros. Dois deles são a densidade e a estequiometria da liga. Sendo que os demais parâmetros necessários são:

i- σ : é um parâmetro de controle das simulações e está diretamente aplicado na comparação entre os fatores de estrutura simulado e experimental, o qual precisa ser definido como condição inicial. O análogo do parâmetro σ em uma simulação usual de Monte Carlo (MC) é a temperatura;

ii- δr_i : representa o módulo do deslocamento máximo possível para o átomo do tipo i, geralmente dentro da faixa de 0,1 Å a 0,3 Å. Este parâmetro está relacionado com a taxa de aproveitamento dos movimentos testados. Quando este parâmetro é pequeno, muitos movimentos são aceitos, porém, sendo pequeno, vai alterar muito pouco a configuração dos átomos, o que faz com que o tempo necessário para executar as simulações aumente. Quando δr_i é muito grande, poucos movimentos são aceitos, o que também faz com que o tempo necessário para a simulação aumente;

iii- r_{ij}^{min} : um importante vínculo físico que deve ser respeitado é a não penetrabilidade dos átomos, que influencia diretamente este parâmetro, que está relacionado ao tamanho dos átomos e também as suas interações. Uma escolha incorreta para esses parâmetros leva ao aparecimento de efeitos espúrios nas funções $g_{ij}(\vec{r})$, como picos em regiões não físicas ou deformações nos picos;

iv- Δr : é o intervalo usado para o cálculo do histograma, que define as funções $g_{ij}(\vec{r})$.

APÊNDICE F – DETERMINAÇÃO DO ALARGAMENTO INSTRUMENTAL DE PICOS DE DRX *IN SITU*

Neste apêndice, são expostos o padrão de DRX obtido para o LaB_6 certificado pelo *NIST* nas configurações de medida usuais as feitas para obtenção dos padrões sob pressão de todas as amostras, Figura F.1. Na Tabela F.1, são apresentados os valores obtidos por refinamento Rietveld, utilizados para a determinação quantitativa da largura de linha instrumental.

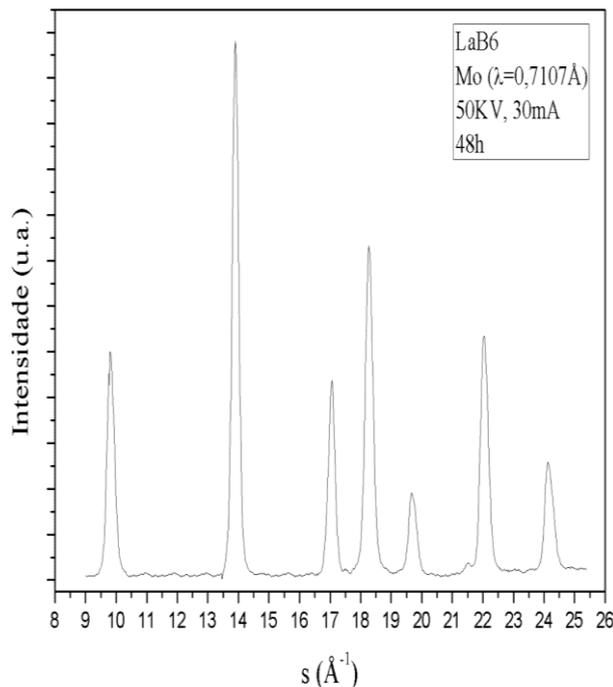


Figura F.1 – Padrão de raios X de calibração da alargamento instrumental.

Tabela F.1 - DRX do LaB_6 . Fonte de Mo- $K_{\alpha 1+2}$ (0.709317, 0.713607). Amplitude: $9.003 \leq \theta \leq 25.406$. Geometria: Debye-Scherrer. Exposição: 48h.

h	k	l	2θ (°)	d(Å)	FWHM
1	0	0	9.785	4.15856	0.2293
1	1	0	13.855	2.94054	0.2277
1	1	1	16.989	2.40094	0.2261
2	0	0	19.642	19.6428	0.2245
2	1	0	21.987	1.85976	1.85976
2	1	1	24.116	24.116	0.2211