

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**COMPORTAMENTO ESTRUTURAL SOB ALTAS  
PRESSÕES DE MATERIAIS COM EXPANSÃO  
TÉRMICA ANÔMALA**

Jadna Catafesta

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Janeiro de 2011.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**COMPORTAMENTO ESTRUTURAL SOB ALTAS  
PRESSÕES DE MATERIAIS COM EXPANSÃO  
TÉRMICA ANÔMALA**

**Jadna Catafesta**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Altair Sória Pereira e co-orientação do Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2011

## **Agradecimentos**

Creio que esta parte de agradecimentos é uma tarefa difícil, pois muitas vezes cometemos injustiças e por esquecimento não mencionamos nomes de pessoas que também contribuíram para o trabalho.

Nada na vida conquistamos sozinhos. Sempre precisamos de outras pessoas para alcançar os nossos objetivos. Muitas vezes um simples gesto pode mudar a nossa vida e contribuir para o nosso sucesso.

Hoje eu sei que o mais importante para mim é a aprendizagem. Aprender o que ainda não sei. E como existem coisas a serem aprendidas! E por isso serei sempre um aprendiz.

Meus agradecimentos aos meus orientadores, Altair e Cláudio, que sempre demonstraram acreditar no meu potencial, pela oportunidade oferecida, pela orientação e principalmente pelo bom convívio nestes quatro anos de trabalho. Com eles tive a oportunidade de enriquecer meu conhecimento.

Agradeço também a todos os professores do LAPMA, em especial a Professora Naira que sempre se mostrou muito disposta a me ajudar e aconselhar.

Aos colegas do LAPMA que tornaram os dias de trabalho mais leves. Em especial ao Antonio que me auxiliou nos últimos e muito importantes experimentos realizados nas prensas de grande volume.

Ao pessoal da oficina mecânica, em especial ao Betinho, na produção e auxílio na modificação do difratômetro de raios X por dispersão angular, que é com certeza um equipamento que vai gerar muitos trabalhos brilhantes dentro do LAPMA.

Ao Seu Otelo, pelas medidas de difração de raios X, mas sem dúvidas aos momentos passados juntos: os almoços, os cafés, as conversas e ao grande apoio nestes anos.

Ao Prof. Dr. Gabriel Vieira Soares pelas medidas de XPS.

Gostaria de agradecer também ao PGCIMAT, UFRGS, CAPES e o CNPq.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS pela grande experiência que tive nas várias missões científicas realizadas no imenso e fascinante laboratório.

À Diva Semler, por me apresentar o caminho para o autoconhecimento, meus sinceros agradecimentos.

Um agradecimento especial a minha família, meu Pai João, minha Mãe Veraci, meus irmãos Jackson e Jociane e a mais nova integrante da família a pequena Valentina! Por todo apoio! Meu muito obrigada!

Enfim, meu agradecimento a todos que de uma forma ou outra colaboraram para concretização desta tese.

## RESUMO

Nesta tese foi investigado o comportamento sob altas pressões de compostos com estrutura poliedral aberta que apresentam expansão térmica anômala. A presença de vazios e a alta flexibilidade deste tipo de estrutura, quando submetidos a condições extremas, como altas pressões e temperaturas, podem apresentar uma série de fenômenos físicos interessantes, incluindo transições de fase estruturais e amorfização. A relação entre a expansão térmica anômala e a amorfização induzida por altas pressões foi objeto de estudo através de compostos com diferentes especificidades da estrutura de partida, a saber,  $ZrW_2O_8$ ,  $Fe[Co(CN)_6]$ ,  $Zn(CN)_2$  e  $Ag_3[Co(CN)_6]$ . Os diferentes materiais foram submetidos a altas pressões e temperatura com o auxílio da câmara de bigornas de diamantes e das câmaras toroidais de grande volume. Análises *in situ* sob aquecimento do  $ZrW_2O_8$  revelaram que este composto recristaliza inicialmente para fase  $\beta$ , estável em altas temperaturas e, posteriormente, para fase  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ . Este comportamento está de acordo com uma fase amorfa formada pelo congelamento dos modos de unidades rígidas de baixa energia e retida pela formação de novas ligações W-O. Os estudos dos cianetos revelaram que sob pressão estes compostos apresentam a formação de uma fase amorfa ou altamente desordenada como consequência de uma decomposição cineticamente impedida. Os resultados obtidos confirmam a correlação entre a amorfização induzida por altas pressões e a expansão térmica anômala. Porém, eles indicam que os mecanismos físicos responsáveis pelos dois fenômenos podem ser distintos e, dependendo das especificidades da estrutura de partida dos compostos de estrutura poliedral aberta, cada material pode perder sua ordem de longo alcance por diferentes caminhos.

## ABSTRACT

In this work we have investigated the high pressure behavior of compounds with open framework structures that exhibit anomalous thermal expansion. The presence of voids and the high flexibility of this kind of structure open the possibility of interesting physical phenomena, when these compounds are submitted to high pressure or temperature, including structural phase transitions and amorphization. The proposed relationship between anomalous thermal expansion and pressure induced amorphization was studied for materials with different open framework structures:  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , and  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . These materials were subjected to high pressure using diamond anvil cells or high volume toroidal chambers. The in situ analysis of amorphous  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , under heating at atmospheric pressure, revealed that this compound crystallizes initially to the  $\beta$  phase, stable at high temperatures, and then transforms under cooling to  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . This behavior is in agreement with an amorphous phase formed by the freezing of low-energy rigid unit vibrational modes and retained by the formation of new connections W-O. The study of cyanides showed that under high pressure these compounds transform to a highly disordered or to an amorphous phase as a consequence of a kinetically hindered pressure induced decomposition. The obtained results confirm the correlation between pressure-induced amorphization and anomalous thermal expansion. However, they indicate that the physical mechanisms behind the two phenomena can be quite distinct and, depending on specific details of the starting open framework structure, each material can lose its long range ordering in a different way.

## ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1	COMPOSTOS COM ESTRUTURA POLIEDRAL ABERTA.....	4
2.2	EXPANSÃO TÉRMICA .....	5
2.3	AMORFIZAÇÃO INDUZIDA POR ALTAS PRESSÕES .....	14
2.4	CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E COMPORTAMENTO SOB PRESSÃO DOS MATERIAIS DE INTERESSE .....	17
2.4.1	Tungstato de zircônio .....	17
2.4.2	Cianetos .....	23
2.4.2.1	Fe[Co(CN) <sub>6</sub> ].....	23
2.4.2.2	Zn(CN) <sub>2</sub> .....	25
2.4.2.3	Ag <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ].....	27
<b>3</b>	<b>PROBLEMA DE INTERESSE.....</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>31</b>
4.1	GERAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES .....	31
4.2	TÉCNICAS DE ANÁLISE .....	37
4.2.1	Difração de raios X.....	37
4.2.2	Difração de raios X por dispersão em energia .....	40
4.2.3	Difração por dispersão angular .....	42
4.2.4	Espectroscopias Vibracionais .....	42
4.2.5	Absorção de raios X .....	44
4.2.6	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS) .....	45
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>47</b>
5.1	ANÁLISE <i>IN SITU</i> DA RECRISTALIZAÇÃO DO ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> AMORFO .....	47
5.2	SÍNTESE E COMPORTAMENTO SOB PRESSÃO DE CIANETOS.....	52
5.2.1	Fe[Co(CN) <sub>6</sub> ].....	52
5.2.1.1	Síntese da amostra de Fe[Co(CN) <sub>6</sub> ] .....	52
5.2.1.2	Comportamento do Fe[Co(CN) <sub>6</sub> ] em altas pressões na DAC.....	53
5.2.1.3	Comportamento do Fe[Co(CN) <sub>6</sub> ] sob altas pressões nas câmaras toroidais.....	62
5.2.2	Zn(CN) <sub>2</sub> .....	74

5.2.2.1 Comportamento do $Zn(CN)_2$ em altas pressões.....	74
5.2.3 $Ag_3[Co(CN)_6]$ .....	85
5.2.3.1 Síntese da amostra de $Ag_3[Co(CN)_6]$ .....	85
5.2.3.2 Comportamento do $Ag_3[Co(CN)_6]$ em altas pressões.....	86
5.2.4 Discussão comparativa do comportamento em altas pressões dos cianetos.....	95
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>99</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>110</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Compostos com estrutura poliedral aberta podem ser genericamente definidos como aqueles que possuem uma estrutura com uma parcela importante de espaços vazios, formada pela interconexão de unidades poliedrais rígidas. A presença desses vazios, que podem se manifestar na forma de cavidades, planos não ocupados, ou canais, pode determinar um alto grau de flexibilidade, que se traduz, por exemplo, na relativa facilidade com que estas estruturas se reorganizam à medida que se alteram as condições de pressão, temperatura, e ambiente químico a que estes compostos se encontram submetidos. Isto representa um interessante campo de estudo, tanto no que se refere à exploração científica destes fenômenos, quanto à possibilidade de obtenção de novos materiais com propriedades físicas interessantes e que eventualmente conduzam a potenciais aplicações tecnológicas [1-3].

Esse interesse em possíveis aplicações tecnológicas de compostos de estrutura poliedral aberta foi particularmente estimulado pela demonstração que o  $ZrW_2O_8$  (um típico composto de estrutura poliedral aberta) apresenta contração térmica isotrópica ao longo de toda a faixa de estabilidade (0,3 a 1050 K) de sua fase  $\alpha$ , de simetria cúbica [4]. O coeficiente de expansão térmica linear da fase cúbica  $\alpha$  do  $ZrW_2O_8$ ,  $\alpha = -8,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , é comparável, em magnitude, ao de materiais como a alumina,  $Al_2O_3$  ( $\alpha = 4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , a  $20^\circ\text{C}$ ) [5, 6]. Apesar de não ser o único exemplo deste tipo de comportamento, a magnitude do efeito, a isotropia e a extensão da expansão térmica negativa sobre uma faixa de temperatura sem precedentes faz do tungstato de zircônio um excelente candidato para explorar o uso dessa propriedade no desenvolvimento de materiais com dilatação térmica sintonizável. Isto foi demonstrado em estudos de dilatometria com amostras da fase amorfa do tungstato de zircônio [7]. Além da obtenção de um composto cristalino-amorfo com coeficiente de expansão térmica sintonizável entre  $7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $-9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , este estudo revelou um interessante fenômeno de relaxação estrutural da fase amorfa, precursor da recristalização. Estes resultados abrem novas possibilidades de aplicação para este surpreendente material.

O  $ZrW_2O_8$  vem sendo também amplamente utilizado como componente em compósitos com coeficiente de expansão térmica sintonizável ou nulo, obtidos

combinando-o com outras substâncias (Cu [8, 9] e  $ZrO_2$  [10-12]). Nestes casos o coeficiente de expansão térmica do produto final depende da composição da mistura das fases. Compósitos de  $Cu/ZrW_2O_8$  podem ter ao mesmo tempo alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica [8, 9].

Alguns compostos, incluindo gelo, silício e materiais de estrutura poliedral aberta (por exemplo, os tungstatos e molibdatos) que exibem expansão térmica negativa, ao menos dentro de um limitado intervalo de temperatura, também se transformam em uma fase amorfa, quando submetidos a altas pressões. Partindo desta observação e da análise de simulações computacionais com potenciais genéricos, foi sugerida a possibilidade de uma origem comum para a amorfização sob pressão e a expansão térmica negativa [13, 14].

Neste trabalho foi investigada a adequação e universalidade dessa correlação entre expansão térmica anômala e amorfização sob pressão para o caso de compostos de estrutura poliedral aberta. Foram objetos de estudo as alterações estruturais induzidas pela aplicação de pressão em diferentes materiais de estrutura poliedral aberta, a saber,  $Fe[Co(CN)_6]$ ,  $Zn(CN)_2$  e  $Ag_3[Co(CN)_6]$ , além do  $ZrW_2O_8$ , já mencionado. Estes compostos foram escolhidos por apresentarem, como o  $ZrW_2O_8$ , um comportamento anômalo de expansão térmica, mas possuírem estruturas baseadas em outras unidades rígidas e outro tipo de conexão entre as mesmas.

Para bem caracterizar o problema estudado e tornar mais claro os procedimentos usados em sua análise, a presente tese foi estruturada da seguinte maneira. Logo após esta introdução, no Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura sobre o comportamento em altas pressões de compostos com estrutura poliedral aberta, bem como algumas características apresentadas por esta classe de materiais como expansão térmica negativa e amorfização induzida por altas pressões. No final deste capítulo são apresentadas, em maior detalhe, as características estruturais dos materiais que foram objeto de estudo nesta tese, a saber, o  $ZrW_2O_8$ ,  $Fe[Co(CN)_6]$ ,  $Zn(CN)_2$  e  $Ag_3[Co(CN)_6]$ .

No Capítulo 3 é apresentado brevemente o problema de interesse estudado nesta tese. Em função da natureza especializada das técnicas de geração de altas pressões, no Capítulo 4 são expostas detalhadamente as técnicas desse tipo utilizadas nesse trabalho: câmaras de bigornas de diamantes e câmaras de alta pressão do tipo toroidais. Posteriormente, neste mesmo capítulo, são apresentadas as técnicas de análise utilizadas para caracterização das amostras estudadas.

Os resultados obtidos no decorrer desta tese são apresentados e discutidos no

Capítulo 5. Este capítulo é dividido em seções nas quais, para cada material estudado, são apresentados e discutidos os resultados. Um estudo mais detalhado da recristalização do tungstato de zircônio amorfo é apresentado no caso do  $ZrW_2O_8$ . Para os cianetos é apresentado um estudo sistemático do comportamento em altas pressões destes compostos.

No capítulo final da tese são apresentadas as conclusões feitas para o fechamento do trabalho realizado, bem como as possíveis propostas de trabalhos futuros, que poderiam clarear questões que ainda permanecem em aberto. No Anexo A é descrito em detalhes o desenvolvimento de um sistema de difração de raios X por dispersão angular. Esta é uma técnica chave para o estudo de materiais em altas pressões, pois a obtenção de padrões de difração de raios X de boa qualidade, de amostras consistindo de uns poucos microgramas de material e submetida a altas pressões, constitui um notável desafio experimental.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 COMPOSTOS COM ESTRUTURA POLIEDRAL ABERTA

Compostos com estruturas flexíveis, que podem ser descritas como redes tridimensionais com uma parcela importante de espaços vazios, formadas pela interconexão de unidades poliedrais relativamente rígidas, englobam uma grande gama de materiais naturais e sintéticos de importância em Ciência de Materiais, Química do Estado Sólido e Física da Matéria Condensada [1, 2]. Algumas dessas estruturas consistem inteiramente de unidades tetraedrais interconectadas pelos vértices, tais como,  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{BeO}_4$  e  $\text{PO}_4$ . Outras são formadas por unidades tetraedrais e octaedrais, como no caso do tungstato de zircônio e do molibdato de escândio, que possuem, respectivamente, octaedros de  $\text{ZrO}_6$  e  $\text{SCO}_6$  ligados pelos vértices a tetraedros de  $\text{WO}_4$  ou  $\text{MO}_4$ . As perovskitas também são exemplos de estruturas flexíveis, mas compostas inteiramente por octaedros interconectados, sem elementos tetraedrais (Figura 1) [2].

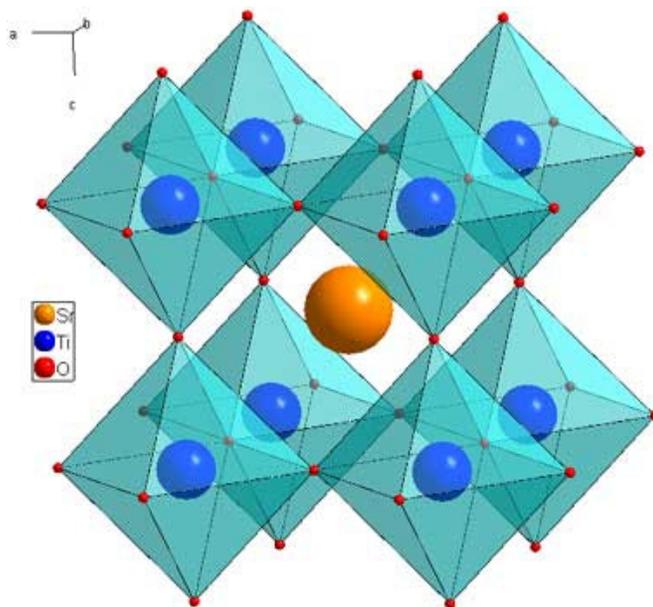


Figura 1: Estrutura do composto  $\text{SrTiO}_3$  tipo perovskita representada por octaedros de  $\text{TiO}_6$  e um átomo de Sr no interior da cavidade formada pela interconexão das unidades poliedrais [15].

Muitas das propriedades particulares desses materiais em altas pressões e altas temperaturas vêm do fato destas estruturas serem compostas por unidades poliedrais relativamente rígidas, sendo a força de ligação dentro destas unidades muito mais forte do que a força entre elas. Nestas estruturas, que possuem poliedros conectados entre si, mudanças no volume podem ser consequência da rotação entre estas unidades, sem alteração do comprimento da ligação entre cátions e ânions que formam o poliedro “rígido”. É mais difícil distorcer um tetraedro individual, por exemplo, do que permitir que dois tetraedros conectados pelos vértices girem um em relação ao outro.

O comportamento estrutural desses compostos é comumente descrito usando o modelo de unidades rígidas. O ponto central deste modelo é que modos vibracionais podem existir correspondendo a deformações da estrutura, que envolvem o movimento de todos os poliedros rígidos, sem envolver a distorção dos mesmos. Estas vibrações, que são conhecidas como modos de unidades rígidas (MURs), não somente tem uma baixa energia, mas também podem atuar como modos macios para transições de fase. Apesar de nem todos os compostos com estrutura aberta flexível possuírem modos de unidades rígidas [2, 16], um dos principais sucessos do modelo de MURs é a explicação do comportamento térmico anômalo em compostos desse tipo, como discutido a seguir.

## **2.2 EXPANSÃO TÉRMICA**

Expansão térmica é o termo utilizado para descrever a variação dimensional provocada nos materiais pela variação da temperatura [17]. A expansão térmica é uma propriedade física que depende da natureza do potencial interatômico. Uma curva típica de energia potencial em função do espaçamento interatômico se encontra representada na Figura 2.

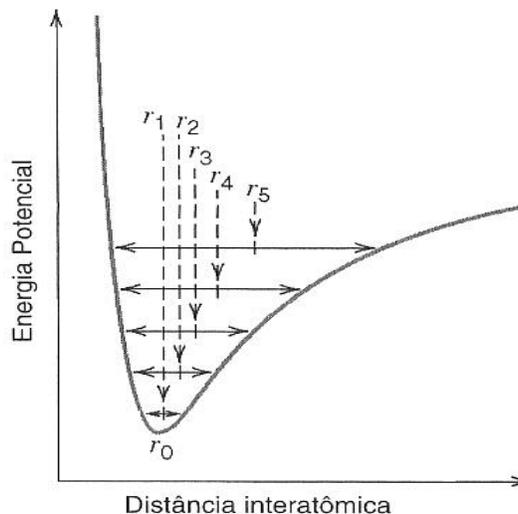


Figura 2: Representação esquemática da energia potencial em função da distância interatômica. Adaptado de [18].

A curva possui a forma de um poço de energia potencial assimétrico e o espaçamento interatômico em condições de equilíbrio a uma temperatura de 0K,  $r_0$ , corresponde à mínima energia no poço de energia potencial (energia de ponto zero). O aquecimento a temperaturas sucessivamente mais elevadas ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,...,etc) aumenta a amplitude vibracional dos átomos e a distância interatômica média aumenta de  $r_0$  para  $r_1$ , para  $r_2$ , e assim por diante.

A expansão térmica de um material decorre, em grande parte, da assimetria do potencial interatômico. Se a curva de energia potencial fosse simétrica (Figura 3) não existiria qualquer variação líquida na separação interatômica e, conseqüentemente, não existiria qualquer expansão térmica. O grau de assimetria depende da intensidade das interações entre os átomos: quanto mais forte a ligação, mais simétrico é o poço de energia potencial [18].

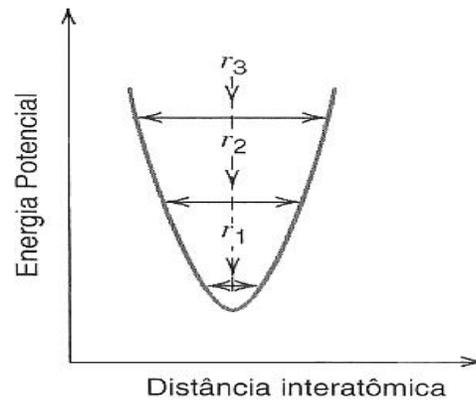


Figura 3: Representação esquemática da energia potencial em função da distância interatômica para um potencial simétrico. Adaptado de [18].

A expansão térmica de um material não precisa ser isotrópica. Por exemplo,  $\alpha$ -alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) possui estrutura cristalina com simetria romboédrica [6] e, como pode ser observado na Figura 4, se expande diferentemente ao longo dos eixos  $a$  e  $c$ .

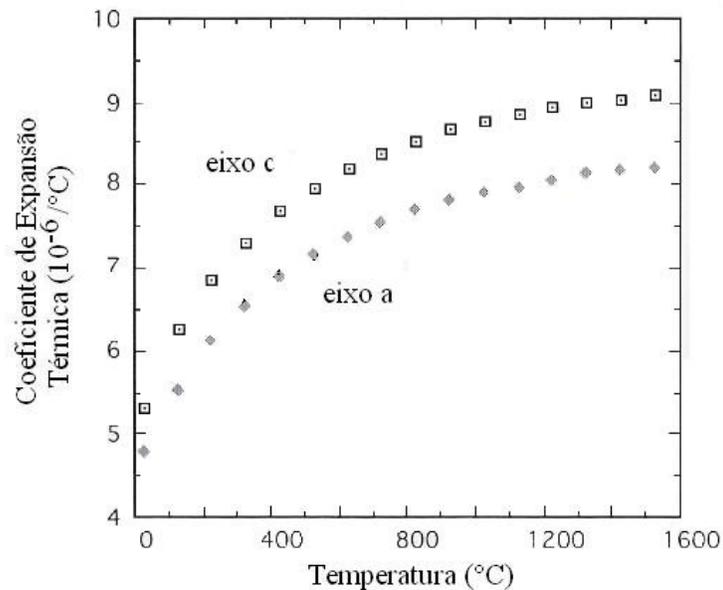


Figura 4: Coeficiente de expansão térmica da alumina em função da temperatura. Adaptado de [6].

Outro exemplo de material que apresenta expansão térmica anisotrópica é o grafite que apresenta uma estrutura em camadas. Ao longo das camadas as ligações são fortes (ligações covalentes C-C) e o coeficiente de expansão térmica é pequeno ( $1 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ ).

Entre as camadas a ligação é fraca (ligações de van der Waals) e o coeficiente de expansão térmica é, conseqüentemente, bem maior ( $27 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [17].

A expansão térmica de materiais policristalinos isotrópicos é comumente expressa através do coeficiente linear de expansão térmica médio ( $\alpha$ ) definido como [19]

$$\alpha(T) \equiv \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_P$$

onde  $L$  é a dimensão linear da amostra ao longo de uma certa direção e  $T$  é a temperatura.

A Tabela 1 lista os valores do coeficiente de expansão térmica médio de alguns materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos, para temperaturas próximas à ambiente.

*Tabela 1: Coeficiente de expansão térmica médio de alguns materiais [18].*

<i>Material</i>	<i><math>\alpha (x 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})</math></i>
Alumínio	23,6
Cobre	17
Tungstênio	4,5
Invar (64Fe-36Ni)	1,6
Alumina	7,6
Sílica fundida	0,4
Vidro de cal de soda	9
Polipropileno	145-180
Poliestireno	90-150
Nylon 66	144

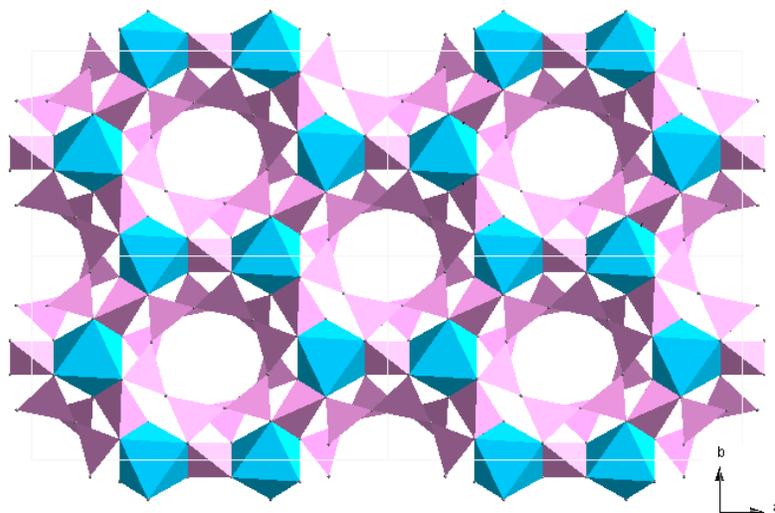
Muitas aplicações práticas expõem os materiais a variações de temperatura. Um grande gradiente de temperatura ou um comportamento diferente da expansão térmica entre dois materiais adjacentes pode resultar em tensões residuais grandes o suficiente para fraturar ou distorcer o material. Portanto, em muitas aplicações o conhecimento do comportamento da expansão térmica dos materiais é crucial [17]. Materiais frágeis com alto coeficiente de expansão térmica possuem baixa resistência ao choque térmico. Por

outro lado, um material com baixo coeficiente de expansão térmica possui melhor resistência ao choque térmico. Por exemplo, a sílica fundida, que possui baixo coeficiente de expansão térmica, apresenta uma excelente resistência ao choque térmico [17].

A maioria dos materiais apresenta expansão térmica ( $\alpha$ ) positiva, ou seja,  $\alpha > 0$ . No entanto, um valor de  $\alpha < 0$  não viola nenhuma condição de estabilidade termodinâmica, e alguns materiais apresentam a característica anômala de contrair em uma ou mais direções quando aquecidos.

Materiais com expansão térmica negativa (ETN) vêm sendo estudados devido ao seu interesse científico, bem como por suas possíveis aplicações tecnológicas. Parte do interesse tecnológico reside na possibilidade destes materiais serem utilizados em compósitos: o uso de materiais com ETN facilita o controle da expansão térmica do compósito. Deste modo, o controle da expansão térmica permitiria evitar o acúmulo de tensões internas no material, que causam a ruptura ou mesmo a separação de dois materiais em uma interface. Portanto, materiais com ETN têm recebido considerável atenção nos últimos anos [20-26].

Materiais anisotrópicos que apresentam expansão térmica negativa em uma ou duas direções são bem conhecidos. Um exemplo de material que apresenta este tipo de comportamento é a cordierita ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ). A estrutura cristalina deste mineral, representada na Figura 5, consiste de anéis hexagonais formados por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , conectados alternadamente por octaedros de  $\text{MgO}_6$  [22]. A expansão térmica das ligações Al-O e Si-O é baixa e pode ser desconsiderada sobre um amplo intervalo de temperatura. Com isso, a ligação Mg-O é responsável pela maior parte da expansão térmica do composto. Devido ao seu arranjo estrutural, a cordierita possui expansão térmica positiva em duas direções, pois os dois eixos contendo as ligações Mg-O expandem. No entanto, outro eixo contrai. Como resultado disto, a expansão térmica volumétrica da cordierita é muito baixa [23].



*Figura 5: Representação da estrutura cristalina da cordierita, ilustrando os octaedros de  $MgO_6$  (azul) e os tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  (rosa).*

Outro material que apresenta expansão térmica negativa anisotrópica é o  $Sc_2(WO_4)_3$ . A estrutura deste material consiste de octaedros de  $ScO_6$  e tetraedros de  $WO_4$ , como pode ser visto na Figura 6. Cada octaedro de Sc está ligado a seis tetraedros de  $WO_4$  e cada tetraedro está conectado a quatro Sc [26, 27]. Estas ligações resultam em uma estrutura bastante aberta. Quando aquecido o  $Sc_2(WO_4)_3$  contrai nos eixos  $a$  e  $c$  e expande no eixo  $b$ . Esta contração nos eixos  $a$  e  $c$  pode ser entendida como consequência da torção dos poliedros que compõem a sua estrutura, o que leva a uma diminuição no ângulo da ligação Sc-O-W em função da temperatura. Isto, por sua vez, leva a uma diminuição na distância média entre os metais, que causa a expansão térmica negativa no  $Sc_2(WO_4)_3$  nas direções  $a$  e  $c$  [27].

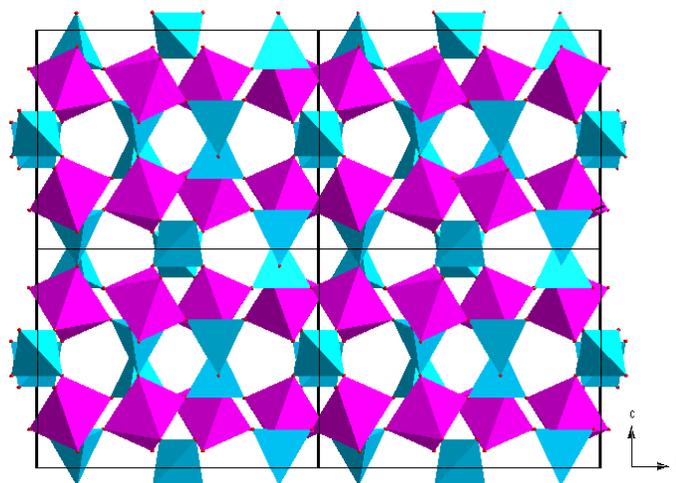
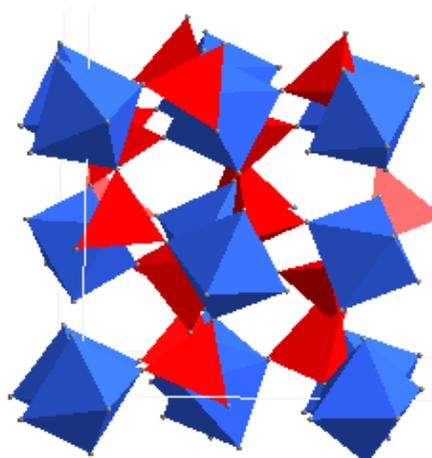


Figura 6: Representação da estrutura do  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$  a 300K. Em rosa os octaedros de  $\text{ScO}_6$  e em azul os tetraedros de  $\text{WO}_4$ .

Para muitas aplicações práticas são requeridos materiais que apresentam expansão térmica negativa isotrópica, pois isso diminui a geração de microtrincas internas no material, aumentando a resistência ao choque térmico. Expansão térmica negativa e isotrópica é um comportamento raro e em geral ocorre somente em pequenas faixas de temperatura.

Compostos da família  $\text{AM}_2\text{O}_7$  (M=metal, A=cátion) apresentam estrutura cristalina cúbica, e exibem expansão térmica negativa isotrópica. O  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ , por exemplo, apresenta expansão térmica negativa isotrópica entre 100 e 800°C [28]. A estrutura básica do  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  consiste de octaedros de  $\text{ZrO}_6$  e tetraedros de  $\text{VO}_4$ . Cada oxigênio dos octaedros é compartilhado com um tetraedro, enquanto três oxigênios dos tetraedros são compartilhados com octaedros, sendo o quarto oxigênio compartilhado com outro tetraedro.

O  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  apresenta uma superestrutura (3 x 3 x 3) à temperatura ambiente, que possui expansão térmica positiva. À medida que o material é aquecido ocorre uma transição de fase, que envolve a rotação dos poliedros. A estrutura em altas temperaturas (Figura 7) apresenta uma forte expansão térmica negativa [21, 28-31].



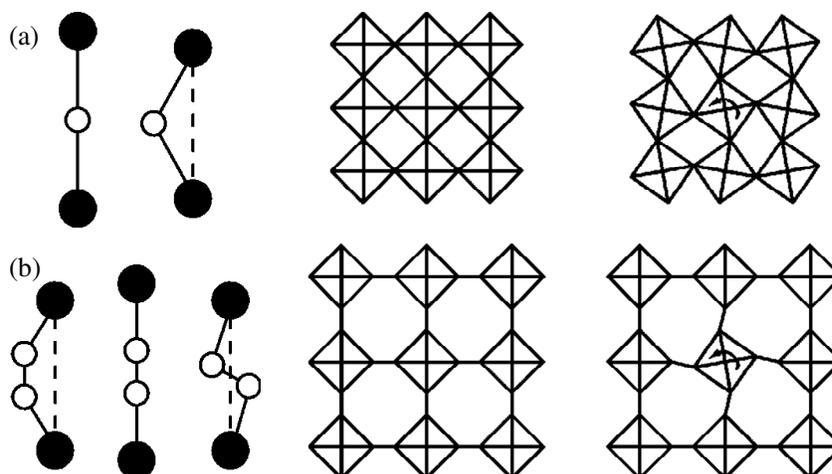
*Figura 7: Estrutura do  $ZrV_2O_7$  em altas temperaturas. Em azul os octaedros de  $ZrO_6$  e em vermelho os tetraedros de  $VO_4$ .*

Outra família de materiais que possui expansão térmica negativa isotrópica é a família  $AM_2O_8$  ( $A=Zr, Hf$ ;  $M=W, Mo$ )[32, 33]. A estrutura cristalina destes compostos consiste de octaedros de  $AO_6$  e tetraedros de  $MO_4$ , ligados através dos átomos de oxigênio. Estes materiais são de grande interesse devido à ocorrência da expansão negativa isotrópica em uma ampla faixa de temperatura. Detalhes desse tipo de estrutura bem como do seu comportamento térmico anômalo serão discutidos na seção 2.4.1 para o caso do  $ZrW_2O_8$ , que é um dos compostos de estrutura polidral aberta estudado no presente trabalho.

Os mecanismos envolvidos na explicação do fenômeno da expansão térmica negativa ainda é motivo de muitos estudos no meio científico. Materiais óxidos com estrutura abertas, que apresentam um forte coeficiente de expansão térmica negativo, talvez sejam os mais estudados. Essas estruturas podem ser consideradas como redes formadas por poliedros interconectados por um único átomo, ou seja, temos uma ligação formada por metal – oxigênio – metal ( $M - O - M$ ), como exemplo a ligação  $Zr - O - W$  no  $ZrW_2O_8$ , como será mostrado na seção 2.4.1. É amplamente aceito, para este tipo de material, que o mecanismo que explica a expansão térmica negativa envolva a vibração transversal do átomo de oxigênio na ligação  $M - O - M$ , como mostrado na Figura 8 (a). Com o aumento na amplitude de vibração, ocorre a diminuição na distância média entre os metais [24, 34].

Outros materiais, que recentemente tem sido descoberto apresentarem um

comportamento de expansão térmica negativo, como o caso do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , também apresentam estruturas baseadas em poliedros interconectados. Nesses cianetos, que são objetos de estudo deste trabalho, a ligação entre os metais é feita por dois átomos (metal – C – N – metal), diferentemente da estrutura do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . De forma análoga ao que acontece com os materiais ligados por apenas um átomo, no caso dos compostos por ligações com cianetos, com o aumento da temperatura pode haver um movimento correlacionado dos átomos ligantes que leva à diminuição da distância entre os metais. No entanto agora isso pode envolver a vibração dos átomos na mesma direção, ou em direções opostas, como mostrado na Figura 8 (b).



*Figura 8: Representação dos modos vibracionais responsáveis pelo comportamento de expansão térmica negativo em estruturas contendo (a) ligações com um único átomo e (b) com dois átomos. Os círculos pretos representam os metais e o círculo aberto representa os átomos ligantes [34].*

Como citado na seção 2.1, compostos com estrutura poliedral aberta podem possuir modos de unidades rígidas de baixa energia. Estes modos, em geral, dominam o comportamento dinâmico dos materiais em que eles ocorrem. Em particular, a característica de expansão térmica negativa é frequentemente encontrada em materiais que suportam modos de unidades rígidas, que envolvam movimentos vibracionais como os descritos acima para estruturas poliedrais conectadas por um ou dois átomos. Muitos dos materiais compostos por poliedros interconectados são capazes de suportar grande número de modos de unidades rígidas, em particular quando a conexão é feita por dois átomos, o que confere um significativo aumento nos graus de liberdade da estrutura [34].

No caso dos cianetos a flexibilidade adicional associada com uma dupla de átomos

ao invés de um átomo simples na ligação entre os metais, além de aumentar a possibilidade de expansão térmica anômala, pode também produzir comportamentos não usuais sob pressão. Por isso, materiais dessa classe se constituem em excelentes candidatos para explorar a relação entre expansão térmica negativa e amorfização induzida por altas pressões, em complementação aos estudos já realizados com  $ZrW_2O_8$  e similares.

### 2.3 AMORFIZAÇÃO INDUZIDA POR ALTAS PRESSÕES

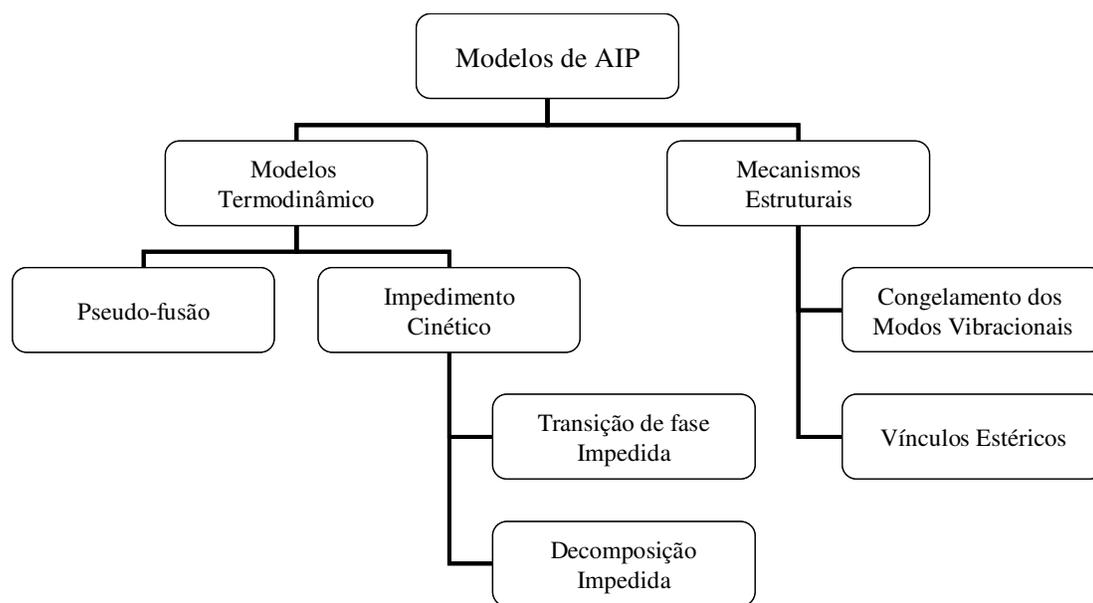
Materiais submetidos a altas pressões freqüentemente apresentam propriedades bastante distintas daquelas observadas à pressão ambiente. A amorfização induzida por altas pressões (AIP), por exemplo, não é um fenômeno raro, tendo sido observada em diferentes estruturas cristalinas [35-38]. Fases sem ordem de longo alcance podem ser produzidas durante a compressão, descompressão e mesmo durante testes de microdureza, em diversos materiais [35-40].

Os mecanismos para amorfização induzida por pressão têm sido amplamente estudados. Sharma e Sikka [37, 41] propuseram algumas condições para que pudesse ser observada uma transição de fase cristalino-amorfo: (1) A fase amorfa induzida por pressão 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. (2) A fase de equilíbrio geralmente possui alto número de coordenação ou está dissociada. (3) A frustração estrutural ocorre, por exemplo, 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 a compressão 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 (Figura 9) [37]. Essas abordagens muitas vezes são aplicadas simultaneamente, para explicar o fenômeno da amorfização induzida por pressão.

Termodinamicamente, a fase amorfa produzida em altas pressões é usualmente considerada uma fase metaestável intermediária entre duas formas cristalinas, resultado de um impedimento cinético na transição entre as fases de equilíbrio [42]. 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 para fases cristalinas de alta densidade [13, 37, 38, 43, 44]. Outra maneira de visualizar a amorfização induzida pela pressão do ponto de vista termodinâmico é a pseudo-fusão (também chamado de fusão termodinâmica ou fusão de alta pressão) de uma fase cristalina. Existem várias limitações para associar a amorfização induzida pela pressão a uma forma de fusão, que fazem da pseudo-fusão um modelo que geralmente não é aceito como de validade geral [37]. O material deveria ter uma curva de fusão que mostra uma diminuição da 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 amorfos formados pela compressão, eles geralmente são mais densos do que as fases obtidas por resfriamento rápido do material após fusão à pressão ambiente.



*Figura 9: Principais modelos empregados para amorfização induzida por altas pressões (AIP). Adaptado de [45].*

Por sua vez os mecanismos estruturais propostos na literatura são numerosos, em função da grande diversidade de materiais que exibem amorfização induzida por altas pressões. 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 [37]. Outro modelo, 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), surge uma instabilidade que favorece uma estrutura cristalina de menor simetria. Por outro lado, quando um grande número de modos de vibração (ou, em outros termos, quando uma porção de um ramo vibracional) amacia simultaneamente, muitas estruturas incomensuráveis competem entre si, dando origem a uma estrutura desordenada [46]. Em alguns casos, um grande número de MURs poderia amaciar em altas pressões, levando à formação de um estado orientacionalmente desordenado [14]. Estes modos de unidades rígidas também podem ser responsáveis pela ETN e, com isso, pode-se relacionar a expansão térmica negativa com o colapso da estrutura cristalina em altas pressões. Com o aumento da pressão pode ocorrer a formação de novas ligações, “congelando” esse estado orientacionalmente desordenado, o que levaria à retenção metaestável da fase amorfa à pressão ambiente.

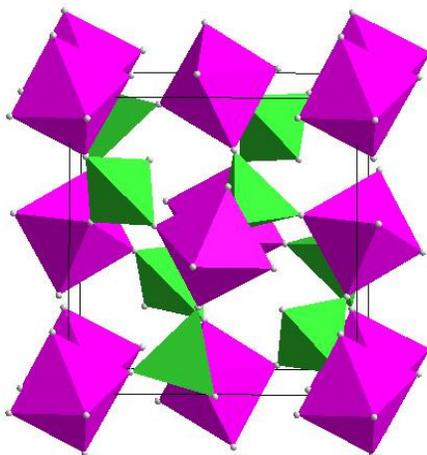
Devido a combinação de estruturas altamente flexíveis, com densidade relativamente baixa e a presença de modos vibracionais de baixa energia, materiais com expansão térmica negativa são fortes candidatos a apresentarem um comportamento não usual em altas pressões. Transições de fase com redução do volume e amorfização podem ocorrer em pressões relativamente baixas nos materiais com ETN. Por isso, muitos estudos estão sendo realizados para verificar a correlação entre os fenômenos de ETN e AIP, que são observados simultaneamente para muitos materiais [14, 47-51].

Conforme mencionado na Introdução, nesta tese são descritos os resultados obtidos no estudo do comportamento sob pressão de alguns compostos com estrutura aberta que apresentam ETN, a saber,  $ZrW_2O_8$  e alguns cianetos, tais como:  $Fe[Co(CN)_6]$ ,  $Zn(CN)_2$  e  $Ag_3[Co(CN)_6]$ . No que segue, serão revistos as principais características e os estudos já conduzidos na literatura sobre cada um destes compostos.

## 2.4 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E COMPORTAMENTO SOB PRESSÃO DOS MATERIAIS DE INTERESSE

### 2.4.1 Tungstato de zircônio

A estrutura cristalina do  $ZrW_2O_8$  à pressão e temperatura ambiente (fase  $\alpha$ , de simetria cúbica, grupo espacial  $P2_13$ ,  $Z=4$  [52]), tal como representada na Figura 10, pode ser descrita como um arranjo tridimensional de octaedros de  $ZrO_6$  e tetraedros  $WO_4$ , que compartilham os vértices. No entanto, em cada tetraedro de  $WO_4$ , um dos átomos de oxigênio não está ligado ao átomo de zircônio vizinho. A existência desse tipo de átomo, conhecido como átomo terminal, faz com que um dos vértices dos tetraedros de  $WO_4$  não seja compartilhado, o que dá a esta estrutura um elevado grau de flexibilidade.



*Figura 10: Representação esquemática da estrutura cristalina da fase  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$ . Em rosa, os octaedros  $ZrO_6$  e, em verde, os tetraedros  $WO_4$  com um oxigênio não-compartilhado. A presença destes oxigênios não ligados, chamados de oxigênios terminais, confere um alto grau de flexibilidade à estrutura deste composto.*

A grande flexibilidade da estrutura do  $ZrW_2O_8$  parece ser a chave para a compreensão de sua expansão térmica negativa [53]. De fato, dada a relação entre o número de graus de liberdade e o número de vínculos entre os constituintes do  $ZrW_2O_8$ , pode-se mostrar que este composto admite certos modos vibracionais que podem se

propagar pela estrutura sem distorção dos poliedros de primeira coordenação de tungstênio e zircônio. Como as distâncias entre os primeiros vizinhos se mantêm inalteradas, estes modos vibracionais apresentam baixa energia.

No caso do tungstato de zircônio, o modelo proposto para explicar a expansão térmica negativa envolve esses modos de unidades rígidas (MURs) (ver Figura 11). Esse modelo tem sido aplicado com sucesso no estudo das propriedades e transições de fase de diversas estruturas cristalinas, incluindo polimorfos da sílica, zeolitas e aluminossilicatos, entre outros [54, 55].

Vários estudos têm sido realizados de modo a demonstrar a importância dos modos de baixa energia no mecanismo da expansão térmica negativa [56-61] e algumas controvérsias ainda persistem na descrição precisa do mecanismo envolvido. Por meio de análises XAFS (*x-ray absorption fine-structure*), Cao *et al.* sugeriram que a ETN do  $ZrW_2O_8$  é causada principalmente por modos vibracionais envolvendo o movimento correlacionado de um tetraedro de  $WO_4$  com os três octaedros de  $ZrO_6$  vizinhos. De acordo com Cao *et al.*, a posição do pico correspondente ao par Zr...W nos espectros XAFS tem pouca dependência com a temperatura. Assim, de acordo com este modelo, a ligação Zr-O-W é tão rígida quanto as ligações W-O nos tetraedros de  $WO_4$  (já o octaedro de  $ZrO_6$  é rígido porém não tanto quanto o tetraedro de  $WO_4$ ). Isto sugere que a vibração transversal do átomo de oxigênio no meio da ligação não poderia ser a origem da expansão térmica negativa no tungstato de zircônio [62, 63].

Por outro lado, outra publicação recente contesta os resultados apresentados por Cao *et al.* [64]. Através de análises de espalhamento total de nêutrons, Tucker *et al.* afirmam que a ETN do tungstato de zircônio seria inibida caso a ligação Zr-O-W fosse rígida. De acordo com Tucker *et al.* [64], a ETN do  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  resulta da vibração dos modos de unidades rígidas, através da movimentação transversal do átomo de oxigênio na ligação Zr-O-W.

Quando submetido a pressões entre 0,2 GPa e 0,6 GPa, à temperatura ambiente, o  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  se transforma, irreversivelmente, para uma fase ortorrômbica, grupo espacial  $P2_12_12_1$  (fase  $\gamma$ ), que também exhibe expansão térmica negativa, só que reduzida em uma ordem de magnitude [65-67].

Uma série de trabalhos publicados na última década demonstrou, consistentemente, que o tungstato de zircônio exhibe amorfização induzida por altas pressões (AIP) (veja Figura 12). Essa fase amorfa é retida metaestavelmente à pressão ambiente mantendo-se

amorfa mesmo se submetida a tratamentos térmicos de até 895 K. Por outro lado seu aquecimento a 925 K leva à recristalização da fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> cristalina [3, 14, 68, 69].

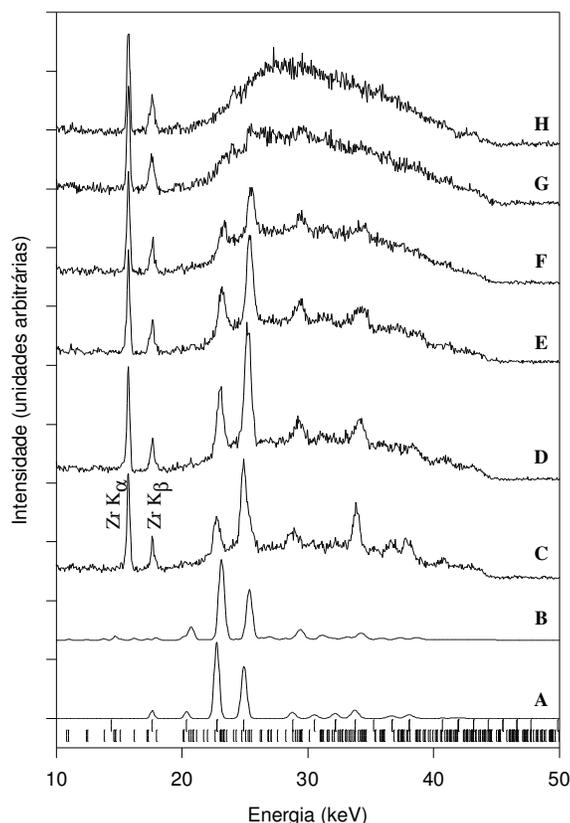


Figura 12: Espectros de difração de raios X por dispersão em energia do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em altas pressões. Espectros simulados das fases cúbicas (A) e ortorrômbica (B) a pressão ambiente. Espectro experimental do tungstato de zircônio a pressão ambiente (C), 0,3 GPa (D), 1,0 GPa (E), 1,8 GPa (F), 2,4 GPa (G) e 3,5 GPa (H). Todos os espectros foram normalizados em relação à intensidade integrada do pico de fluorescência Zr K $\alpha$  em 15,7 keV. As marcas verticais na parte inferior da figura representam as posições esperadas dos picos da fases  $\alpha$  e  $\gamma$  do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, à pressão ambiente [3, 14].

Os mecanismos propostos para amorfização induzida por altas pressões do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ainda são motivo de controvérsias na literatura. Segundo um dos modelos, que propõe o congelamento de modos vibracionais, os fenômenos de expansão térmica negativa e amorfização induzida por altas pressões devem possuir uma origem comum: os modos de unidades rígidas de baixa energia, exibidos por este composto [14].

No caso do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, um grande número de MURs poderia amaciar em altas pressões, levando à formação de um estado orientacionalmente desordenado [14]. Estes

modos de unidades rígidas também podem ser responsáveis pela ETN e, com isso, pode-se relacionar a expansão térmica negativa com o colapso da estrutura cristalina em altas pressões. Com o aumento da pressão ocorre a formação de novas ligações W-O, resultando em uma mudança no número de coordenação dos átomos de tungstênio e retenção metaestável da fase amorfa à pressão ambiente (Figura 13) [14, 70, 71]. Com a formação de novas ligações ocorre uma diminuição da flexibilidade da estrutura do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , de modo que a fase amorfa apresenta expansão térmica positiva [72].

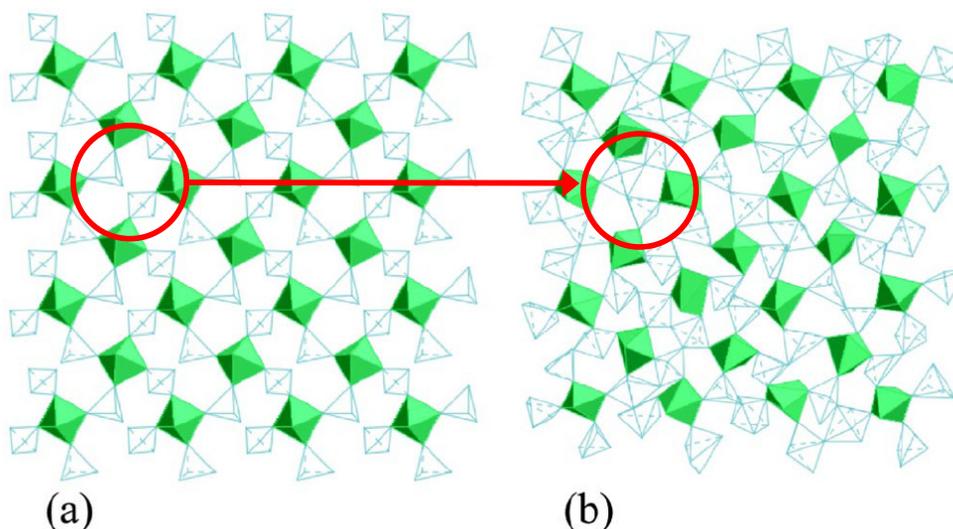


Figura 13: Representação polidral de uma seção da (a) fase cúbica  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  e (b) fase amorfa do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Em verde os octaedros de Zr-O e os tetraedros de W-O em verde vazado. Os círculos vermelhos mostram a região onde podemos visualizar a formação de novas ligações W-O-W na fase amorfa. Adaptado de [70].

Alguns autores propõem que a amorfização induzida por altas pressões do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  resulta de uma decomposição cineticamente impedida nos óxidos constituintes ( $\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3$ ) [73-77]. A condição necessária para que ocorra a decomposição em altas pressões é que o volume total das fases obtidas (neste caso os óxidos) deve ser menor do que o da fase inicial ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ) [75]. Se  $n_0$  moles do composto inicial com volume  $V_0$  por fórmula unitária decompõem-se para formar  $n_j$  moles de compostos com volume  $V_j$  por fórmula unitária, então o volume total do composto inicial e dos compostos obtidos podem ser escritos, respectivamente, como  $V_i = n_0 V_0$  e  $V_c = \sum_j n_j V_j$ . A condição para decomposição torna-se, então,  $\Delta V = V_c - V_i < 0$ .

Para examinar a condição para decomposição do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , considera-se a decomposição tungstato de zircônio na mistura dos óxidos conforme a reação:



Através dos dados dos volumes das células unitárias reportados na literatura para o  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  e os óxidos, obtêm-se  $V_i = 191,94 \text{ \AA}^3$  e  $V_c = 140,66 \text{ \AA}^3$ , ou seja, uma diminuição do volume associada à decomposição. Com isso, os autores alegam que, provavelmente, o composto exiba uma decomposição sob condições de altas pressões e altas temperaturas, e que a AIP encontrada à temperatura ambiente origina-se de uma decomposição cineticamente impedida [74, 75]. Porém, a condição imposta para que ocorra a decomposição induzida por altas pressões é muito comum na maioria dos compostos formados a partir de óxidos mais simples. Isto não implica necessariamente que todos estes materiais apresentem amorfização induzida por altas pressões em temperatura ambiente. Este mecanismo também não explica a recristalização da fase amorfa para a fase cúbica inicial. Caso a fase amorfa fosse resultado de uma decomposição cineticamente impedida, o aquecimento da mesma deveria resultar na cristalização dos óxidos  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3$  e não na formação de  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ . Deve-se observar que na temperatura de recristalização da fase amorfa a fase  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  não é a fase termodinamicamente estável.

Outro mecanismo proposto para a AIP envolve uma transição impedida de uma fase cristalina para outra fase cristalina. Isto ocorreria devido à presença de uma grande barreira energética para essa transição. No entanto, uma nova fase cristalina hexagonal com estrutura similar ao  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  (grupo espacial P-62m), recentemente descoberta, que poderia ser a fase final desse processo, só foi obtida em alta pressão e alta temperatura [78].

A fase amorfa, produzida acima de 1,5 GPa, como já citado, é retida metaestavelmente quando a pressão é aliviada e só sofre um processo de recristalização quando aquecida a temperaturas elevadas. Essa recristalização mostrou-se inteiramente anômala, pois foi observada que a mesma se dá com absorção de calor, ao contrário do que acontece com a imensa maioria das recristalizações já estudadas [69]. Dito de outra forma, a fase amorfa do tungstato de zircônio evolui para a fase cristalina com aumento da entropia (Figura 14). Esse comportamento foi explicado assumindo que o fenômeno de PIA no  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  tem a mesma origem do fenômeno de expansão térmica negativa: a existência de modos de unidades rígidas de baixa energia. Estes modos de baixa energia,

presentes na fase cristalina, se encontram totalmente populados mesmo em baixas temperaturas, contribuindo assim significativamente para o elevado calor específico deste composto em baixas temperaturas. Conseqüentemente, a entropia vibracional da fase cristalina é bastante elevada. Assim, quando a fase amorfa produzida em altas pressões é aquecida acima de cerca de 900K, a recristalização se dá com redução da entropia configuracional, mas com um aumento maior da entropia vibracional, e a transição amorfo→cristalino é endotérmica. Este resultado é inédito entre os materiais cerâmicos e as poucas evidências de comportamentos similares em outros materiais se limitam a observações com hélio líquido, um polímero (poli(4-metil-penteno-1), P4M1) e algumas ligas metálicas [69].

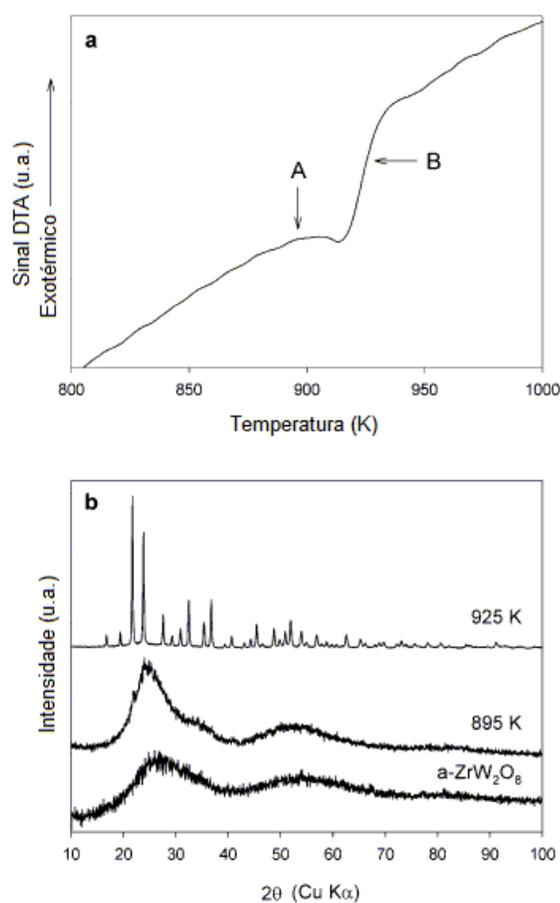


Figura 14: (a) Resultado da análise térmica diferencial exibindo o pico endotérmico de recristalização da fase amorfa do tungstato de zircônio. (b) Difractogramas obtidos a temperatura ambiente de uma amostra da fase amorfa do tungstato de zircônio ( $a\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ ) como preparada e após aquecida a 895K (ponto A no painel superior) e a 925K (ponto B no painel superior) [69].

Uma vez que a fase amorfa apresenta expansão térmica positiva, sua recristalização possibilita a obtenção de amostras com expansão térmica sintonizável. Isto foi demonstrado em estudos de dilatométrica com amostras da fase amorfa do tungstato de zircônio (Figura 15) [7]. Além da obtenção de um compósito cristalino-amorfo com coeficiente de expansão térmica sintonizável entre  $7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $-9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , este estudo revelou um interessante fenômeno de relaxação estrutural da fase amorfa, precursor da recristalização. Estes resultados abrem novas possibilidades de aplicação para este surpreendente material.

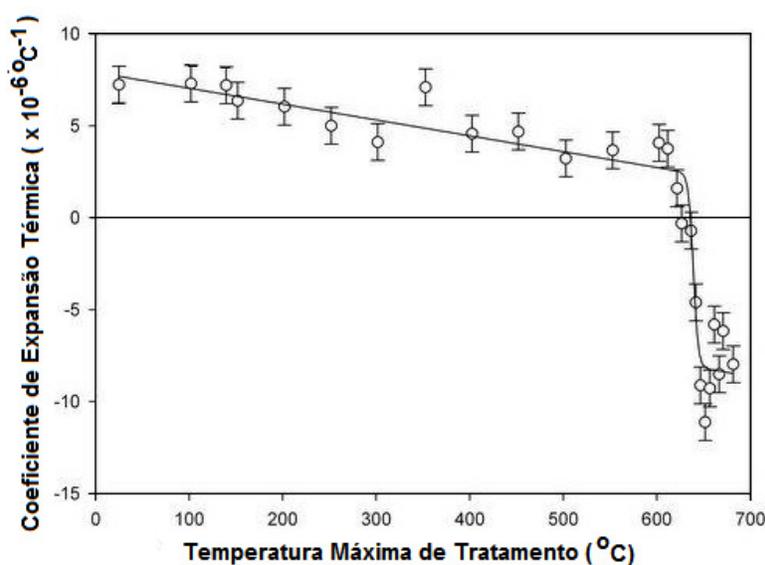


Figura 15: Coeficiente de expansão térmica linear do tungstato de zircônio amorfo entre  $25^\circ\text{C}$  e  $680^\circ\text{C}$ , em função da temperatura máxima de tratamento térmico da amostra [72].

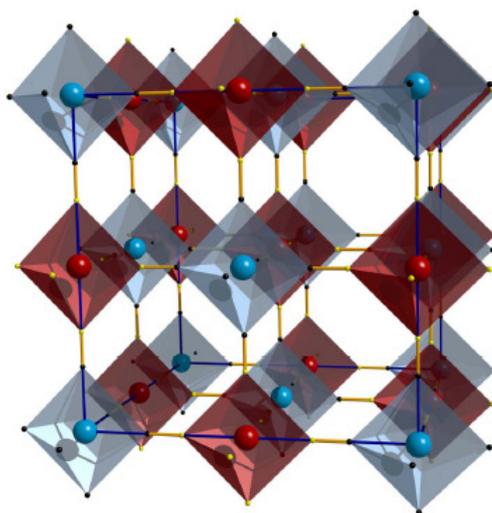
## 2.4.2 Cianetos

### 2.4.2.1 $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$

Entre os compostos de estrutura aberta formados por cianetos, o que foi mais amplamente estudado neste trabalho é o  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Este material possui coeficiente de

expansão térmica extremamente baixo na faixa de temperatura entre 4,2 e 300K [79]. A estrutura cristalina, à pressão e temperatura ambiente, é do tipo “Prussian Blue” [80]. Sua representação esquemática pode ser observada na Figura 16. A estrutura deste composto pode ser representada por octaedros de  $\text{Co}(\text{CN})_6$  e  $\text{Fe}(\text{NC})_6$ , que são interconectados pelos átomos de C e N. Esta estrutura, similar à estrutura da perovskita é baseada em ligações metal – cianeto – metal (M-CN-M'). Essa ligação por dois átomos ligados rigidamente ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) é uma forte diferença em relação à estrutura do tungstato de zircônio, onde as ligações entre os metais são feitas por um único átomo de oxigênio. Além disso, as seguintes diferenças devem ser consideradas:

- Ausência de átomos terminais (os poliedros são conectados por todos os seus vértices);
- Presença unicamente de unidades octaédrais com Co e Fe na posição central.



*Figura 16: Representação esquemática da estrutura cristalina do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  à pressão ambiente. Os octaedros azuis e vermelhos representam os poliedros de  $\text{Co}(\text{CN})_6$  e  $\text{Fe}(\text{NC})_6$ , respectivamente. Os carbonos e nitrogênios são representados pelas esferas pretas e amarelas, respectivamente.*

O comportamento sob pressão deste composto foi estudado pela primeira vez neste trabalho. Uma pesquisa bibliográfica extensiva não encontrou nenhum estudo prévio sobre o assunto na literatura.

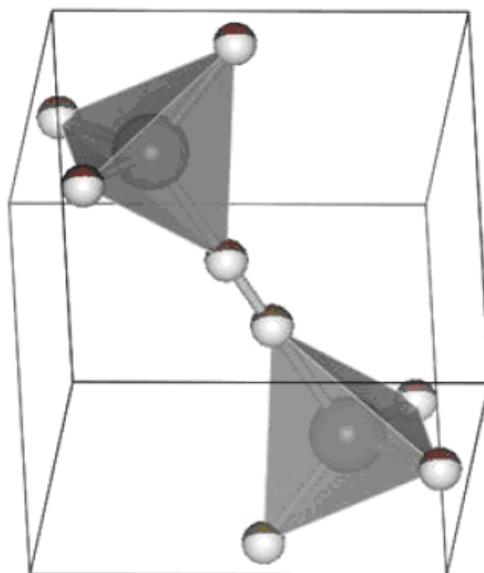
### 2.4.2.2 Zn(CN)<sub>2</sub>

O cianeto de zinco, Zn(CN)<sub>2</sub>, é outro composto com estrutura poliedral aberta investigado neste trabalho. Este material desperta grande interesse do meio científico por exibir um coeficiente de expansão térmico negativo aproximadamente igual ao dobro do reportado para o ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, já citado anteriormente [34]. A Tabela 2 lista os valores da expansão térmica de alguns materiais da família dos Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>(CN)<sub>2</sub> em comparação com o ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

*Tabela 2: Comportamento da expansão térmica dos membros da família Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>(CN)<sub>2</sub> [34], em comparação com o ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [81].*

<i>Composto</i>	<i><math>\alpha (x 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})</math></i>	<i>T (K)</i>
Zn(CN) <sub>2</sub>	-16,9	25-375
Zn <sub>0,8</sub> Cd <sub>0,20</sub> (CN) <sub>2</sub>	-17,8	100-375
Zn <sub>0,64</sub> Cd <sub>0,36</sub> (CN) <sub>2</sub>	-19,5	100-375
Cd(CN) <sub>2</sub>	-20,4	150-375
ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	-9,1	0,4-430

A estrutura do Zn(CN)<sub>2</sub> consiste de duas cadeias tridimensionais tetraedrais interpenetradas compostas de ligações Zn-C-N-Zn. Este material possui duas prováveis estruturas cúbicas, uma estrutura ordenada (grupo espacial P-43m) e outra desordenada (grupo espacial Pn-3m). Na estrutura ordenada os íons C e N, situados ao longo da diagonal, são ordenados de forma alternada, na forma de tetraedros ZnC<sub>4</sub> e ZnN<sub>4</sub>. Na estrutura desordenada, C e N podem ocupar o mesmo sítio, correspondente aos vértices dos tetraedros, com a mesma probabilidade (fator de ocupação de 0,5 para os dois íons) (Figura 17). Devido à pequena diferença entre os valores de espalhamento atômico, é muito difícil distinguir as duas prováveis estruturas usando técnicas de difração de raios X convencionais. Portanto, outras técnicas foram utilizadas na literatura, tais como, difração de nêutrons e espectroscopia Raman e de infravermelho. Os resultados obtidos com todas estas técnicas suportam uma estrutura desordenada para o Zn(CN)<sub>2</sub> [82, 83].



*Figura 17: Estrutura do  $Zn(CN)_2$  desordenada. Os vértices de cada tetraedro são ocupados pelos átomos de carbono e nitrogênio em igual probabilidade [82].*

Análises estruturais indicam que com o aumento da temperatura ocorre um aumento na amplitude de vibração transversal da ligação  $C\equiv N$ , ocasionando assim a ETN [84]. Com base na topologia da estrutura do  $Zn(CN)_2$ , argumenta-se que este material suporta um grande número de modos de unidades rígidas de baixa energia, que contribuem para sua ETN, como comentado na seção 2.2 [34].

Estudos em altas pressões já realizados com este composto propõem que em condições hidrostáticas ocorrem três transformações de fases: cúbica  $\rightarrow$  ortorrômbica  $\rightarrow$  cúbica II  $\rightarrow$  amorfa. A amorfização é observada em pressões acima de 11GPa, mas nenhum mecanismo que levaria a sua formação foi proposto. Por outro lado, em condições não hidrostáticas, foi proposta a ocorrência de duas transições de fase, da fase cúbica para uma fase cristalina parcialmente desordenada, seguida de uma transição para outra fase altamente desordenada [85]. Na Figura 18 podem ser observados os difratogramas dos experimentos realizados com e sem meio transmissor de pressão (condições hidrostáticas e não hidrostáticas).

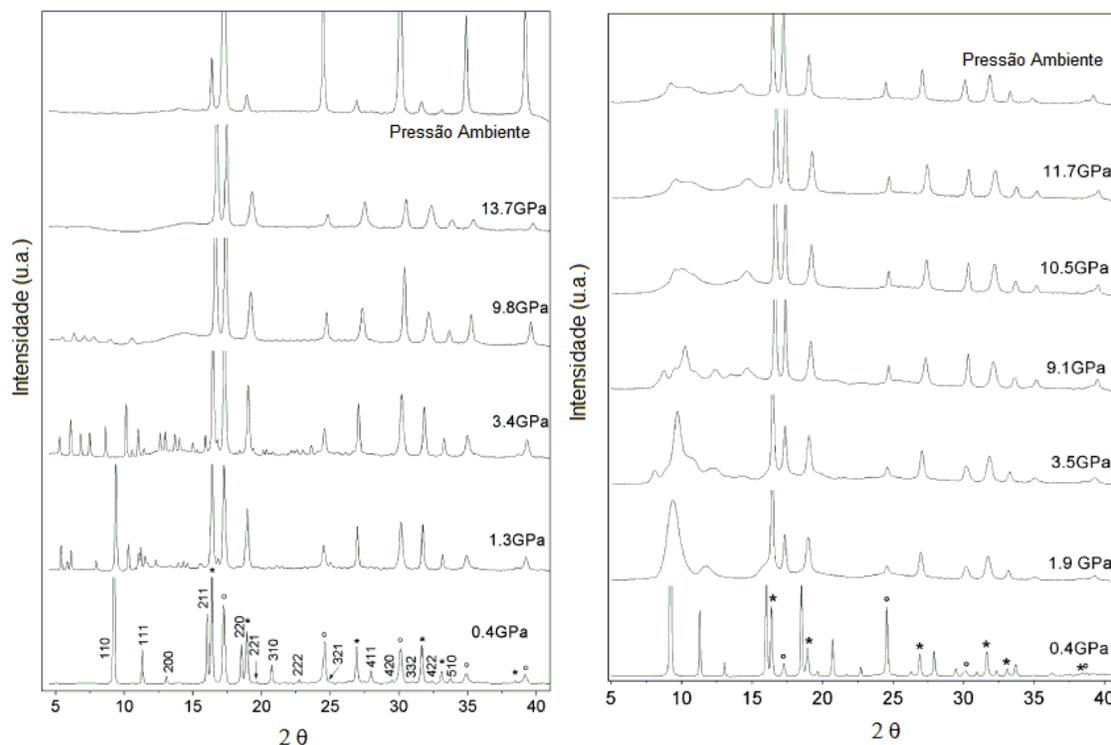


Figura 18: Padrões de difração de raios X do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  em altas pressões. À esquerda experimentos feitos em condições hidrostáticas e à direita em condições não hidrostáticas. Os círculos e asteriscos representam, respectivamente, os picos referentes à gaxeta de tungstênio (sistema de aplicação de pressão) e o ouro (utilizado para determinação da pressão)[85].

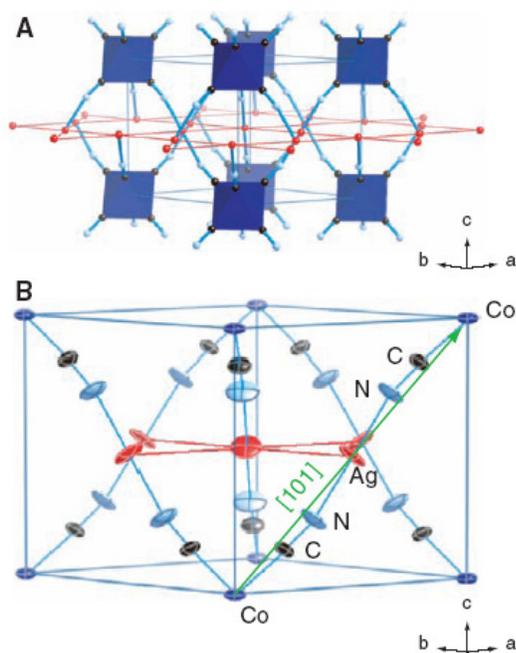
No presente trabalho, a principal ênfase no estudo desse material sob pressão foi na confirmação da formação de uma fase amorfa e na investigação dos mecanismos de deformação estrutural.

#### 2.4.2.3 $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

Recentemente, foi reportado que o  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , outro cianeto de estrutura poliedral aberta de interesse neste trabalho, apresenta um comportamento altamente não usual de expansão térmica. Quando aquecido, a rede cristalina expande fortemente ao longo dos eixos  $a$  e  $b$ , enquanto contrai da mesma forma no eixo  $c$ . Os autores da descoberta designaram essa característica de expansão térmica positiva e negativa “colossal”. O valor absoluto do coeficiente de expansão térmica é essencialmente igual nos

dois sentidos:  $\alpha_a = +132 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e  $\alpha_c = -130 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [86, 87]. Como referência, para a grande maioria dos materiais, a expansão térmica uniaxial é inferior a  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Assim, o comportamento exibido pelo  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  é realmente excepcional.

O comportamento não usual do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  parece estar intimamente relacionado com a flexibilidade e anisotropia da sua estrutura, que é formada por ligações Co-CN-Ag-CN-Co. A estrutura cristalina consiste de camadas de íons  $\text{Ag}^+$  e unidades octaédricas  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , empilhadas paralelamente ao eixo da célula unitária trigonal (grupo espacial P-31m), conforme a representação mostrada na Figura 19 [86, 87].

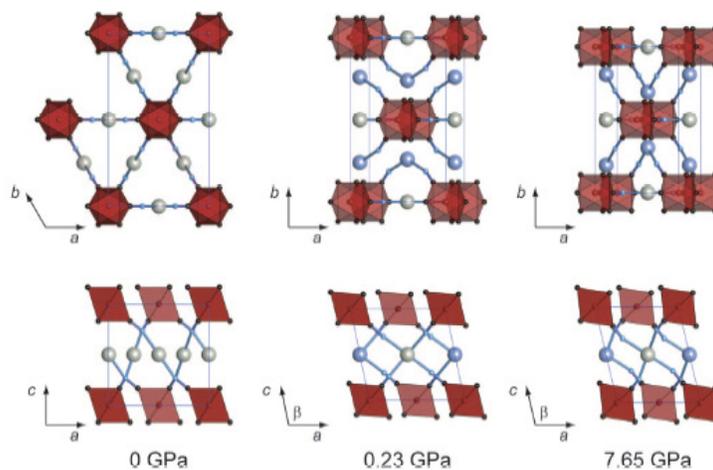


*Figura 19: Representação da estrutura cristalina do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (A) estrutura trigonal que consiste de camadas de octaedros de  $\text{Co}(\text{CN})_6$  e os íons  $\text{Ag}^+$  (em vermelho,) ligados aos octaedros através do átomo de nitrogênio. (B) célula unitária demonstrando a ligação Co-CN-Ag-CN-Co. Adaptado de [86].*

Além da grande anisotropia de expansão térmica, o  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  apresenta uma compressibilidade linear 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 [88].

Experimentos em altas pressões com este composto até 7,65 GPa já foram realizados, sendo identificada em 0,19 GPa uma transição de fase trigonal-monoclínica.

Esta nova fase também exibe ETN e compressibilidade linear negativa[88]. Na Figura 20, podemos observar uma representação proposta para essa transição de fase induzida pela pressão, associada a uma deformação do tipo cisalhante da estrutura de partida, na qual as unidades octaedrais são preservadas.



*Figura 20: Representação da transição de fase induzida pela pressão no  $Ag_3[Co(CN)_6]$ . Na pressão ambiente temos a fase trigonal (à esquerda) e em altas pressões temos a fase monoclinica (centro e a direita), onde octaedros de  $[Co(CN)_6]$  (representados pelos poliedros) são conectados por átomos de Ag (esferas grandes)[88].*

No presente trabalho, o comportamento desse material sob pressão foi investigado de forma mais sistemática, com particular interesse nos mecanismos que determinam possíveis alterações estruturais.

### **3 PROBLEMA DE INTERESSE**

O problema científico deste trabalho consiste do estudo do comportamento em altas pressões de compostos com estrutura poliedral aberta. Em particular, tem-se interesse na investigação da correlação proposta entre os fenômenos de expansão térmica anômala e a amorfização sob pressão para essa classe de compostos. Uma especial atenção foi dada ao papel que especificidades da conexão existente entre as unidades rígidas dessas estruturas, como a presença ou não de átomos terminais, têm sobre os mecanismos de deformação estrutural e eventuais transformações de fase sob pressão.

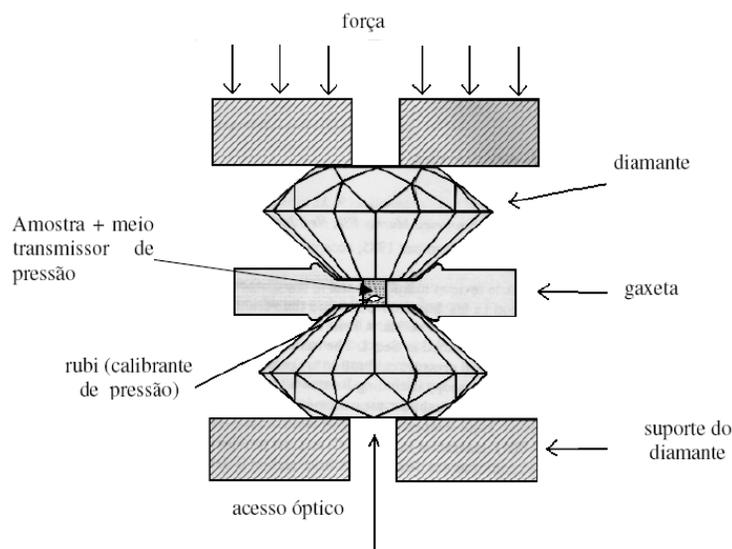
## 4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A seguir, serão descritos, com detalhamento, alguns aspectos experimentais sobre a técnica de alta pressão, por se tratar de uma área altamente especializada. Também serão discutidos aspectos gerais das técnicas de análise utilizadas neste trabalho. No caso da técnica de difração de raios X por dispersão angular de amostras submetidas a altas pressões, os detalhes instrumentais serão descritos na seção 5.3 do capítulo de Resultados. Isso ocorre porque o desenvolvimento desse tipo de infra-estrutura experimental será fundamental para estudos futuros, embora não possa ter sido usado, por limitações de cronograma, para o presente trabalho.

### 4.1 GERAÇÃO DE ALTAS PRESSÕES

Este trabalho faz uso intensivo das facilidades de altas pressões disponíveis no LAPMA (Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados), UFRGS. Por se tratarem de técnicas não usuais, as mesmas serão descritas nesta seção. Pressões estáticas de até 50 GPa podem ser geradas no LAPMA por meio de câmaras de bigornas de diamantes (DAC – da sigla para *Diamond Anvil Cell*). Este dispositivo teve sua origem no final da década de 1950 [89]. Apesar da reduzida quantidade de amostra utilizada, que é da ordem de poucos microgramas, é possível realizar, com as câmaras disponíveis no LAPMA, uma série de medidas *in situ*, incluindo espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho, além de difração de raios X.

O princípio de funcionamento básico de uma DAC está ilustrado na Figura 21.



*Figura 21: Representação esquemática do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamante (DAC). Adaptado de [89].*

Por tratar-se do material mais duro conhecido do homem, o diamante é uma excelente escolha para as bigornas, em substituição ao aço, ou mesmo metal duro, utilizados em sistemas geradores de altas pressões de grande volume. A escolha do tipo de diamante a ser usado na DAC depende da técnica de análise a que ela se destina [90]. Os diamantes, além de servirem como bigornas para a geração de altas pressões, fornecem o acesso óptico à amostra.

A gaxeta que condiciona a amostra consiste de uma lâmina metálica, pré-impressa entre os dois diamantes, na qual é feito um furo (no nosso caso com um diâmetro em torno de  $200\ \mu\text{m}$ ), que é preenchido com a amostra e o meio transmissor de pressão. A gaxeta metálica, além de servir de selo para confinar tanto a amostra como o meio transmissor de pressão, também fornece sustentação lateral para os diamantes. O meio transmissor de pressão tem por objetivo tornar mais hidrostático o campo de tensão a que a amostra está submetida [91]. A pressão sobre a amostra é determinada de acordo com a técnica do rubi [92], cuja linha R1 do duplete de fluorescência apresenta um comprimento de onda que varia de maneira conhecida com a pressão.

O Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS possui duas DACs do tipo Piermarini-Block (Figura 22) e uma versão adaptada que usa bigornas de safira.

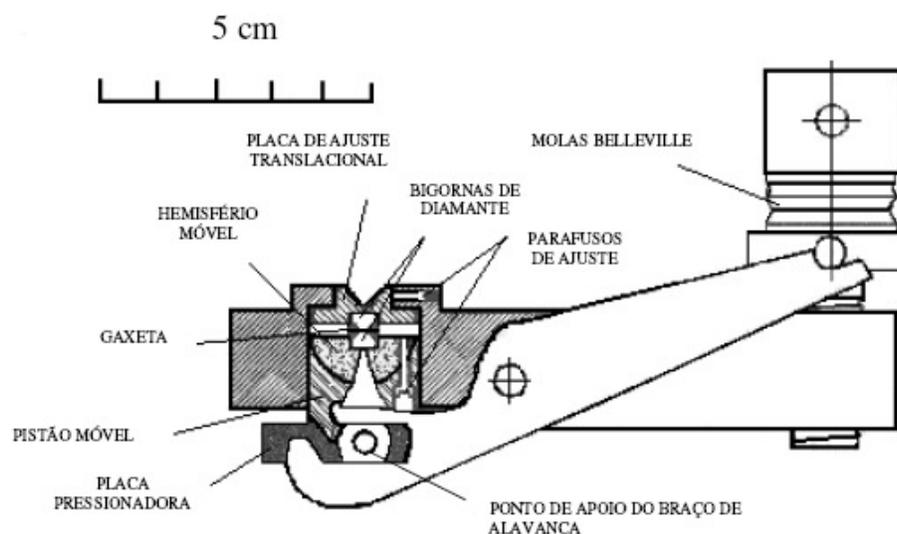


Figura 22: Representação esquemática da DAC tipo Piermarini-Block [93].

Além das DAC's, existem disponíveis no LAPMA, câmaras de alta pressão do tipo toroidal. Esta técnica, apesar de não atingir pressões tão elevadas quanto a DAC, permite o processamento de amostras de maior volume. Enquanto as DAC's são acionadas manualmente, para utilização das câmaras toroidais são necessárias prensas hidráulicas de alta capacidade de carga. No LAPMA são usadas prensas de 400 tonf ou de 1000 tonf. As câmaras existentes permitem atingir pressões de até 8 GPa e temperaturas em torno de 1700°C.

A câmara toroidal é composta por um par de bigornas que possuem um perfil definido por um recesso central na forma de calota esférica, um sulco periférico (toróide) e outra extremidade plana (Figura 23) [94, 95]. As bigornas, construídas em carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto, são frágeis e necessitam de um suporte compressivo lateral. Este suporte lateral é fornecido por anéis de aço, que submetem as bigornas a uma tensão radial compressiva, permitindo assim estender o valor da pressão máxima sobre a amostra.

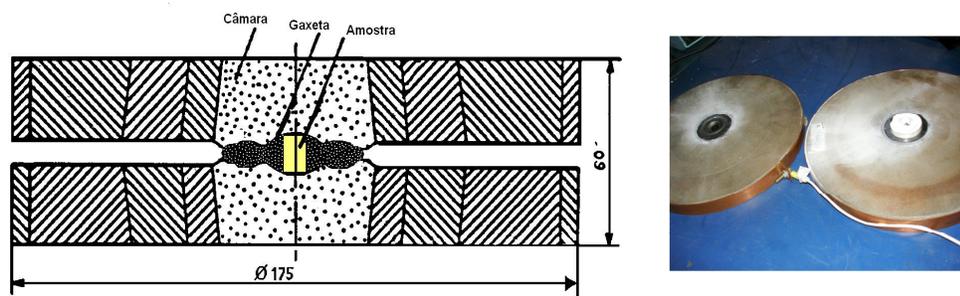


Figura 23: Representação esquemática e fotografia da câmara toroidal com uma gaxeta cerâmica ao centro (Adaptado da Ref. [96]).

Entre as bigornas é encaixado um componente cerâmico, chamado de gaxeta, que tem um furo central onde é colocada a amostra. As gaxetas utilizadas nas câmaras toroidais foram desenvolvidas no LAPMA/UFRGS com uma composição contendo  $\text{CaCO}_3$ , alumina e um ligante orgânico, conformadas através de prensagem dos pós [96]. Estas gaxetas são componentes descartáveis, e a seleção dos materiais constituintes e o processo de fabricação são fundamentais para um bom desempenho.

Além da câmara de alta pressão e das gaxetas, para o processamento em altas pressões é necessário que a amostra seja encapsulada. Em muitos experimentos, a amostra é encapsulada numa configuração constituída por um tubo de grafite, dois discos de grafite, dois discos de pirofilita e uma cápsula de nitreto de boro hexagonal (hBN) conforme a Figura 24.

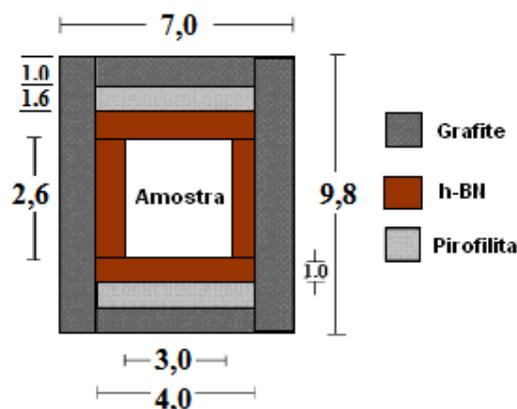


Figura 24: Representação esquemática de uma configuração típica utilizada no experimento em alta pressão (dimensões em mm) [7].

A medida da pressão a que a amostra está submetida não pode ser simplesmente obtida a partir de uma razão simples entre a força e a área em que é aplicada. A calibração de pressão é feita com materiais apropriados, que formarão parte da configuração para o processamento [96, 97]. 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 (técnica de pontos fixos). A pressão gerada na prensa hidráulica pode ser calibrada usando dois metais de referência, Bi e Yb, que apresentam transições de fases em 2,5GPa e 7,7GPa (Bi) e 4,0GPa (Yb) [98]. Para realizar a calibração é necessária a montagem de um sistema que contenha a amostra, o material calibrante e os materiais transmissores de pressão. Esta configuração pode ser observada na Figura 25. A idéia da calibração é estabelecer uma correlação entre a força aplicada pela prensa hidráulica e a pressão gerada no interior da câmara, a partir da medida da resistência elétrica do calibrante [96, 97].

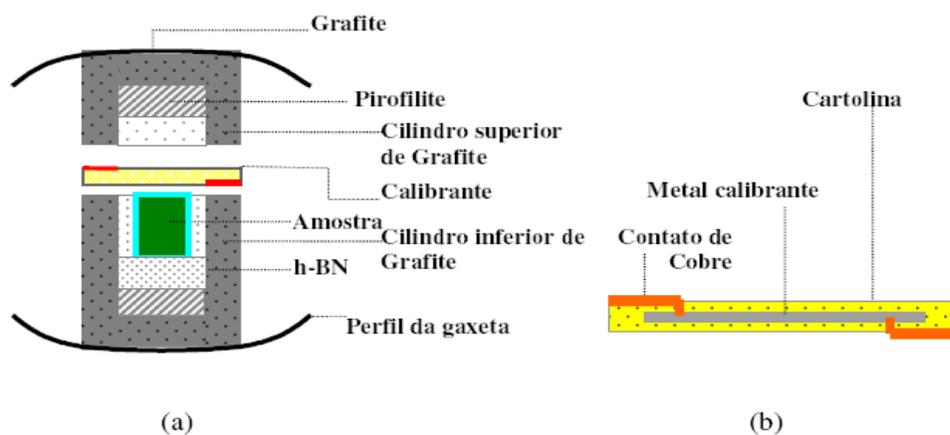


Figura 25: (a) Vista da montagem para a calibração de pressão, (b) Detalhe do isolamento elétrico do calibrante [96].

A mudança na resistência é um indicador das transições de fase que ocorrem em pressões características. Na Figura 26, podem ser identificadas essas variações abruptas na resistência do bismuto, devidas às transições de fase, em função da força aplicada pela prensa hidráulica.

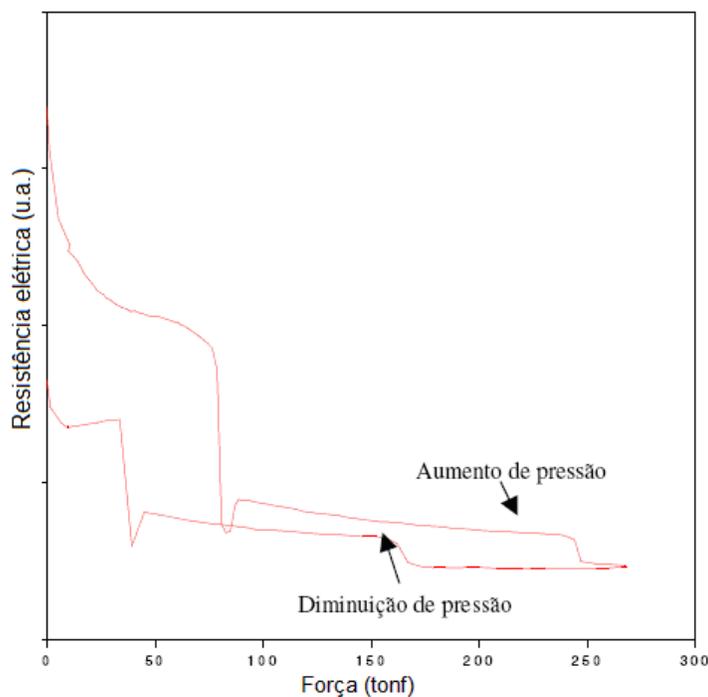


Figura 26: Variação do potencial elétrico no bismuto durante a calibração de pressão. Adaptado de [96].

A calibração de temperatura neste sistema é realizada pela inserção de um termopar no interior da configuração montada para confinamento da amostra. O termopar é inserido dentro de um tubo fino de alumina para um melhor isolamento elétrico, conforme a Figura 27. A leitura da tensão gerada pelo termopar permite que seja estabelecida uma correlação entre a potência elétrica fornecida para o equipamento e a temperatura na região central da amostra, onde fica a junção do termopar [96].

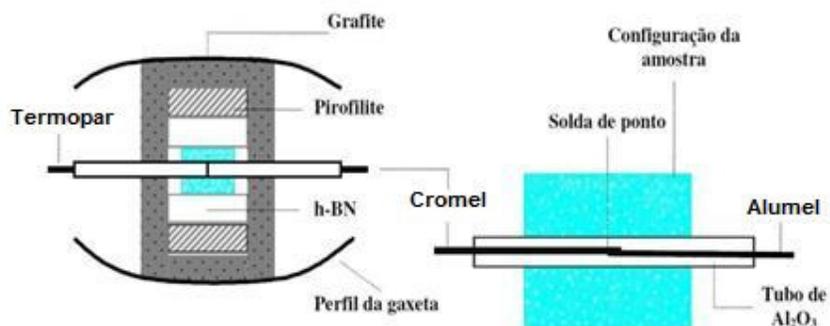


Figura 27: Montagem para calibração de temperatura (a) e detalhe do posicionamento do termopar (b). Adaptado de [96].

O termopar utilizado nos experimentos foi do tipo K (Cromel-Alumel). A curva linear ajustada aos pontos obtidos na calibração de temperatura pode ser observada na Figura 28.

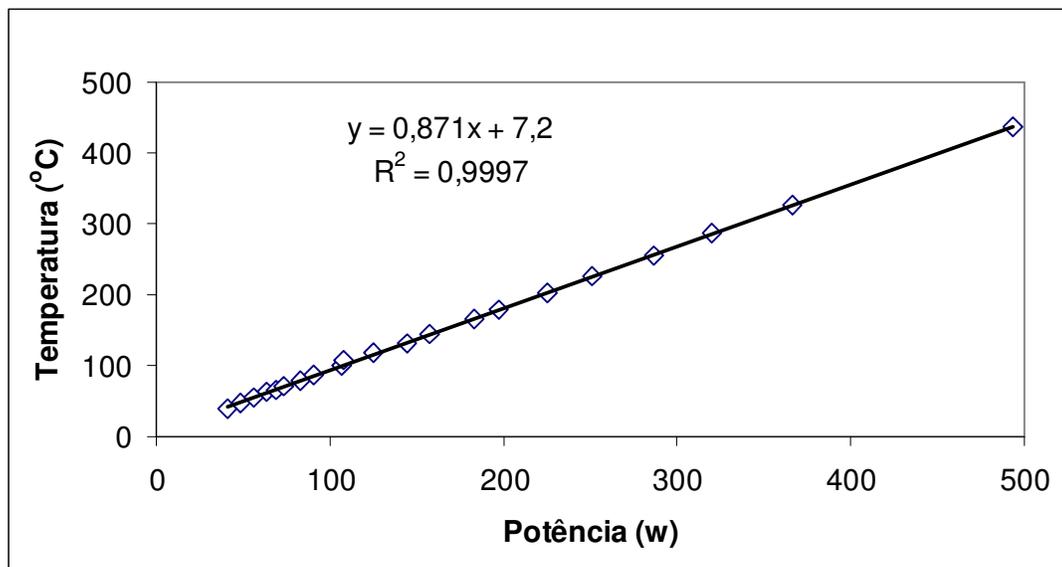


Figura 28: Curva de calibração de temperatura utilizada neste trabalho.

## 4.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Nesta seção serão descritas as principais características das técnicas de análise de materiais utilizadas neste trabalho: difração de raios X convencional, difração por dispersão em energia, difração por dispersão angular, espectroscopia Raman e Infravermelho, absorção de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

### 4.2.1 Difração de raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais comumente usada para a determinação de fases cristalinas. Isto é possível

porque nos sólidos cristalinos os átomos se ordenam em planos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X [99].

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes (mais especificamente com os elétrons), originando o fenômeno de difração. Os máximos no padrão de difração de raios X, quando um feixe de radiação com comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre um cristal, ocorrem quando se cumpre a lei de Bragg (9), a qual estabelece a relação entre o ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ), correspondentes a esses máximos e as distâncias interplanares ( $d_{hkl}$ ) das famílias de planos cristalinos ( $hkl$ ) que os originaram (características para cada fase cristalina)

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

A curva de intensidade em função do ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ) para um sólido cristalino é quase zero, exceto nos ângulos onde se cumpre a lei de Bragg. No caso de líquidos e sólidos amorfos, que possuem estruturas caracterizadas pela falta de periodicidade translacional, os átomos tendem a se agrupar sem uma ordem de longo alcance. Como resultado, obtém-se um padrão de difração sem máximos bem definidos (picos largos também descritos como halos amorfos). Nos gases monoatômicos, que também não possuem uma estrutura de longo alcance, os átomos são arranjados aleatoriamente e suas posições relativas mudam constantemente com o tempo. Portanto, a curva de difração não apresenta máximos de intensidade, apenas um decaimento regular da intensidade com o aumento do ângulo de espalhamento (veja Figura 29).

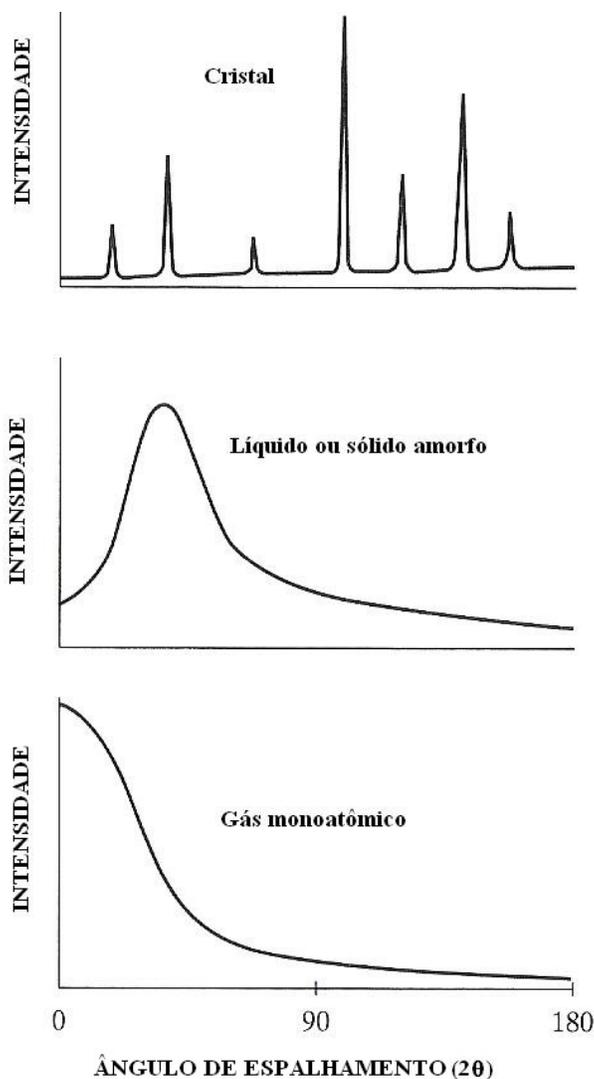


Figura 29: Comparativo dos padrões de difração de sólidos cristalinos, sólidos amorfos ou líquidos e gases monoatômicos. Adaptado de [99].

A técnica mais usual de difração emprega uma amostra pulverizada ou policristalina, que consiste em muitas partículas finas e aleatoriamente orientadas, expostas a uma radiação X monocromática. Cada partícula de pó (ou grão) é formada por um ou vários cristais, e a existência de um grande número destes, com orientações aleatórias, assegura que pelo menos algumas partículas estejam orientadas da forma apropriada, de tal modo que para todos os possíveis conjuntos de planos cristalográficos seja possível cumprir as condições para observação dos máximos de difração. O difratômetro é o equipamento mais frequentemente utilizado para determinar os ângulos nos quais ocorrem os máximos difração para amostras na forma de pó [100].

Análises por difração de raios X para a amostra dos pós de partida e para amostras processadas nas câmaras toroidais foram realizadas em condições ambiente com um difratômetro Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS. Os dados foram obtidos usando radiação Cu K $\alpha$ , no intervalo de 5° até 100° (2 $\theta$ ), com um passo de varredura de 0,05° e um tempo de aquisição de 1 segundo/passo em porta amostra de vidro. Algumas medidas foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD 6000 da Universidade de Caxias do Sul. Neste caso o porta amostra utilizado foi de silício monocristalino (cortado na direção 511), para minimizar a contribuição do material do porta amostra para o ruído de fundo (“background”) das medidas. Nesse caso, os dados foram obtidos com radiação Cu K $\alpha$ , no intervalo de 10° até 70° (2 $\theta$ ), com um passo de varredura de 0,05° e um tempo de aquisição de 1 segundo/passo.

#### 4.2.2 Difração de raios X por dispersão em energia

Uma das técnicas analíticas utilizadas neste trabalho e disponíveis no LAPMA para medidas sob pressão *in situ*, com auxílio da câmara de bigornas de diamante, é a difração de raios X por dispersão em energia (veja representação esquemática na Figura 30), utilizando radiação policromática proveniente de um tubo de tungstênio, operando com uma tensão de aceleração de 45 kV e uma corrente de 20 mA [101]. A radiação proveniente do tubo de raios X é colimada mediante um tubo cilíndrico, de aço, cuja extremidade converge para um capilar de carboneto de tungstênio, com 160  $\mu$ m de diâmetro. O diâmetro é suficientemente pequeno para que, mediante um cuidadoso alinhamento da DAC, o feixe incida sobre o furo da gaxeta da DAC, de forma a não serem observados picos de difração do material da gaxeta.

Nos experimentos de difração de raios X por dispersão em energia, ao contrário do que é feito em equipamentos convencionais por dispersão angular, como o difratômetro de raios X, o ângulo entre o feixe primário de raios X e o detector é mantido constante, e utiliza-se o espectro contínuo do tubo de raios X. Assim, a condição de Bragg para um máximo de difração,  $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ , é satisfeita, com 2 $\theta$  constante, para fótons de diferentes energias ( $\lambda$ 's distintos), cada uma destas energias correspondendo a um valor específico de

$d_{hkl}$ .

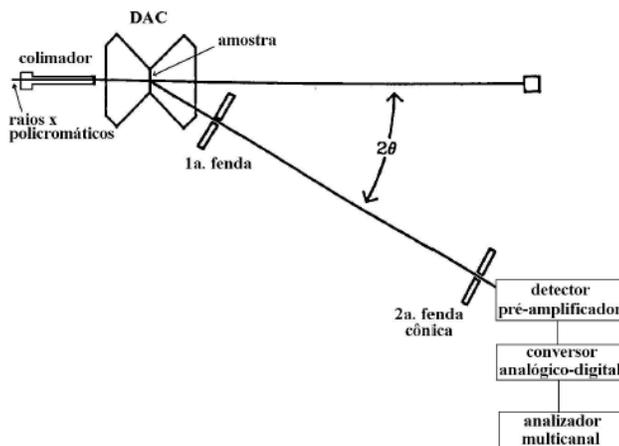


Figura 30: Representação esquemática do equipamento de difração de raios X por dispersão em energia [101].

A identificação das energias correspondentes aos vários máximos de difração é feita pelo uso de um espectrômetro por dispersão em energia (EDS), construído a partir de um detector de estado sólido de Ge intrínseco e um analisador multicanal.

A equação de Bragg pode ser escrita, em função da energia associada a cada pico de difração, da seguinte forma:

$$E_{hkl} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{2d_{hkl} \sin \theta}$$

onde  $h$  é a constante de Planck, e  $c$  é a velocidade de propagação da luz no vácuo. Substituindo os respectivos valores na expressão acima temos,

$$E_{hkl}(\text{keV}) \cdot d_{hkl}(\text{Å}) = \frac{6,1993}{\sin \theta} = \text{constante}$$

Nessa expressão  $d_{hkl}$  é a distância interplanar da família de planos com índices de Miller  $hkl$  e  $E_{hkl}$  é a energia associada ao pico correspondente, observado no espectro de difração por dispersão em energia..

A escolha do ângulo de medida ( $2\theta$ ) depende das características da amostra a ser analisada, em particular, do número de picos de difração de interesse e os respectivos valores de  $d_{hkl}$ , sendo limitado superiormente a  $24^\circ$  pela abertura do cone da base de apoio do diamante fixo na DAC utilizada. Se for usado um ângulo  $2\theta$  muito pequeno, apenas alguns picos correspondentes a grandes “d” são observados, pois o intervalo de energia é limitado a 45 keV, pelo espectro de emissão do tubo. Por outro lado, se for utilizado um ângulo demasiado grande, o espectro ficará comprimido dentro do intervalo de energia até 45 keV, havendo perda de resolução.

### **4.2.3 Difração por dispersão angular**

Outra análise utilizada neste trabalho, difração por dispersão angular, foi realizada em colaboração com a Universidade de Montpellier 2, França. Os padrões de difração foram obtidos com geometria de transmissão usando radiação proveniente de um tubo de raios X de Mo, filtrada por uma lâmina de Zr. O feixe de raios X foi colimado por um capilar de  $100\mu\text{m}$ , e os padrões de difração foram obtidos por um detector 2D (“image plate”). Os tempos de exposição foram tipicamente de 30-50 h. A dependência com  $2\theta$  da intensidade de raios X difratada foi obtida pela integração das imagens. Um sistema de difração de raios X por dispersão angular, que usa esse tipo de geometria, foi desenvolvido no LAPMA como parte deste trabalho e será descrito em detalhes no Anexo A.

### **4.2.4 Espectroscopias Vibracionais**

Técnicas de espectroscopia vibracional foram amplamente utilizadas neste trabalho, dentre elas, a Microsonda Raman. Este equipamento, tal como o difratômetro de raios X por dispersão em energia, foi construído no LAPMA e será descrito a seguir. A microsonda Raman foi construída a partir de um microscópio Olympus, e permite a obtenção de espectros de regiões selecionadas da amostra, mesmo dentro da câmara de bigornas de diamantes, com resolução espacial micrométrica. Como fonte de excitação, temos um laser de HeNe (632,8nm). A geometria utilizada é de retro-espalhamento.

A luz espalhada pela amostra e coletada pela objetiva do microscópio, após

filtragem, é dispersa por um monocromador simples, munido de uma grade de difração holográfica. Adaptado ao monocromador encontra-se um detector CCD, refrigerado com nitrogênio líquido, especialmente sensível na região de comprimento de onda próximo à linha de emissão do laser de HeNe. A componente elástica da radiação espalhada é atenuada, por um fator de 105, por um divisor de feixe holográfico e um filtro Super Notch, ambos montados no eixo óptico do microscópio. A calibração em comprimento de onda do espectrômetro é feita com o uso de uma lâmpada de neônio, colocada na posição da amostra. A Figura 31 apresenta uma representação esquemática do equipamento.

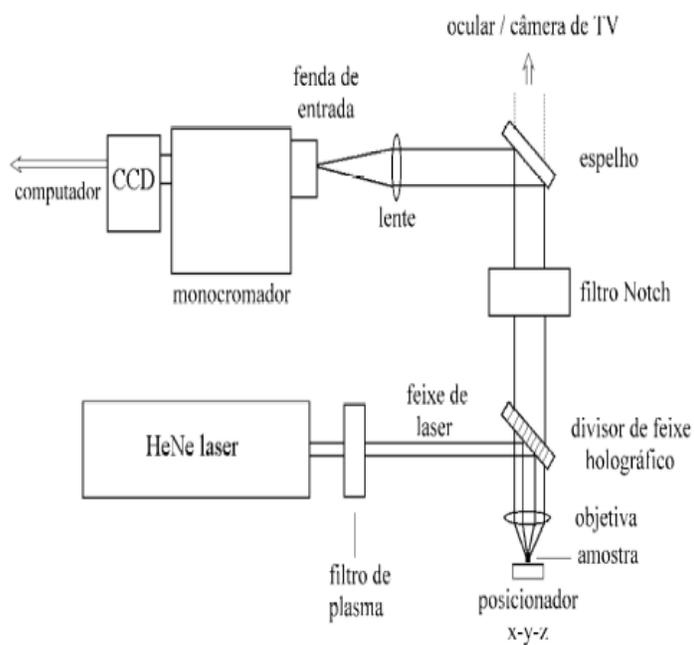


Figura 31: Representação esquemática da microsonda Raman disponível no LAPMA [101]

As medidas de absorção no infravermelho médio foram realizadas num espectrômetro FT-IR Bomem, modelo MB100, equipado com detector DTGS e divisor de feixes de KBr. Este equipamento também está disponível no LAPMA. Os espectros, na faixa de 350 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , foram obtidos a partir de amostras, em pó, diluídas com KBr, na forma de pastilhas, para as amostras a pressão ambiente, ou contidas na gaxeta metálica, para medidas realizadas *in situ*, com a DAC. Os espectros obtidos com a amostra na forma de pastilhas foram adquiridos com 64 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , já as amostras medidas na DAC foram adquiridas com 512 varreduras e mesma resolução. Ao contrário

dos equipamentos que utilizam dispositivos ópticos de dispersão e varredura em comprimento de onda, este equipamento dispõe de um interferômetro de Michelson com um espelho móvel. O equipamento registra um interferograma, que é posteriormente convertido num espectro de transmitância (ou absorbância) *versus* número de onda, mediante transformada de Fourier.

Medidas de absorção no infravermelho longínquo (até  $30\text{ cm}^{-1}$ ) também foram realizadas. Estas medidas foram obtidas num espectrômetro Perkin-Elmer Spectrum 400 MIR/FIR, da Universidade de Caxias do Sul, equipado com detectores DTGS para infravermelho médio e longínquo. Os espectros, na faixa de  $700$  a  $30\text{ cm}^{-1}$ , foram obtidos a partir de amostras em pó, diluídas em polietileno de alta densidade (PEAD), na forma de pastilhas. Os espectros foram obtidos com 400 varreduras e uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.5 Absorção de raios X

Medidas de absorção de raios X - XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) também foram realizadas neste trabalho. Os espectros foram obtidos por transmissão na borda K Co, na linha D06-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Esta técnica explora a dependência do coeficiente de absorção de raios X de um material, quando a energia dos fótons é suficiente para remover um elétron de um nível interno de caroço de um átomo presente no material. XAFS é sensível ao estado químico e à estrutura local em torno do átomo ionizado (absorvedor). Em particular, XAFS é sensível às distâncias interatômicas, números de coordenação e identidade química dos átomos nas vizinhanças do absorvedor. Além disso, permite sondar a estrutura eletrônica do material (densidade local de estados desocupados). A região de EXAFS (“Extended X-ray Absorption Fine Structure”), associada a processos de retroespalhamento simples do fotoelétron corresponde a oscilações do coeficiente de absorção entre 50 e 2000 eV acima da borda. A região de XANES (“X-ray Absorption Near Edge Structure”), associada a espalhamentos múltiplos, corresponde à estrutura fina do espectro de absorção tipicamente na faixa de 200 eV em torno da borda de absorção. Esta região contém informação a respeito da estrutura eletrônica e da simetria de coordenação em torno do átomo absorvedor.

#### 4.2.6 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

A técnica de XPS consiste em irradiar o material a ser estudado com fótons de energia  $h\nu$  na faixa dos raios x, e registrar a energia dos fotoelétrons emitidos pelos átomos do material.

A física envolvida no processo pode ser descrita pela equação de Einstein:

$$BE = h\nu - KE - \Phi_A$$

na qual BE é a energia de ligação do elétron no átomo,  $h\nu$  é a energia dos fótons incidentes, KE é a energia cinética dos fotoelétrons que são detectados e  $\Phi_A$  é a função trabalho da amostra. A energia de ligação, que contém informações relevantes sobre o átomo no qual ocorreu o processo de fotoemissão, é calculada a partir dos valores de  $h\nu$  (valor conhecido), KE (determinado pelo experimento) e  $\Phi_A$  (conhecido para cada material).

As ligações químicas dos átomos em moléculas ou em sólidos induzem uma redistribuição dos elétrons de valência, alterando as energias de ligação destes elétrons e, inclusive, as dos níveis eletrônicos mais internos. Essas pequenas mudanças nas energias de ligação dos níveis mais internos são investigadas por XPS. Essa técnica permite a identificação dos elementos presentes na amostra em concentrações maiores que 1%.

Para todos os elementos existe uma energia de ligação associada a cada orbital atômico mais interno, ou seja, cada elemento tem um conjunto característico de energias que corresponderão a picos no espectro XPS, e a identificação é realizada por comparação com as energias de ligação padrão encontradas na literatura. Os picos são indexados da mesma maneira que as camadas eletrônicas de onde provêm os fotoelétrons. Os níveis p, d e f, quando ionizados, são desdobrados pela interação spin-órbita, levando a doubletos p (1/2, 3/2), d (3/2, 5/2) e f (5/2, 7/2) [102].

A região de interesse dos espectros XPS são os picos elásticos, ou seja, os fotoelétrons que escapam da amostra sem perder energia. Antes de escaparem da amostra analisada, os fotoelétrons podem ser recapturados ou, ainda, podem ser emitidos em alguma direção de forma a permanecer dentro do material sem nunca alcançar a superfície. Os fotoelétrons podem também alcançar a superfície com uma energia menor que a energia

inicial, contribuindo apenas para as contagens de fundo do espectro de XPS. Esses fatores contribuem para a técnica de XPS ser uma técnica da análise de superfície, pois apenas os fotoelétrons presentes na região da superfície são capazes de escapar da amostra sem perder energia [103].

A análise por XPS foi realizada no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS. No que se refere à instrumentação, XPS exige fonte de raios X, detector de elétrons acoplado ao analisador de energia e uma câmara de análise em UHV (do inglês, Ultra High Vacuum). A excitação dos fotoelétrons foi realizada com raios X (linha de emissão do  $MgK\alpha$ ) de energia 1253 eV. As energias de ligação foram comparadas com os dados presentes na literatura.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 ANÁLISE *IN SITU* DA RECRISTALIZAÇÃO DO $ZrW_2O_8$ AMORFO

Como dito anteriormente, o tungstato de zircônio sofre amorfização em altas pressões e esta fase amorfa recristaliza, de forma anômala, quando submetida a temperaturas em torno de 900 K [14, 69]. Para uma melhor compreensão deste fenômeno foram realizados estudos por meio de espectroscopia Raman e difração de raios X de amostras de  $ZrW_2O_8$  amorfo, em altas temperaturas (*in situ*).

A amostra de tungstato de zircônio utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Wah Chang (Albany, OR, Estados Unidos). O pó de partida foi caracterizado por difração de raios X (Figura 32). A estrutura cristalina cúbica do composto foi confirmada por refinamento Rietveld, usando o pacote *FullProf* [104]. O parâmetro de rede obtido pelo refinamento Rietveld ( $9,1546 \pm 0,0002 \text{ \AA}$ ) está de acordo com a literatura [52].

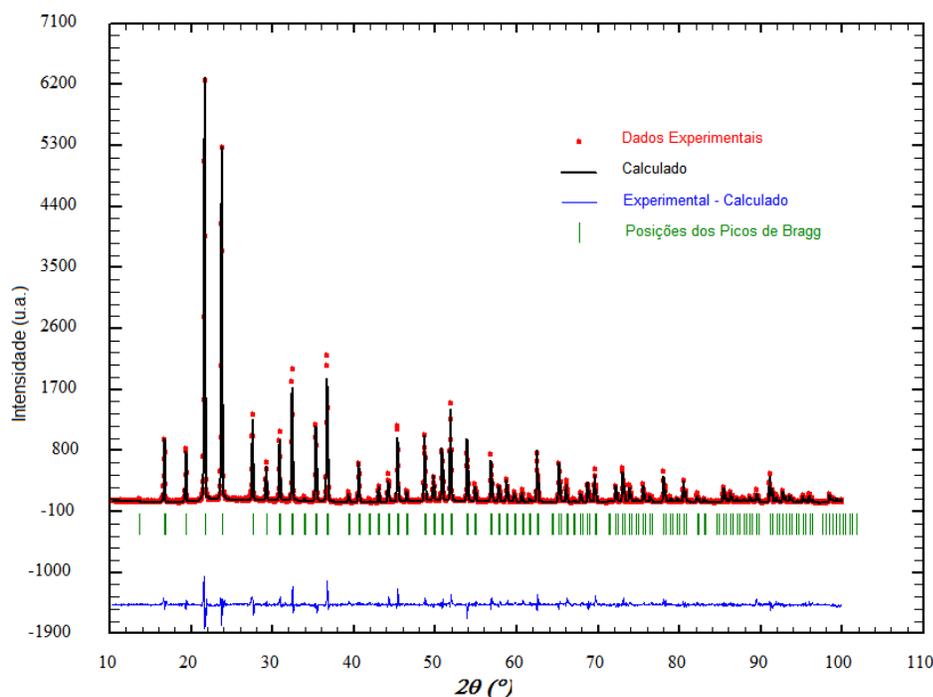


Figura 32: Refinamento Rietveld da amostra de partida de  $ZrW_2O_8$ .

O tungstato de zircônio amorfo ( $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ ) foi preparado através da prensagem de *pellets* de  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ , no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA). A pressão aplicada na amostra foi de 7,7 GPa, por 30 minutos em temperatura ambiente, usando uma câmara de alta pressão toroidal.

Para realização das medidas Raman *in situ*, em altas temperaturas, foi desenvolvido um sistema de aquecimento de pequenas amostras. Este sistema consiste em um fio de platina aquecido por efeito Joule e um controlador de corrente elétrica (fonte). A temperatura é medida através de um termopar tipo K. A amostra é colocada na junção entre o fio de platina e o termopar. A representação esquemática do sistema de aquecimento de pequenas amostras se encontra na Figura 33. Os espectros Raman foram obtidos na microssonda Raman disponível no LAPMA. O tempo de aquisição de cada espectro foi de 30 segundos.

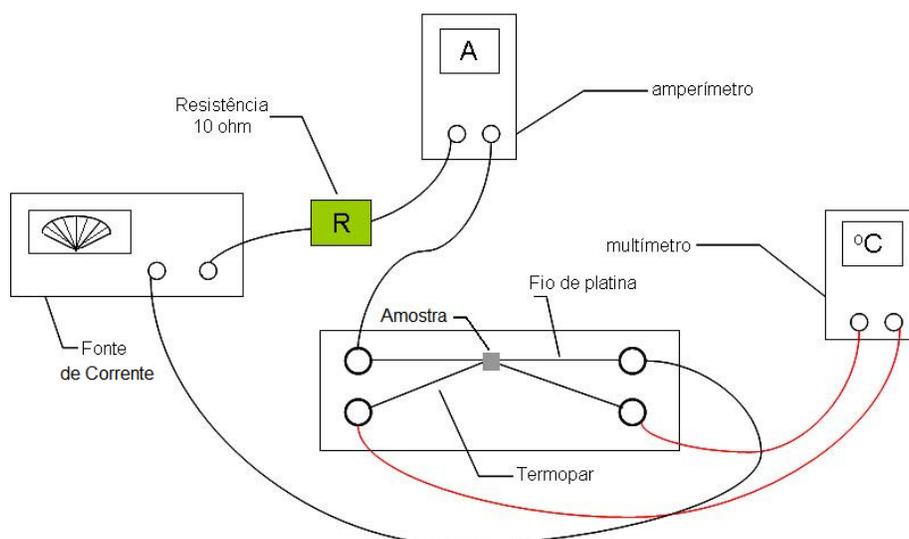


Figura 33: Representação esquemática do sistema de aquecimento de pequenas amostras.

Para calibração da leitura da temperatura na amostra, feita através da tensão medida no termopar, foi usada a transição de fase ortorrômbica  $\rightarrow$  tetragonal de uma amostra de alta pureza de trióxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ). A transição de fase ocorre em  $740^\circ\text{C}$ . Nesta temperatura o modo Raman ativo em torno de  $710\text{ cm}^{-1}$  desaparece [105, 106].

Na Figura 34, podemos observar alguns espectros Raman representativos dos tratamentos térmicos feitos com  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  amorfo em atmosfera ambiente. A amostra foi

inicialmente aquecida a 617°C (temperatura necessária para ocorrer a recristalização) e depois foi deixada resfriar até a temperatura ambiente, sendo adquiridos espectros em diferentes patamares durante o resfriamento. Nenhum indício da fase ortorrômbica (fase  $\gamma$  cristalina de alta pressão, ver seção 2.4.1) pode ser encontrado durante o processo de recristalização. Os resultados demonstram que a fase amorfa recristaliza, à pressão ambiente, em duas etapas. Primeiramente, para a fase  $\beta$  e, após resfriamento, transforma-se para a fase  $\alpha$ , estável à temperatura ambiente.

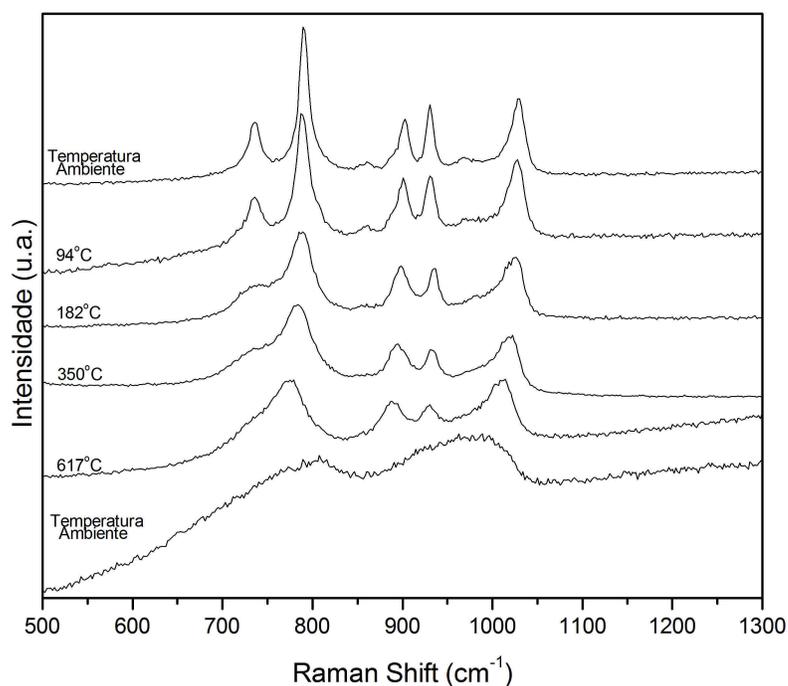


Figura 34: Espectros Raman do tungstato de zircônio amorfo previamente processado a 7,7 GPa/Tamb/30min. Amostra amorfa como preparada (temperatura ambiente). Após aquecimento à 617°C por 34 min. Durante o resfriamento da amostra: 350°C/3 min; 182°C/2 min; 94°C/3 min e temperatura ambiente[107].

A fase  $\beta$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> é a fase formada quando este composto é aquecido em temperaturas acima de 155°C. Na Figura 35, podemos observar a diferença entre os espectros Raman das fases  $\beta$  e  $\alpha$ . Por se tratar de uma transição de fase ordem-desordem, a diferença entre os espectros das fases  $\beta$  e  $\alpha$  é sutil, mas bem definida.

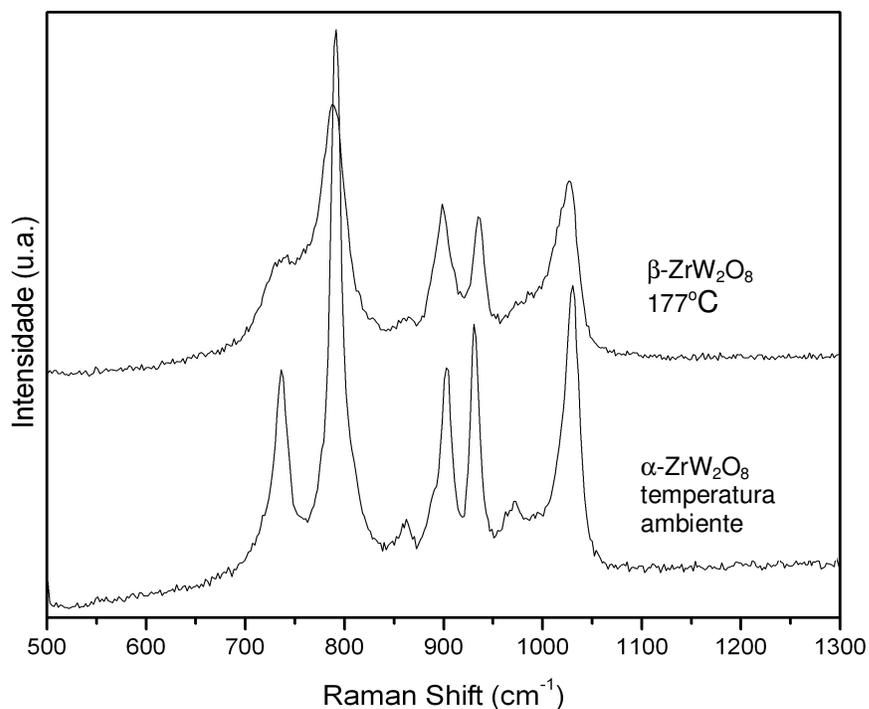


Figura 35: Comparação entre os espectros Raman da  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  em temperatura ambiente e  $\beta$ - $ZrW_2O_8$  em  $177^\circ C$  [107, 108].

A temperatura em que se observa a recristalização da fase  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  nos experimentos de espectroscopia Raman é consistente com a temperatura de recristalização determinada em medidas de calorimetria exploratória de varredura e difração de raios X (em torno de  $620^\circ C$ ) [14, 69].

As medidas de difração de raios X *in situ* foram realizadas na linha XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP. Nos experimentos, as amostras foram aquecidas com o auxílio de um forno com atmosfera de nitrogênio. Neste caso a amostra amorfa utilizada foi processada previamente a 6,4 GPa/ $T_{amb}$ /30min em câmaras toroidais no LAPMA. Na Figura 36, podemos observar os padrões de difração obtidos em diferentes temperaturas. Em concordância com as medidas Raman, e resultados prévios na literatura [69], podemos observar que em temperaturas acima de aproximadamente  $600^\circ C$  ocorre o surgimento dos picos cristalinos. Estes picos são referentes à fase  $\beta$  que é a fase estável em altas temperaturas. Após o resfriamento, em temperaturas abaixo de  $150^\circ C$ , ocorre uma nova transição para fase  $\alpha$ , que é estável em condições ambiente. Quando a amostra recristaliza, ocorre uma pequena decomposição para um dos óxidos que formaram o  $ZrW_2O_8$ , o trióxido de tungstênio (ICSD – 17003).

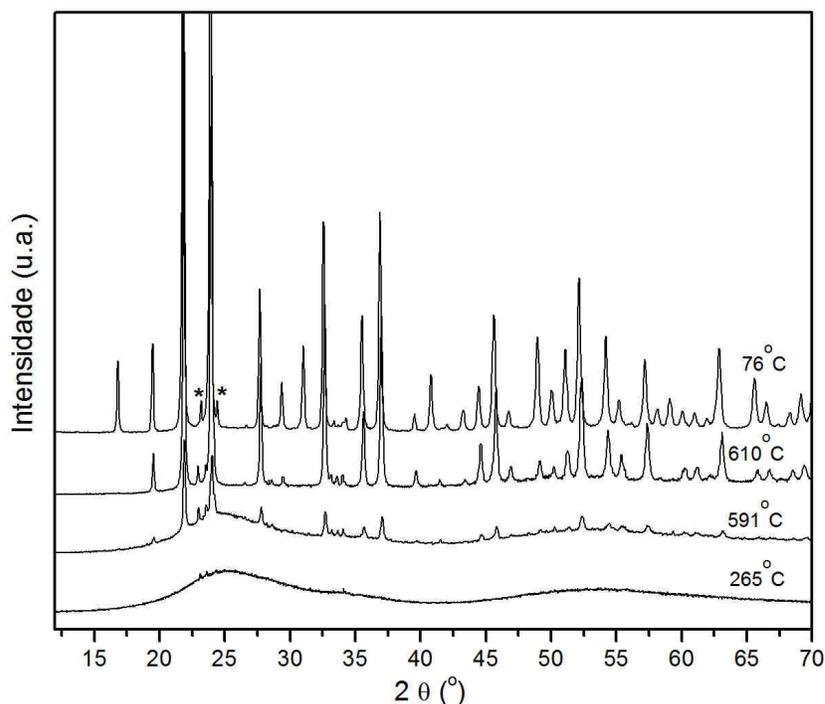


Figura 36: Difratogramas de raios x do tungstato de zircônio amorfo em diferentes temperaturas. Os picos marcados com asteriscos (\*) são referentes à  $WO_3$  como citado no texto[108].

A seqüência de fases, observada nos estudos in situ por espectroscopia Raman e difração de raios X do processo de recristalização do  $ZrW_2O_8$ , reforça a descrição da amorfização induzida por altas pressões nesse composto como consequência de uma desordem orientacional das unidades estruturais rígidas pelo estabelecimento de novas conexões. Esse mecanismo, associado ao congelamento dos MURs, se contrapõe a proposta de uma amorfização associada a uma decomposição cineticamente impedida. Se esse fosse o caso, o tratamento térmico iria fornecer as condições cinéticas para que a decomposição se completasse e não induzir a recristalização das fases estáveis à pressão ambiente pela interconexão de unidades poliedrais rígidas.

A observação de cristalização de uma pequena quantidade de  $WO_3$  foi associada à produção de regiões minoritárias com grande concentração de defeitos na amostra comprimida em condições não hidrostáticas. Nessas regiões poderia ocorrer uma decomposição da fase de partida, que daria lugar à formação da pequena fração de  $WO_3$  observada após tratamento térmico.

## 5.2 SÍNTESE E COMPORTAMENTO SOB PRESSÃO DE CIANETOS

### 5.2.1 $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$

#### 5.2.1.1 Síntese da amostra de $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$

A amostra em pó de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  utilizada neste trabalho foi preparada, como descrito por Margadona [79], pela precipitação de duas soluções aquosas de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , 0,1M. Este precipitado foi filtrado e lavado com água deionizada. Após foi feita uma secagem em estufa à  $60^\circ\text{C}$ , por 24 h.

A amostra produzida foi caracterizada por difração de raios X em condições ambiente, realizada no difratômetro Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS (Figura 37). A estrutura cristalina do composto foi confirmada por refinamento Rietveld realizado com o pacote *FullProf* [104]. Os fatores de qualidade de ajuste são:  $R_p$  (27,4),  $R_{wp}$  (28,7) e  $R_{exp}$  (20,11).

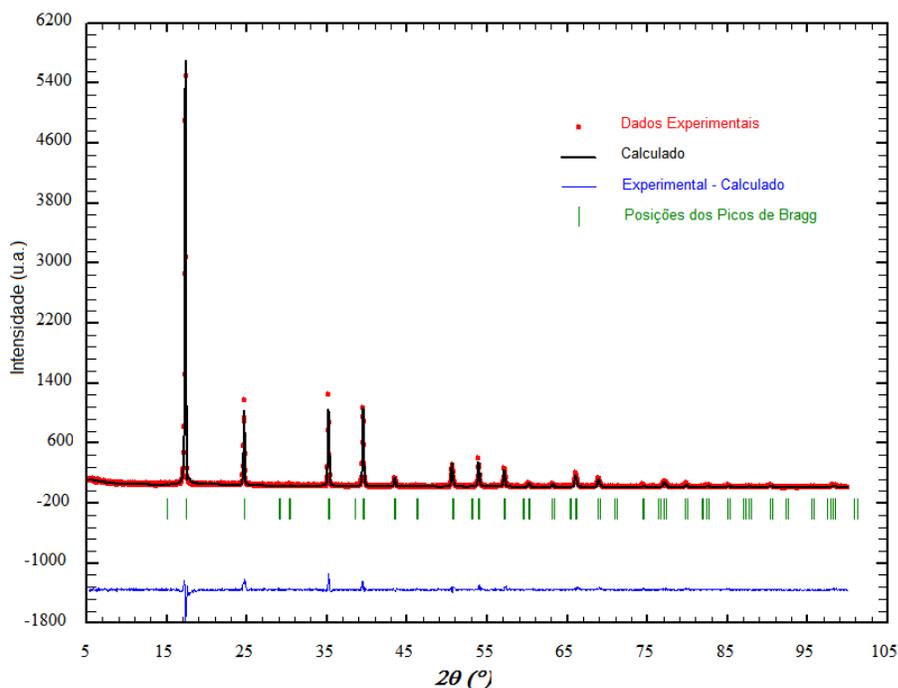


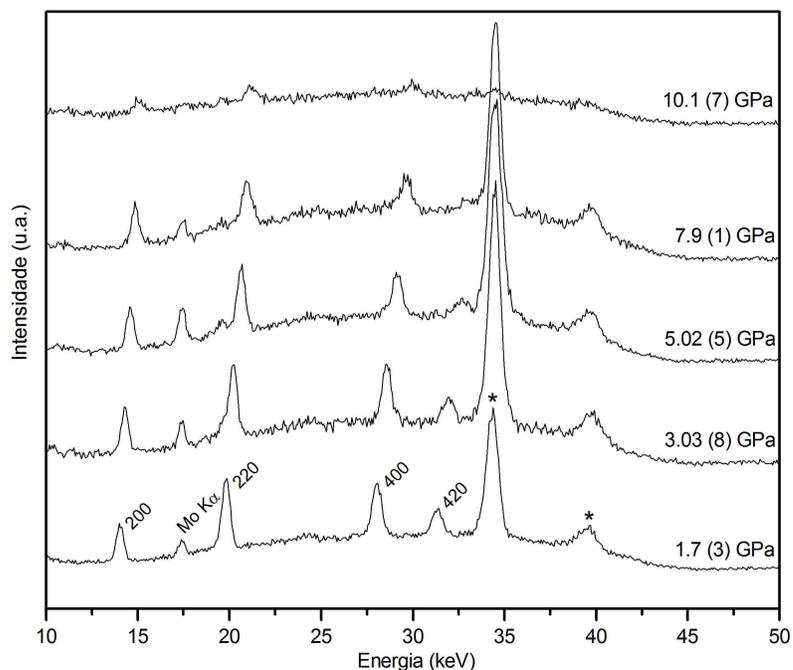
Figura 37: Refinamento Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  sintetizada.

O padrão de difração do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  como sintetizado não mostra evidências de contaminação e sua análise indicou um parâmetro de rede  $a_0=10,182(2)$  Å. A ligeira diferença com o parâmetro de rede dado pela literatura ( $a=10,19240(6)$  Å) se deve à diferença na pequena quantidade de água que pode ficar retida, ocupando os interstícios da estrutura [79].

### 5.2.1.2 Comportamento do $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ em altas pressões na DAC

O comportamento do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  em altas pressões foi inicialmente realizado por análises *in situ* e *ex situ* de amostras processadas na câmara de diamante – DAC (amostras de pequeno volume) e, posteriormente, pelo estudo de amostras previamente processadas nas câmaras de maior volume, as toroidais.

Os espectros de difração de raios X por dispersão em energia foram obtidos em incrementos regulares de pressão, até um limite de cerca de 10 GPa, como mostrado na Figura 38. Os experimentos foram realizados com a DAC usando como meio transmissor de pressão uma mistura de metanol-etanol-água (16:3:1). A intensidade dos picos de Bragg do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  exibem uma notável redução entre 7,9 e 10,1 GPa, mas muitos picos ainda são claramente visíveis no espectro a 10,1 GPa. Estes picos também estão presentes no espectro de difração por dispersão em energia após o alívio da pressão, apesar das intensidades serem fortemente reduzidas em comparação à amostra de partida. Os resultados de difração por dispersão em energia fornecem assim evidências de que pelo menos uma parte da amostra de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  sofre uma perda irreversível da cristalinidade em altas pressões.



*Figura 38: Espectro de raios x por dispersão em energia em altas pressões do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Os índices de Miller dos picos de Bragg estão indicados no espectro para pressão de 1,7 GPa. O pico  $\text{Mo K}\alpha$  que aparece em alguns espectros é um pico de fluorescência devido a uma fenda. Os asteriscos correspondem aos picos de difração referentes a gaxeta [109, 110].*

Um estudo do comportamento sob pressão do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  quando submetido a condições não hidrostáticas foi feito através de medidas de difração de raios X por dispersão angular, realizadas em colaboração com a UM2 (Universidade de Montpellier 2, França). A amostra em pó de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi misturada com NaCl, usado como calibrante de pressão [111].

A Figura 39 mostra a seqüência de resultados dos experimentos realizados até 17,4 GPa e de volta à pressão ambiente. Como nas medidas de difração por dispersão em energia, alguns picos de Bragg do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  ainda continuam distinguíveis mesmo em pressões tão altas quanto 10,5 GPa. Contudo, os únicos picos de Bragg, que continuam visíveis na pressão máxima do experimento (17,4 GPa), são aqueles devido ao NaCl e à gaxeta de tungstênio, mostrando que a amostra tornou-se amorfa. Além da rápida diminuição da intensidade dos picos com o aumento da pressão, os padrões de difração por dispersão angular obtidos a partir de 2,63 GPa mostram um desdobramento dos picos 200 e 400.

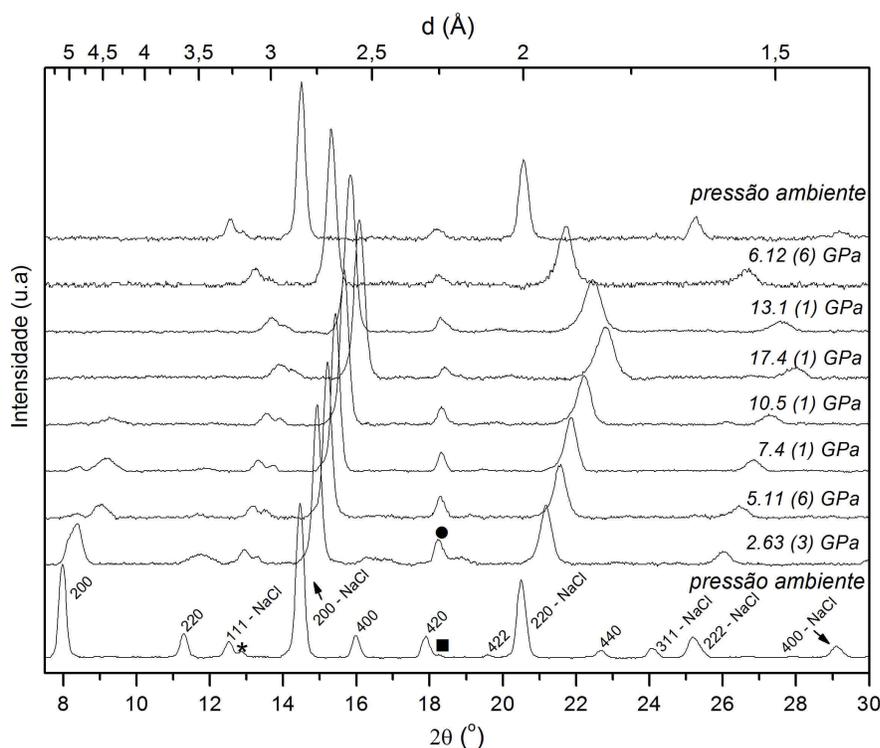


Figura 39: Padrões de difração por dispersão angular do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (após a remoção do background) em diferentes pressões. No primeiro padrão, à pressão ambiente, é mostrado os índices de Miller do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  e os picos de Bragg do NaCl, junto com os picos 200 e 220 (marcados com \* e ■, respectivamente) podemos observar picos associados com a radiação  $K\beta$  do tubo de raios x de Mo que foi parcialmente filtrada. O círculo sólido (●) no padrão à 2,63 GPa indica a posição do pico mais intenso da gaxeta de tungstênio [109, 110].

Na Figura 40, podemos comparar as variações das distâncias interplanares com o aumento da pressão, observadas nas medidas feitas por dispersão angular (sem meio transmissor de pressão) e por dispersão em energia (com meio transmissor). O desdobramento de alguns picos de Bragg sugere que o  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  pode sofrer uma transição de fase, de cúbica para tetragonal, induzida pela pressão, antes da perda total da cristalinidade. Entretanto, a redução da intensidade dos picos em altas pressões impediu qualquer tentativa de avaliar mais precisamente essa possível transição polimórfica. Essa transição de fase intermediária também inviabilizou a determinação de uma curva de compressibilidade do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , devido ao desdobramento dos picos.

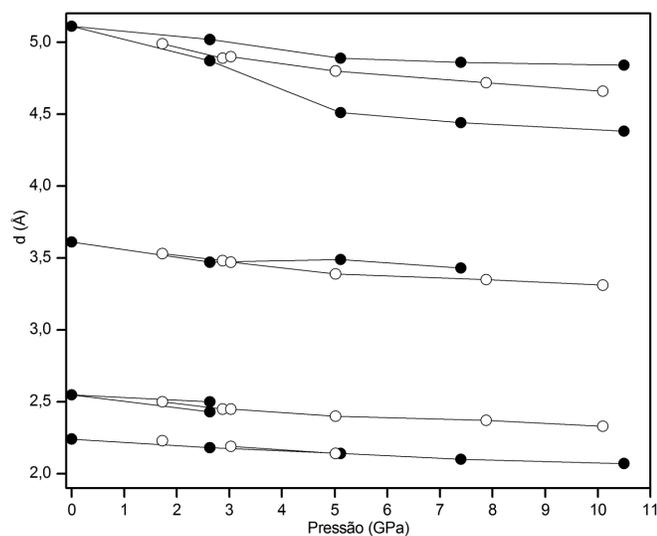


Figura 40: Dependência de algumas distâncias interplanares do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  com a pressão. Os círculos sólidos referem-se às medidas de difração por dispersão angular (sem meio transmissor de pressão) e os círculos abertos são referentes às medidas por dispersão em energia (com meio transmissor de pressão).

É importante ressaltar que a ausência de desdobramento dos picos de Bragg 200 e 400 nas medidas de difração por dispersão em energia não pode ser atribuída unicamente à baixa resolução intrínseca desta técnica. A grande diferença entre os experimentos de difração por dispersão em energia e dispersão angular é provavelmente devida à ausência de meio hidrostático transmissor de pressão nesta última. Nesse caso, o campo de tensão deviatório, nos experimentos de difração por dispersão angular, poderia desencadear uma transição de fase estrutural na amostra para uma fase de menor simetria, não observada sob condições hidrostáticas. As distâncias interplanares dos picos 200 e 400, determinadas pela técnica de difração de raios X por dispersão em energia, estão entre os valores desdobrados observados na outra técnica, como esperado para transições de redução de simetria induzida pelo campo de tensão cisalhante nas medidas de difração de raios X sem meio transmissor. Também, além do desdobramento dos picos 200 e 400, vistos nas medidas de difração por dispersão angular, a falta de meio transmissor de pressão pode ter influenciado a redução da intensidade dos picos de difração em altas pressões. De fato, os únicos picos de Bragg razoavelmente intensos nas medidas de difração por dispersão angular em 7,4 GPa são os picos originados do pico 200, enquanto que nas medidas de difração por dispersão em energia (realizadas com meio transmissor de pressão) todos os picos estão claramente visíveis em 7,9 GPa. Estas observações sugerem que o estado de tensão

deviatória na amostra pode ter grande influência no comportamento em altas pressões do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

Evidências da perda de cristalinidade do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  também foram obtidas em medidas de absorção de raios X. Os espectros de absorção de raios X (XANES) foram obtidos na linha de absorção de raios X dispersivo D06-DXAS, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Neste experimento a amostra de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi submetida a altas pressões com o auxílio da DAC. As medidas *in situ* foram realizadas pelo modo de transmissão na borda K do Co. Espectros do cobalto metálico, em condições ambiente, foram utilizados para calibração da energia. Outras medidas também foram realizadas na borda K do Fe, porém os resultados não foram satisfatórios devido à alta absorção do feixe pelas bigornas de diamante.

Na Figura 41, podemos observar os espectros de absorção de raios X na borda K do Co *in situ*, em diferentes pressões, com meio transmissor de pressão. Em pressões acima de 12 GPa, podemos observar que ocorre uma forte diminuição da amplitude das oscilações pós-borda do espectro, o que foi interpretado como consequência de um desordenamento na estrutura do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , mesmo em curto alcance, em torno do Co. O não deslocamento dos máximos sugere que não há alteração de estado de oxidação do Co associada a esse desordenamento.

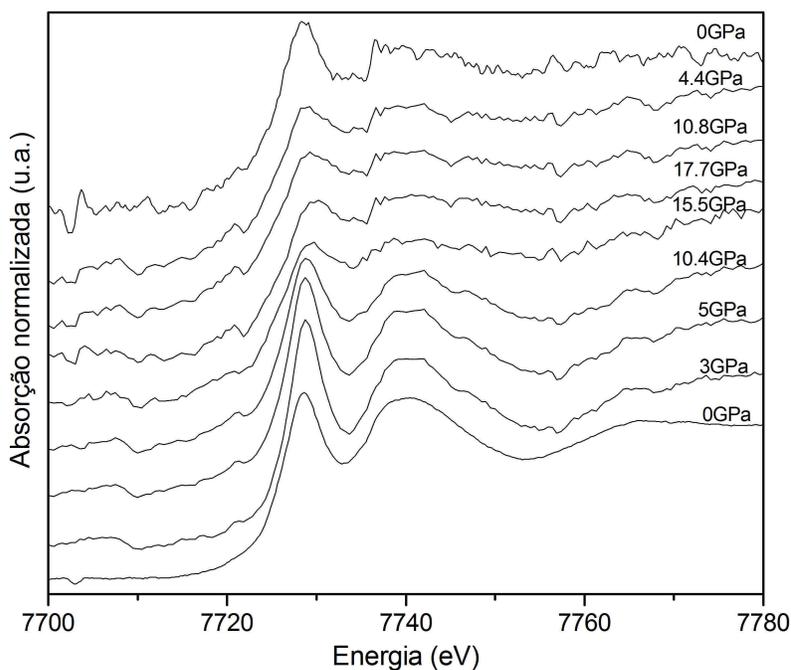


Figura 41: Espectros de absorção de raios X do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  na borda K-Co *in situ* em diferentes pressões [110].

O comportamento em alta pressão no  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi também investigado por medidas de infravermelho (FTIR) em altas pressões (*in situ*). Neste experimento, a amostra em pó de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi dispersada em KBr. Esta mistura foi carregada na DAC, juntamente com um pequeno pedaço de rubi, utilizado como calibrante de pressão. Estes experimentos foram conduzidos sem nenhum meio transmissor de pressão adicional. Medidas na amostra antes e após os experimentos de FTIR em altas pressões foram realizadas fora da DAC.

O espectro do pó de partida do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  à pressão e temperatura ambiente é mostrado na Figura 42, juntamente com espectros representativos do experimento realizado *in situ* em pressões até 14,9 GPa e aliviando a pressão até 0,15 GPa. O pó de partida exibe bandas em 478, 592, 933, 1614, 2180, 3260 e 3657  $\text{cm}^{-1}$ . De acordo com estudos prévios, moléculas de água podem ocupar parcialmente sítios intersticiais nas estruturas metal-cianeto, com o oxigênio na posição 32f. De fato, a banda larga em torno de 3260  $\text{cm}^{-1}$  confirma a presença de água (banda característica de estiramento OH), e a banda estreita em 3657  $\text{cm}^{-1}$  sugere que pelo menos uma parte da água intersticial deve ocupar sítios bem definidos na estrutura cristalina. A banda em torno de 1614  $\text{cm}^{-1}$  também é característica de moléculas de água, neste caso o modo de vibração é de flexão.

Nesse composto, as bandas em torno de 300 a 600  $\text{cm}^{-1}$  são características de vibrações de estiramento e flexão da ligação metal-CN [112, 113]. O estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  é caracterizado pela banda vibracional em torno de 2200  $\text{cm}^{-1}$ , sendo a posição desta banda dependente dos átomos que estão ligados nas extremidades da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  [114, 115].

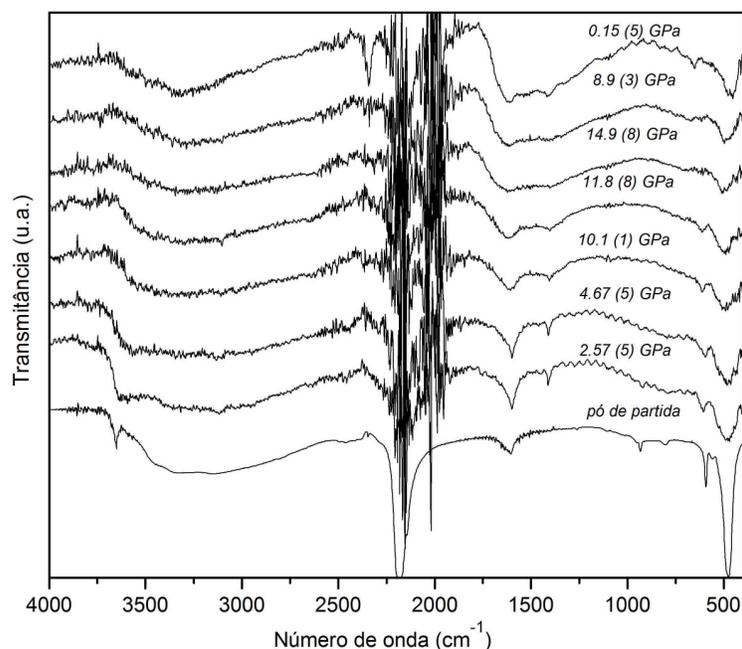


Figura 42: Espectros FTIR obtidos *in situ* para  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  submetido a pressões até 14,9 GPa e durante diminuição da pressão [109, 110].

Na Figura 42, podemos observar que com o aumento da pressão, mesmo em pressões baixas, ocorre o surgimento de bandas em torno de  $1605 \text{ cm}^{-1}$  e  $1412 \text{ cm}^{-1}$ , que se alargam fortemente na mesma faixa de pressão em que os picos de difração de raios X desaparecem, ou seja, em pressões acima de 10 GPa. Estas bandas foram associadas a formação de novos tipos de ligações CN. Com o aumento da pressão, ocorre também o alargamento da banda originalmente em  $478 \text{ cm}^{-1}$  e a diminuição e desaparecimento em pressões mais elevadas da banda em  $592 \text{ cm}^{-1}$ . Então, possivelmente associada à formação de novos tipos de ligações CN, temos alterações locais no entorno dos íons metálicos. No espectro obtido após o alívio da pressão, em 0,15 GPa, podemos observar o surgimento de uma banda centrada em  $2350 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda pode ser atribuída a um óxido nitrilo ( $-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ ) [114], porém na região em que esta banda foi observada, existe uma dificuldade de compensação do *background* devido à presença de  $\text{CO}_2$  no ambiente em diferentes quantidades. Além disso, esta banda também não foi observada em medidas de infravermelho em outras amostras de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  previamente processadas em altas pressões.

Os resultados de FTIR confirmam que a forma de alta pressão é retida após o alívio da pressão. Observações visuais revelaram que o  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , originalmente amarelo

claro, torna-se escuro e adquire um brilho metálico em pressões acima de 10 GPa. Este aspecto metálico permanece após o alívio da pressão. O escurecimento da amostra ocorre simultaneamente com a redução da intensidade dos picos de difração e mudanças drásticas nos espectros de FTIR. Portanto, as alterações na estrutura do composto por altas pressões e o efeito de escurecimento da amostra possuem uma origem comum.

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para tentar esclarecer o mecanismo das alterações estruturais induzidas do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Na Figura 43, podemos observar alguns espectros Raman de amostras de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  previamente submetidas a altas pressões. Nestes experimentos a amostra em pó de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi submetida a altas pressões com o auxílio da DAC, sem meio transmissor de pressão. Os espectros foram obtidos *ex situ*, usando amostras recuperadas após o alívio da pressão.

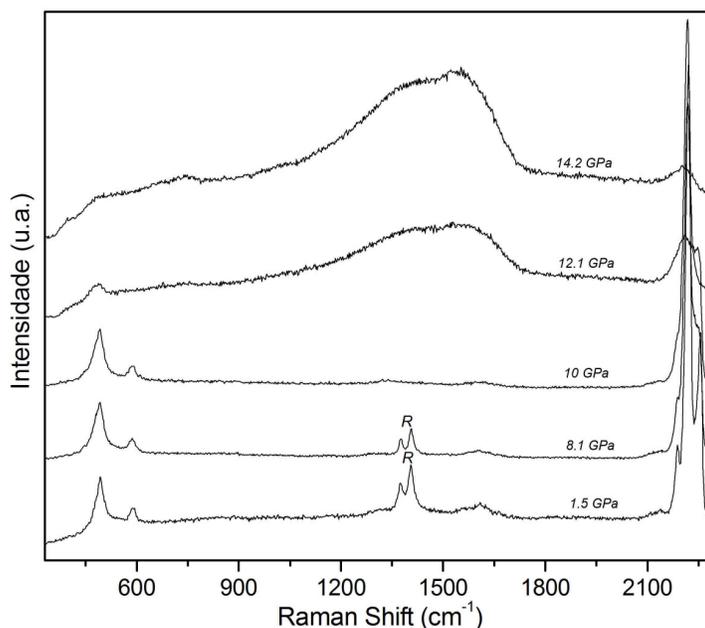


Figura 43: Espectros Raman à pressão ambiente de amostras submetidas previamente a diferentes pressões. O duplete marcado com R corresponde à fluorescência do rubi, usado para medida da pressão.

O espectro Raman da amostra à pressão ambiente exibe pequenas bandas em 496 e 586  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento e flexão das ligações metal-ligante, e uma banda característica da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , em que podem ser distinguidos picos em 2148, 2181 e 2144  $\text{cm}^{-1}$  [112, 114]. Nos espectros das amostras previamente submetidas a pressões de 1,5, 8,1

e 10 GPa, podemos observar uma forte atenuação das bandas da fase de partida. Nas pressões onde foi observada a perda de cristalinidade por difração de raios X, os picos Raman associados ao estiramento e flexão das ligações metal-ligante desaparecem, e sobra apenas uma banda de intensidade muito baixa na região dos picos originalmente associadas ao estiramento da ligação  $C\equiv N$ . Juntamente com esta atenuação dos picos da fase de partida, temos a formação de uma banda larga na região em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , mesma região das bandas que surgem com o aumento da pressão nos espectros de infravermelho obtidos *in situ*.

No espectro da amostra submetida a 14,2 GPa, podemos observar picos largos centrados em  $740$ ,  $1396$ ,  $1570$  e  $2207\text{ cm}^{-1}$ . Este espectro se assemelha fortemente ao referido na literatura para filmes amorfos que podem ser obtidos pela deposição de uma fase com composição  $CN_x$  (Figura 44) [116-123].

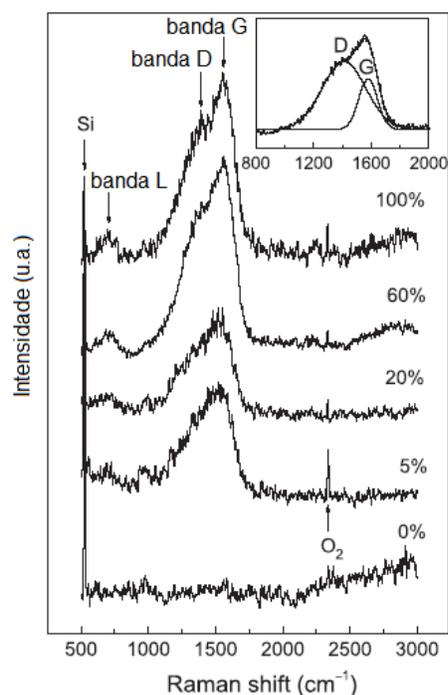


Figura 44: Espectros Raman de filmes de uma fase amorfa de composição  $CN_x$  depositados em diferentes frações de gás  $N_2$ . No detalhe o ajuste dos picos D e G para amostra depositada com 60% de  $N_2$ . Adaptado de [118]

Os espectros Raman desses filmes apresentam uma banda larga e intensa na faixa de  $1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser decomposta em dois picos em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$  (banda G) e  $1360\text{ cm}^{-1}$  (banda D), como mostrado na Figura 44. De acordo com Ferrari et al [119, 123], a banda D é associada a modos de vibração em anéis de átomos C e N com ligação

$sp^2$ , enquanto que a banda G é devido ao estiramento da ligação de todos os pares de átomos com ligações  $sp^2$  em anéis e cadeias. A intensidade da banda D torna-se fraca com o aumento do tamanho do cristalito dessa fase tipo grafítica, e, portanto, a relação das intensidades da banda D e G é uma boa medida do seu grau de desordem.

Estruturas análogas formadas pela interconexão de anéis de C e N foram propostas para fases amorfas ou altamente desordenadas. Como exemplo é apresentada na Figura 45 a representação esquemática da estrutura do  $[(C_3N_3)_2(NH)_3]_n$  [124]. Essas estruturas são formadas por anéis de CN com átomos de H ligados. Uma estrutura com o mesmo tipo de unidade básica, mas sem ordem de longo alcance, poderia explicar os espectros Raman obtidos para amostras processadas em altas pressões. Quando estas estruturas possuem átomos metálicos, foi proposto que esses íons poderiam ocupar os vazios existentes na estrutura.

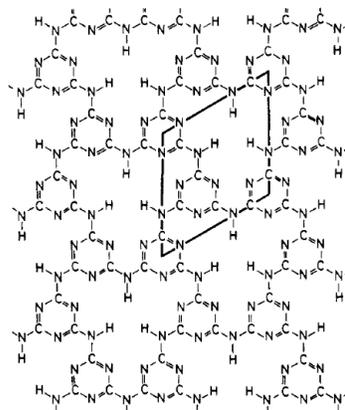


Figura 45: Representação esquemática da monocamada do  $[(C_3N_3)_2(NH)_3]_n$  [124].

### 5.2.1.3 Comportamento do $Fe[Co(CN)_6]$ sob altas pressões nas câmaras toroidais

Todos os resultados apresentados até agora foram de análises realizadas em amostras processadas na DAC. Porém, devido ao pequeno volume de amostra, cerca de  $3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ , optamos por processar amostras em câmaras de maior volume, as toroidais, para viabilizar o uso de instrumentação convencional para a análise da amostra recuperada após ser processada em alta pressão.

Para verificar e tentar eliminar eventuais limitações cinéticas dos processos de

alteração estrutural sob alta pressão, os experimentos foram realizados com aquecimento das amostras em diferentes temperaturas a 7,7 GPa, que é o limite de pressão calibrável das câmaras toroidais utilizadas.

As temperaturas aplicadas nos processamentos em altas pressões foram relativamente baixas, pois, após realizar uma análise termogravimétrica (TGA) na amostra de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , observamos que esta sofre decomposição térmica acima de  $330^\circ\text{C}$ .

Antes dos experimentos sob alta pressão, as amostras de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foram pré compactadas a 0,2 GPa na forma de cilindros de 3 mm de diâmetro e 2 mm de altura. Este cilindro foi montado na configuração descrita na seção 4.1. Após processamento a 7,7 GPa e diferentes temperaturas, as amostras foram analisadas *ex situ* por diferentes técnicas.

Na Figura 46, podemos observar os padrões de difração da amostra de partida de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  e das amostras processadas. Estes difratogramas foram obtidos em condições ambiente com um difratômetro convencional Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS. Os dados foram obtidos usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , no intervalo de  $5^\circ$  até  $100^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ), com um passo de varredura de  $0,05^\circ$  e um tempo de aquisição de 1 segundo/passos.

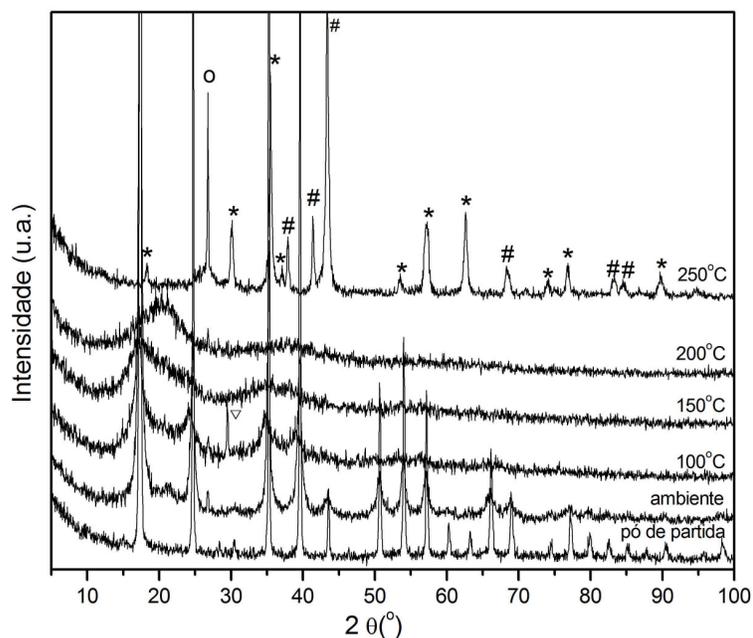


Figura 46: Difratogramas de raios X do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  do pó de partida e das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas. Na amostra processada a 7,7 GPa/100°/15min existe um pico marcado com ▽ que é referente a contaminação com o material da gaxeta utilizada no processamento. A amostra processada a 7,7GPa/250°C/15min e composta pelas seguintes fases: \*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ou  $\text{Co}_{1,13}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ), #  $\text{Fe}_3\text{N}$  (ou  $\text{Fe}_3\text{C}$ ). O pico marcado com “○” é

*associado ao nitreto de boro hexagonal (hBN) da célula de processamento em alta pressão. Na mesma região existe também um pico largo atribuído a grafite altamente desordenado.*

Na amostra processada em 7,7 GPa/100°C já podemos observar o desaparecimento de alguns picos de Bragg e o grande alargamento de outros. No difratograma desta amostra temos o aparecimento de um pico espúrio, que foi identificado como uma contaminação com o material da gaxeta cerâmica utilizada no processamento em alta pressão [(Mg<sub>0,03</sub>Ca<sub>0,97</sub>)(CO<sub>3</sub>) – PDF 010-89-1304]. Quando aquecemos a amostra a 200 °C, temos a caracterização da produção de uma fase amorfa. Este resultado é muito interessante, pois nos processamentos realizados na DAC à temperatura ambiente, a pressão para desordenar a estrutura do composto é mais elevada, acima de 11 GPa, conforme podemos observar na Figura 39. Acima de 250°C observamos uma mistura de fases cristalinas predominantemente formada por uma fase do tipo Me<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – PDF 010-71-6766 ou Co<sub>1,13</sub>Fe<sub>1,9</sub>O<sub>4</sub> – PDF 010-70-8729) e uma fase Fe<sub>3</sub>N (ou Fe<sub>3</sub>C – PDF 010-83-0877). Além dessas fases, que foram associadas a um processo de decomposição/oxidação da fase de partida, é observado um pico associado ao nitreto de boro hexagonal (hBN) usado na célula de processamento em alta pressão. Na mesma região existe um pico largo que foi associado a grafite altamente desordenado, cuja presença também aponta para um processo de decomposição da fase de partida.

Com o intuito de verificar a influência da água presente na estrutura de partida, no processo de decomposição/oxidação da amostra, tratamos termicamente a 250°C uma quantidade de amostra de Fe[Co(CN)<sub>6</sub>] em vácuo por 4 horas. Esta amostra, imediatamente após o tratamento térmico, foi processada nas câmaras toroidais a 7,7 GPa/250°C/15min e 7,7 GPa/400°C/15min. Após o processamento, as amostras foram analisadas por diferentes técnicas. Na Figura 47, podemos observar o difratograma das amostras processadas em pressão após tratamento térmico prévio, juntamente com os padrões das amostras processadas sem tratamento prévio em temperaturas menores. O difratograma da amostra processada a 7,7 GPa/250°C/15min, previamente tratada termicamente, está mais ruidoso devido à pequena quantidade de amostra obtida neste processamento. O padrão de difração de raios X desta amostra é característico de materiais amorfos, porém a fase amorfa formada neste caso é distinta da obtida quando processamos a amostra a 200°C. Se a amostra não é desidratada sofre um processo de oxidação, ficando constituída por uma mistura de fases cristalinas. Isso ocorre também, quando processamos a amostra

previamente tratada a uma temperatura mais elevada (400°C) sob pressão.

Na Figura 47 podemos observar o padrão de difração da amostra processada em 7,7 GPa/400°C/15min. Temos evidências novamente da formação de fases do tipo  $\text{Me}_3\text{O}_4$ , porém em concentrações muito menores que as observadas na amostra que cristaliza sem o tratamento térmico prévio. O difratograma é dominado pelos picos da fase  $\text{Fe}_3\text{N}$  (ou  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), mas a célula unitária parece ter parâmetros de rede menores que os usuais (semelhantes aos reportados em fichas PDF correspondentes a medidas em baixa temperatura). Também é observado neste difratograma a presença de grafite desordenado e uma contaminação de hBN, utilizado na configuração para processamento em altas pressões nas câmaras toroidais. Outra diferença importante neste processamento é a formação de  $\text{CoO}$  (PDF 010-78-0431), não observada para a amostra que não foi previamente desidratada.

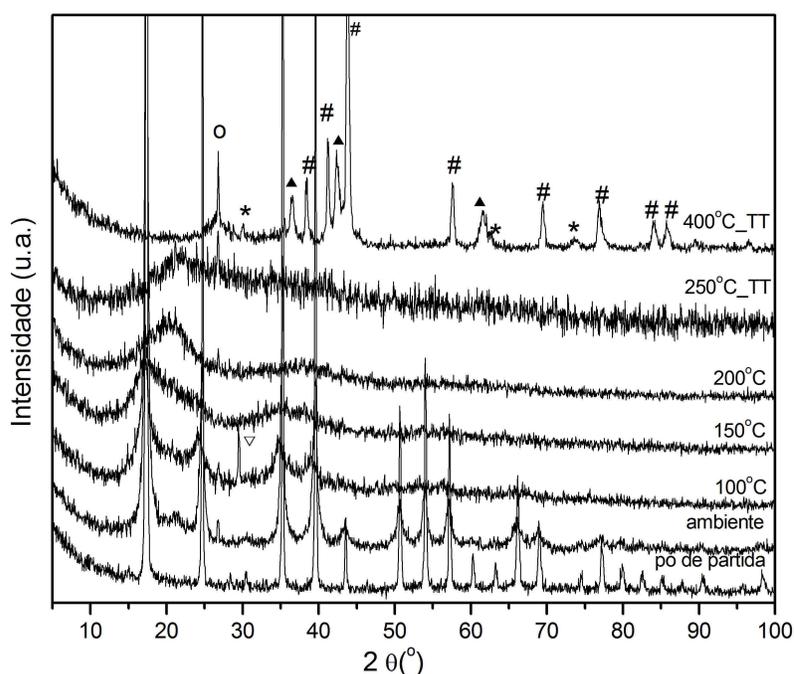


Figura 47: Difratomogramas de raios X do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  do pó de partida, das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas e das amostras processadas em 7,7 GPa/250°C/400°C previamente tratadas termicamente em 250°C/4h/em vácuo. Na amostra processada a 7,7 GPa/100°C/15min existe um pico marcado com  $\nabla$  que é referente a contaminação com o material da gaxeta utilizada no processamento. A amostra processada a 7,7 GPa/250°C/15min composta pelas seguintes fases: \*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (ou  $\text{Co}_{1,13}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_4$ ), #  $\text{Fe}_3\text{N}$  (ou  $\text{Fe}_3\text{C}$ ), ▲  $\text{CoO}$ , 0 hBN e grafite altamente desordenado.

As distâncias interatômicas (r) foram calculadas para as amostras processadas em

7,7 GPa/ 200°C e para amostra previamente tratada termicamente e processada em 7,7 GPa/250°C. Estas distâncias foram estimadas pela relação de Ehrenfest [125]:

$$r = \frac{\lambda}{E \sin \theta}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento da radiação,  $\theta$  é ângulo de difração e  $E$  uma constante dependente da estrutura, sendo assumida igual a 1,671.

Portanto, para o halo principal temos para amostra processada em 7,7 GPa/200°C uma distância interatômica de 5,2 Å e para outra amostra, processada em 7,7 GPa/250°C temos uma distância interatômica de 4,8 Å. Podemos observar que com o aumento da temperatura de processamento e um tratamento térmico prévio ocorre a diminuição na distância interatômica, isto demonstra uma diferença entre os materiais amorfos obtidos.

Conforme a temperatura é aumentada observamos também uma mudança na coloração da amostra, inicialmente amarelo claro, passa a ficar consecutivamente mais escura até tornar-se preta. Esta mudança pode ser observada na Figura 48 e são as mesmas observadas nas amostras processadas na DAC. A alteração na coloração acompanha as mudanças estruturais observadas nas análises realizadas com o material.

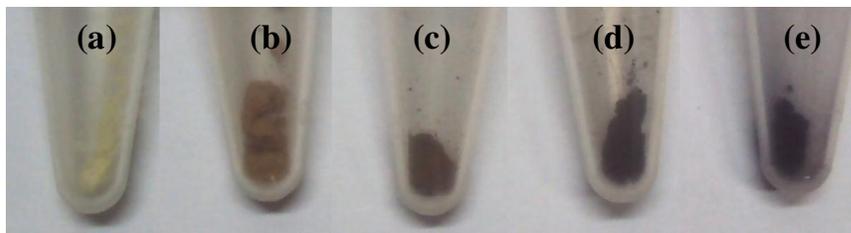


Figura 48: Foto da amostra de  $Fe[Co(CN)_6]$  (a) de partida e processadas a 7,7 GPa (b) 100°C, (c) 150°C, (d) 200°C e (e) 250°C.

Estas amostras processadas nas câmaras toroidais em altas pressões e altas temperaturas foram também analisadas por espectroscopia no infravermelho (infravermelho médio e longínquo até  $30\text{ cm}^{-1}$ ). Após o processamento, as amostras preparadas para infravermelho médio foram misturadas com KBr, cerca de 1%, e foram prensadas para obter pastilhas. Na Figura 49, podemos observar os espectros de infravermelho da amostra de partida de  $Fe[Co(CN)_6]$  e das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas, e também das amostras que foram processadas a 7,7 GPa/250°C/15min e 7,7 GPa/400°C/15min após tratamento térmico prévio em vácuo.=

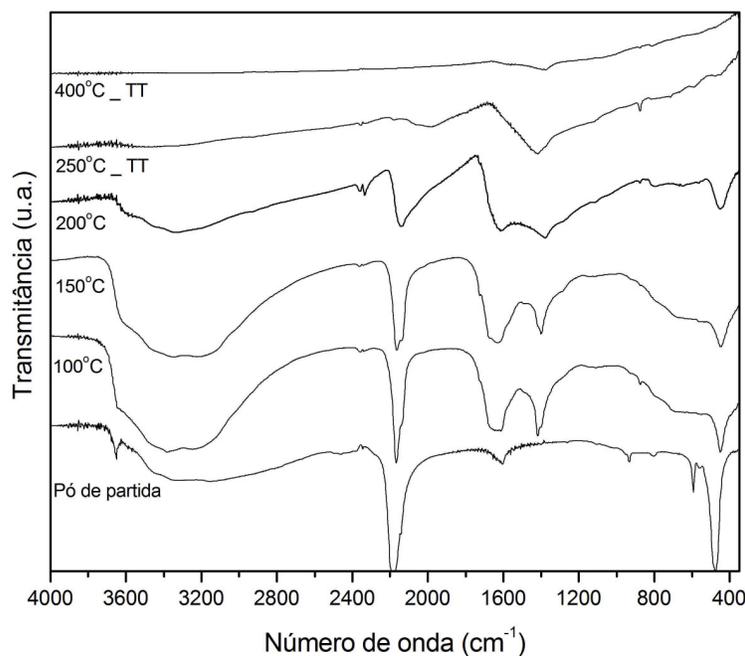


Figura 49: Espectros de FTIR do pó de partida  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas e das amostras previamente tratadas termicamente (TT) em vácuo e processadas em 7,7 GPa/250°C e 7,7 GPa/400°C.

Conforme a temperatura de processamento é aumentada, o espectro de infravermelho vai se alterando de uma forma análoga ao observado para as medidas *in situ* sob pressão à temperatura ambiente (Figura 42). Bandas bem definidas em torno de  $1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1410\text{ cm}^{-1}$  já surgem com a aplicação de  $100^\circ\text{C}$  a 7,7 GPa. Essas bandas sofrem um forte alargamento na amostra tratada a  $200^\circ\text{C}$ , que corresponde à produção de uma fase amorfa (Figura 47). Em conjunto com o surgimento dessas bandas ocorre o desaparecimento da banda em torno de  $592\text{ cm}^{-1}$  e uma brusca redução e deslocamento da banda em torno de  $478\text{ cm}^{-1}$ . Como já citado anteriormente estas bandas são referentes à ligação metal-CN. O espectro de infravermelho da amostra processada a 7,7 GPa/ $200^\circ\text{C}$ /15min é equivalente ao espectro da amostra de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  processada a pressões mais elevadas (acima de 10 GPa) à temperatura ambiente (Figura 42), condição que corresponde à amorfização nas medidas *in situ* por difração de raios X (Figura 39).

Além dos efeitos já observados nas medidas de infravermelho *in situ* (Figura 42), podemos identificar, no detalhamento dos espectros mostrado na Figura 50, o deslocamento e posterior desaparecimento, a  $200^\circ\text{C}$ , da banda em  $2180\text{ cm}^{-1}$ , e a definição de uma banda em torno de  $2143\text{ cm}^{-1}$ , que sofre um forte alargamento na amostra

totalmente amorfizada (processada a 7,7 GPa/200°C). Para a amostra previamente desidratada e processada a 7,7 GPa/250°C, temos o desaparecimento da banda em torno de 2143  $\text{cm}^{-1}$ , a forte alteração de espectro na região em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  e o desaparecimento da banda em 454  $\text{cm}^{-1}$ . Isso confirma o resultado de difração de raios X, que indica uma fase amorfa estruturalmente diferente da obtida a 7,7 GPa/200°C. Os resultados de infravermelho sugerem que na fase obtida a 250°C podem ser rompidas ligações metal-CN que ainda eram preservadas na fase obtida a 200°C.

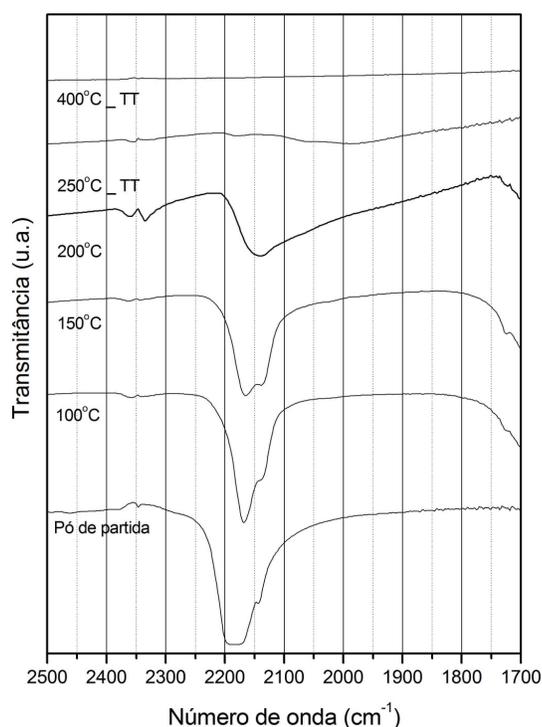


Figura 50: Espectros de FTIR na região de 2200  $\text{cm}^{-1}$  do pó de partida  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas e das amostras processadas em 7,7 GPa/250°C/400°C previamente tratadas termicamente em 250°C/4h/em vácuo.

As amostras processadas a 7,7 GPa também foram medidas por espectroscopia no infravermelho longínquo até 30  $\text{cm}^{-1}$ . Para estas medidas as amostras foram misturadas a polietileno de alta densidade (PEAD) e prensadas em pastilhas. Na Figura 51, podemos observar os espectros das amostras medidas no infravermelho longínquo. Nestes espectros, medidos entre 700 e 30  $\text{cm}^{-1}$ , podemos visualizar as bandas associadas aos modos vibracionais (estiramento e flexão) atribuídos as ligações metal – CN. Como na estrutura

deste material temos dois metais (Fe e Co), possivelmente estes modos sejam atribuídos a cada um dos metais. Um trabalho em paralelo está sendo realizado com o objetivo de realizar uma atribuição precisa de cada modo a partir de Cálculos de Primeiros Princípios [126].

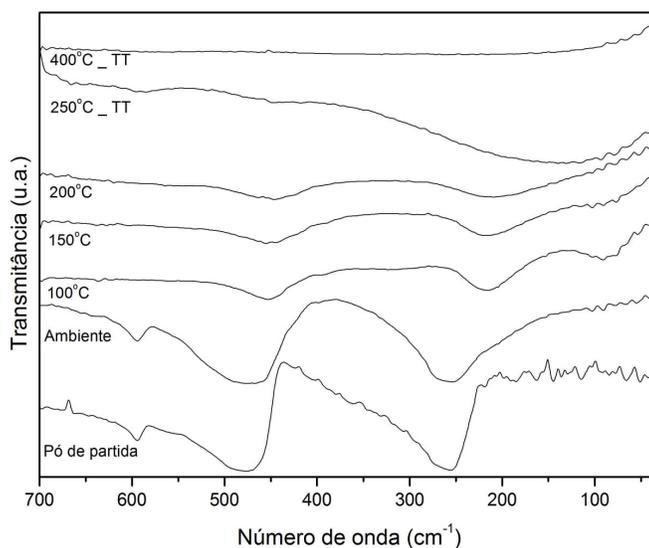
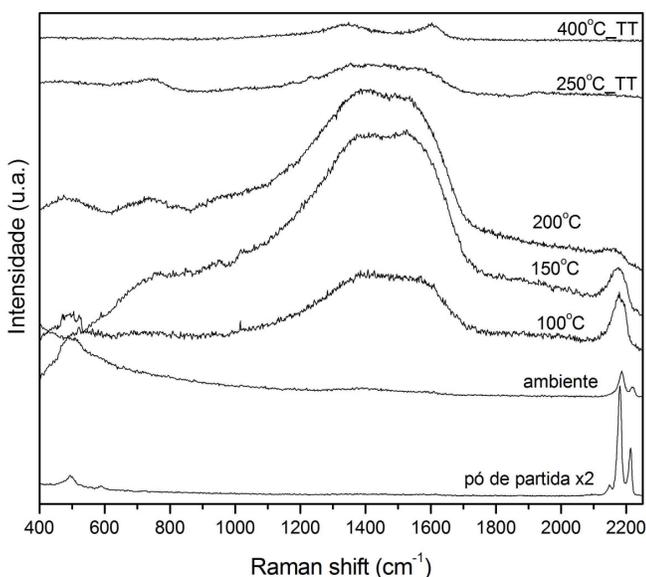


Figura 51: Espectros de infravermelho longínquo do pó de partida  $Fe[Co(CN)_6]$ , das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas e das amostras processadas em 7,7 GPa/250°C/400°C previamente tratadas termicamente em 250°C/4h/em vácuo.

Com o aumento da temperatura, temos, já em 100°C, o desaparecimento da banda em 592  $cm^{-1}$ , bem como um forte deslocamento e desdobramento de uma banda originalmente a 255  $cm^{-1}$ . Na amostra processada em 200°C ainda sobram um subconjunto dessas bandas, que como dito anteriormente estão relacionados a modos vibracionais da ligação metal-CN. Já na amostra processada em 250°C, após tratamento térmico prévio, temos o desaparecimento total das bandas de maior número de onda e a formação de uma banda extremamente larga centrada em torno de 150  $cm^{-1}$ . Isso reforça a hipótese de que o tratamento a 250°C altera a vizinhança local dos íons metálicos em relação a situação produzida pelo processamento a 200°C. Esse é o tipo de efeito esperado para um processo de amorfização associado a uma decomposição cineticamente impedida. O uso de temperaturas mais elevadas permitiria atingir estágios de decomposição mais avançados, o que levaria à produção de óxidos simples em processamentos a 400°C.

As amostras processadas previamente a 7,7 GPa a diferentes temperaturas também

foram analisadas por espectroscopia Raman. Os resultados (Figura 52) mostram que, conforme a temperatura de processamento é aumentada, já aplicando 100°C, temos o surgimento da banda larga em torno de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , que foi associada à produção de uma fase amorfa nos experimentos na DAC. Os espectros obtidos de amostras processadas a 7,7 GPa/150°C – 200°C são equivalentes àqueles obtidos em pressões mais elevadas, entre 12 GPa – 14 GPa à temperatura ambiente. Novamente, os resultados apontam para uma mesma fase amorfa obtida a 7,7 GPa/200°C e a pressões mais elevadas à temperatura ambiente.



*Figura 52: Espectros Raman do pó de partida de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , das amostras processados em 7,7 GPa e diferentes temperaturas e das amostras previamente tratadas termicamente(TT) e processadas em 7,7 GPa/250°C e 7,7 GPa/400°C.*

Já na amostra processada na temperatura de 250°C ocorre a eliminação total da banda em torno de 2160  $\text{cm}^{-1}$ , consistente com o desaparecimento da banda de infravermelho em 2143  $\text{cm}^{-1}$ , o que reforça a hipótese de produção de uma fase amorfa distinta. Para a amostra processada a 400°C a observação de bandas a 1342  $\text{cm}^{-1}$  e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , posições típicas de fases grafíticas, confirma a evidência de presença dessas fases obtidas por difração de raios X, bem como o cenário de um processo de decomposição induzida por pressão cuja cinética pode ser alterada por tratamentos térmicos moderados.

### Análises complementares da fase amorfa produzida

Para investigar adicionalmente a hipótese de decomposição induzida por pressão no  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , foram obtidos espectros Raman *in situ* durante o aquecimento ao ar de uma amostra previamente processada em 17,7 GPa. Esta amostra foi aquecida com o auxílio do sistema de aquecimento de pequenas amostras desenvolvido neste trabalho, que foi também utilizado para o estudo da recristalização do tungstato de zircônio amorfo. Quando aquecemos a amostra de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , recuperada após tratamento sob pressão, não observamos o retorno para a fase de partida (Figura 53). O espectro Raman torna-se dominado por uma banda intensa na posição da banda D do grafite [127]. Isto é bem distinto do que acontece com o tungstato de zircônio amorfo que, quando aquecido em temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$ , retorna para a fase cristalina de partida, como confirmado na seção 5.1 deste trabalho.

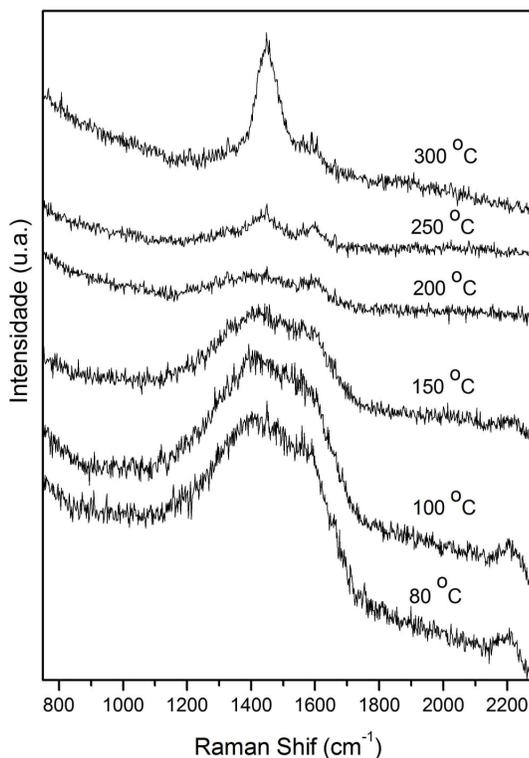


Figura 53: Espectros Raman *in situ* em diferentes temperaturas do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  previamente amorfizado por processamento a 17,7 GPa.

Medidas de XPS foram realizadas no pó de partida e nas amostras processadas a 7,7 GPa/200°C/15min e 7,7 GPa/250°C/15min com tratamento térmico prévio. A medida foi realizada com o intuito de detectar o ambiente químico de cada elemento da amostra e observar as mudanças ocorridas após os processamentos em alta pressão e temperatura. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas da UFRGS. Os sinais correspondentes ao Fe 2p, Co 2p, N 1s e C 1s nos espectros de XPS foram ajustados com componentes de largura fixa sobrepostas a um fundo do tipo Shirley. A posição em energia de cada componente, correspondentes a diferentes ambientes químicos, foi comparada com resultados publicados na literatura.

Na Figura 54 é mostrado as regiões do espectro dos fotoelétrons do Fe 2p. Todas amostras foram ajustadas com duas componentes. Isso indica a presença de Fe em diferentes ambientes químicos. Cada uma dessas componentes é composta por um dubleto correspondente a Fe 2p<sub>1/2</sub> e Fe 2p<sub>3/2</sub> (desdobramento spin órbita). A partir de agora, quando nos referirmos à posição em energia de uma componente do Fe 2p, estaremos nos referindo à energia do nível 2p<sub>3/2</sub> do Fe.

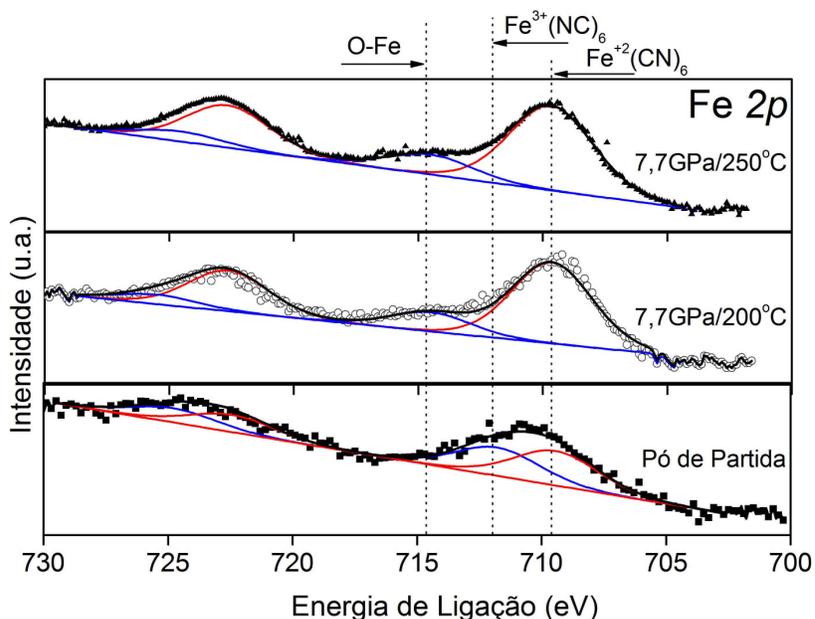


Figura 54: Espectros de emissão de fotoelétrons na região correspondente ao nível 2p do Fe na amostra de partida de Fe[Co(CN)<sub>6</sub>](ambiente) e na amostra processada a 7,7GPa/200°C/15min. As linhas vermelha e azul correspondem aos ajustes e a preta a soma das componentes. Foi subtraído um fundo do tipo Shirley de cada espectro.

As duas componentes correspondentes ao Fe na amostra de partida estão centradas em 709,6 eV e 712 eV e podem ser atribuídas a ligações  $\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6$  e  $\text{Fe}^{+3}(\text{NC})_6$ , respectivamente [128, 129]. Com os processamentos em alta pressão e temperatura temos a oxidação parcial do Fe, com o aparecimento de uma nova componente em 714,6 eV referente a FeO [130]. Outra parcela maior da amostra continua ligada a CN, como podemos observar pela componente intensa relativa à  $\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6$ . Na amostra processada a 250°C previamente tratada termicamente observamos o mesmo comportamento.

As regiões dos espectros dos fotoelétrons do Co 2p na Figura 55 também foram analisadas no pó de partida e após processamentos a 7,7 GPa/200°C/15 min e 7,7 GPa/250°C/15min com tratamento térmico prévio. O ajuste foi feito com apenas uma componente no pó de partida e na amostra processada a 7,7 GPa/200°C/15 min, já na amostra processada a 7,7 GPa/250°C/15min com tratamento térmico prévio foram ajustadas duas componentes. Isso indica que o Co após processamento a 200°C está em diferentes ambientes químicos. Cada componente é composta por um dubleto correspondente a Co  $2p_{1/2}$  e Co  $2p_{3/2}$  (desdobramento spin órbita). A partir de agora, quando nos referirmos à posição em energia de uma componente do Co 2p, estaremos nos referindo à energia do nível  $2p_{3/2}$  do Co.

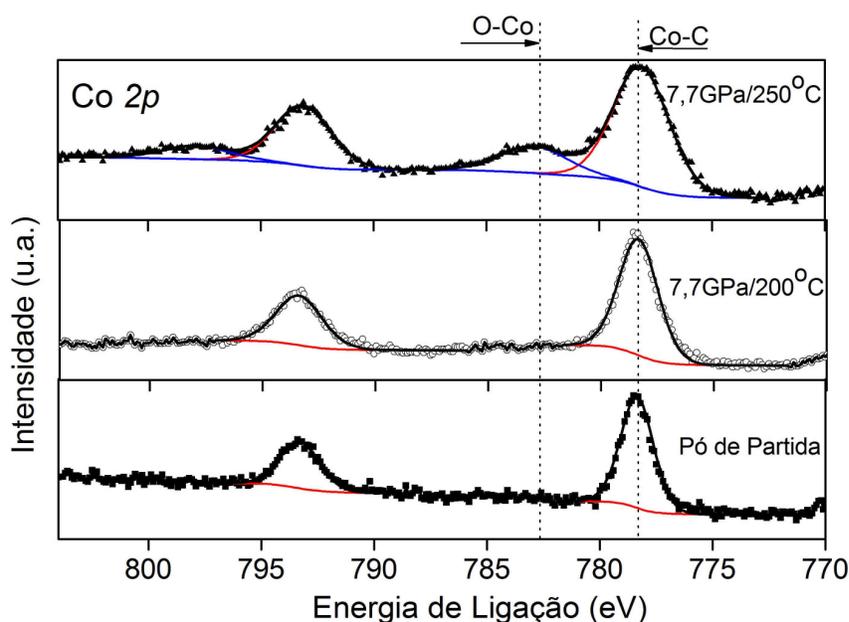


Figura 55: Espectros de emissão de fotoelétrons na região correspondente ao nível 2p do Co na amostra de partida de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  e na amostra processada a 7,7GPa/200°C/15min. A linha corresponde ao ajuste da componente. Foi subtraído um fundo do tipo Shirley de cada espectro.

A componente correspondente ao Co centrada em 778,3 eV pode ser atribuída a ligação do Co com carbono [131]. Com o processamento da amostra de Fe[Co(CN)<sub>6</sub>] a 7,7 GPa/200°C podemos observar que o ambiente químico do Co não muda. Com isso podemos dizer que nestas condições de processamento o Co continua com o mesmo tipo de ligação. Esse resultado é consistente com o que foi observado por XANES (Figura 41), que não indicou alteração no estado de oxidação do Co apesar do desordenamento da estrutura na sua vizinhança. Porém, na amostra processada a 7,7 GPa/250°C/15min com tratamento térmico prévio, temos o aparecimento de uma nova componente, em 782,6 eV, que pode ser atribuída a CoO [132]. Isso é consistente com a seqüência de padrões de difração obtidos nas amostras. Na amostra processada em 7,7 GPa/400°C temos a cristalização de óxidos simples e no caso da amostra processada a 250°C, temos ainda um padrão totalmente amorfo. Porém, evidências de oxidação na superfície já podem ser observadas por XPS.

## 5.2.2 Zn(CN)<sub>2</sub>

### 5.2.2.1 Comportamento do Zn(CN)<sub>2</sub> em altas pressões

Conforme citado na literatura, o Zn(CN)<sub>2</sub> sofre amorfização em pressões acima de 11 GPa [85]. Para tentar compreender melhor o comportamento deste composto em altas pressões, realizamos um estudo mais sistemático com diferentes técnicas de análise. A amostra utilizada nos experimentos foi Zn(CN)<sub>2</sub> comercial, Acros Organics, 98%, que foi caracterizada por difração de raios X em condições ambiente, usando o difratômetro Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS. O resultado pode ser observado na Figura 56.

A estrutura cristalina do composto foi confirmada por refinamento Rietveld, feito com o pacote *FullProf* [104]. O padrão de difração de raios X da amostra comercial não apresenta evidências de contaminação. O parâmetro de rede obtido para a fase de partida ( $a = 5,9023 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ ) está de acordo com a literatura [133]. Os fatores de qualidade de ajuste são: Rp (13,8), Rwp (16,6) e Rexp (9,83).

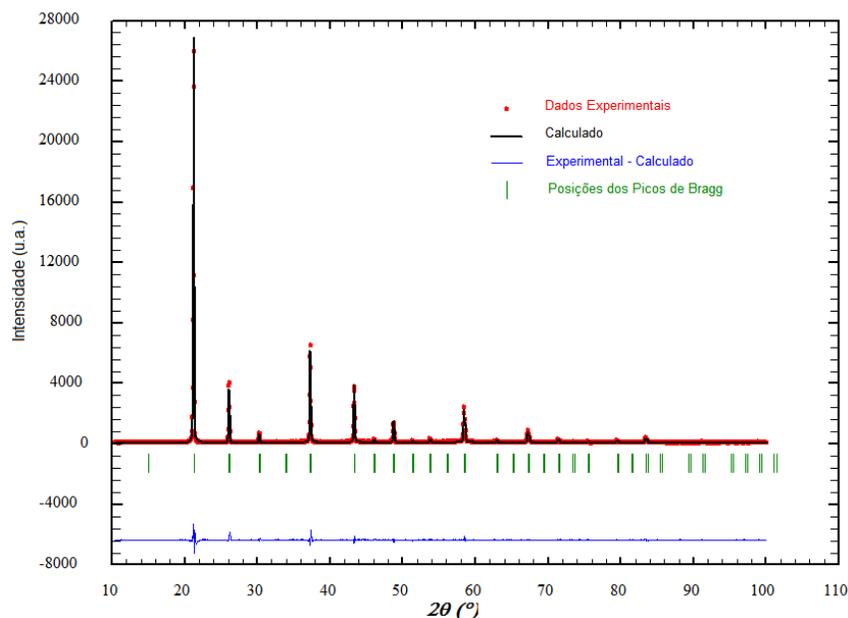


Figura 56: Refinamento Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra de  $ZnCN_2$  comercial.

Para um melhor entendimento do comportamento do  $Zn(CN)_2$  em altas pressões realizamos medidas de FTIR *in situ* para confrontar com as medidas de difração de raios X existentes na literatura [85]. Neste experimento a amostra em pó de  $Zn(CN)_2$  foi dispersada em KBr e carregada na DAC, juntamente com um pequeno pedaço de rubi, utilizado como calibrante de pressão. Estes experimentos foram conduzidos sem nenhum meio transmissor de pressão adicional. Medidas na amostra antes e após os experimentos de FTIR em altas pressões foram realizadas fora da DAC.

O espectro de infravermelho do pó de partida pode ser observado na Figura 57. Neste espectro podemos observar duas bandas, uma intensa em  $458\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $2210\text{ cm}^{-1}$ . O modo em  $458\text{ cm}^{-1}$  é característico da vibração da ligação metal-ligante (Zn-CN) e o modo em  $2210\text{ cm}^{-1}$  é devido ao modo de estiramento da ligação  $C\equiv N$  [82]. A região da banda associada a este modo apresenta um efeito curioso, onde temos um aumento na transmitância. Este efeito é bem documentado na literatura, sendo denominado efeito *Christiansen*. Ele ocorre para número de ondas nos quais o índice de refração da amostra e o índice de refração do meio sólido, utilizado para diluir a amostra, são iguais [134, 135]. Isso implica em um forte aumento do coeficiente de transmissão da radiação, pela

diminuição do efeito de espalhamento nas interfaces amostra/meio. Este efeito pode ser minimizado mudando o meio sólido utilizado para diluir a amostra.

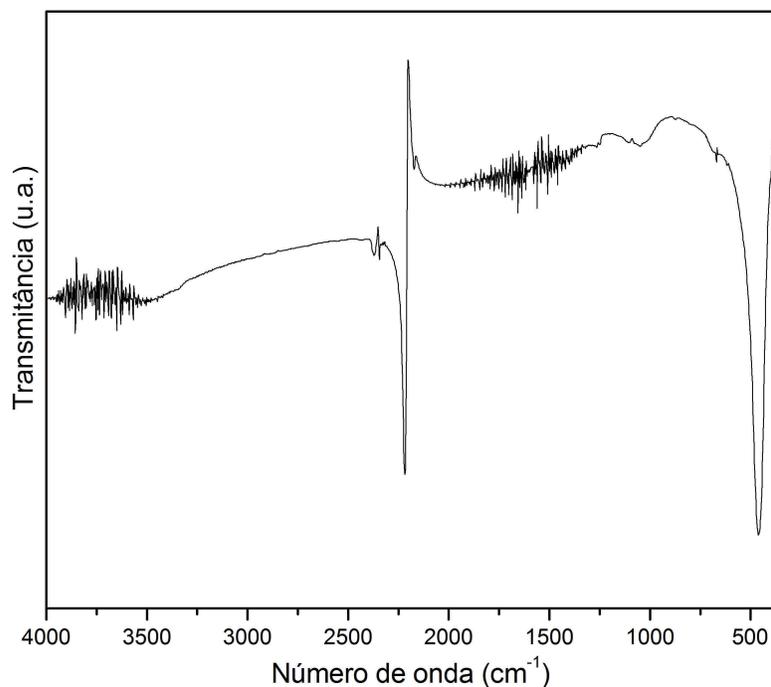


Figura 57: Espectro de infravermelho do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  à pressão e temperatura ambiente.

Na Figura 58, temos alguns espectros de infravermelho representativos do experimento realizado *in situ*. A pressão máxima atingida neste experimento foi de 11,1 GPa. Com o aumento da pressão observamos um desdobramento da banda em torno de  $458 \text{ cm}^{-1}$ , que também sofre um deslocamento com a aplicação de pressão, mas retorna a posição e perfil inicial após o alívio da pressão. Juntamente com o desdobramento e deslocamento desta banda temos o surgimento de pequenas bandas na região de  $2500\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ , que podem estar relacionadas a transições de fase cristalinas observadas por Poswal e colaboradores em medidas de difração de raios X *in situ* [85]. Nesse caso, essas transições seriam reversíveis, pois com o alívio da pressão temos o desaparecimento destas bandas.

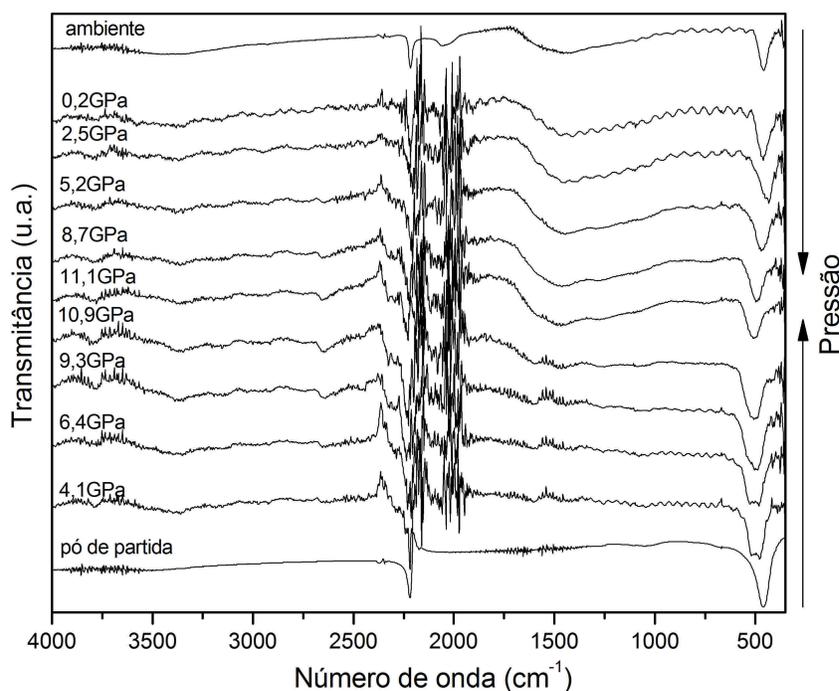


Figura 58: Alguns espectros FTIR representativos do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  no experimento em altas pressões.

Na pressão máxima deste processamento, em torno de 11 GPa, pressão na qual foi observada a amorfização por Poswal e colaboradores [85], podemos observar a formação de uma banda larga na região de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda somente aparece na pressão máxima deste processamento e se mantém após o alívio da pressão. Portanto, a fase produzida em alta pressão é retida à pressão ambiente, sendo esta transição irreversível.

Na Figura 59, são comparados os espectro de infravermelho do pó de partida e da amostra processada em alta pressão, fora da DAC. No espectro da amostra de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  após aplicação de pressão podemos observar, além da formação da banda larga em torno de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , o aparecimento de uma nova banda em  $2050 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda está dentro da região característica dos modos de estiramento de ligações CN. Assim como observado para o  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , o processamento em altas pressões parece induzir a formação de novos tipos de ligações CN. No entanto, em  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  isso parece ser um efeito parcial ou apenas em uma fração da amostra.

No espectro da amostra de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  após o alívio da pressão, também podemos observar o desaparecimento do efeito *Christiansen*. Isso é consistente com a mudança na

coloração da amostra pelo processamento em alta pressão, que deve implicar em mudança no índice de refração do material.

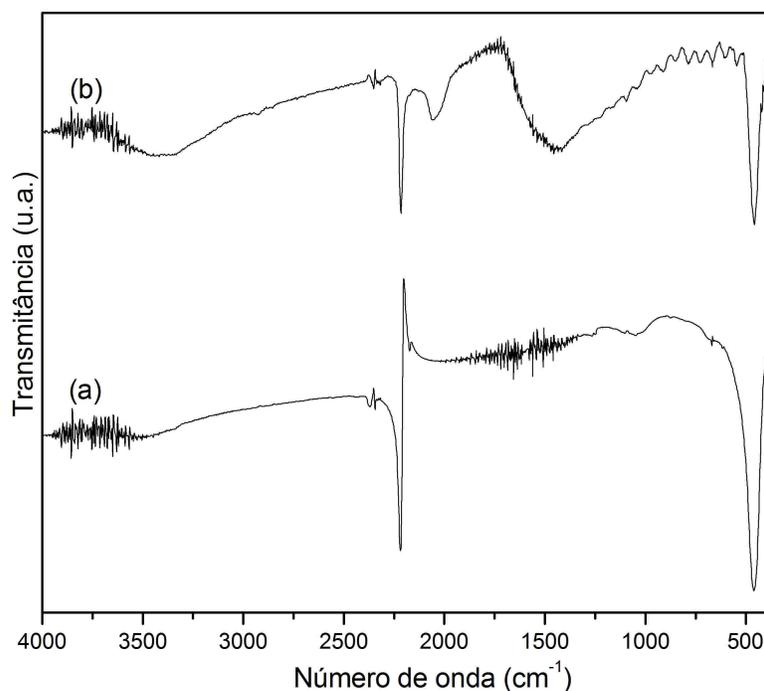


Figura 59: Espectros de infravermelho (a) do pó de partida e (b) da amostra após aplicação de 11,1 GPa (medida realizada fora da DAC).

Para investigar a natureza da fase produzida em alta pressão e retida à pressão ambiente, medidas de espectroscopia Raman foram realizadas. A amostra em pó foi submetida a altas pressões com o auxílio da câmara de bigornas de diamantes (DAC). Os experimentos foram realizados com meio transmissor de pressão metanol-etanol-água (16:3:1) e um pequeno cristal de rubi como calibrante de pressão. A pressão máxima atingida neste experimento foi de 13,2 GPa. Os espectros Raman, à pressão ambiente, do pó de partida e das amostras recuperadas após o alívio da pressão são mostrados na Figura 60.

Segundo a literatura, à pressão e temperatura ambiente, esse material apresenta picos Raman em 216, 338 e 2221  $\text{cm}^{-1}$ . O pico em 216  $\text{cm}^{-1}$  está fora da faixa acessível com o instrumento utilizado neste trabalho, e os outros dois picos são observados

claramente no espectro do pó de partida. Como o pico em  $338\text{ cm}^{-1}$  é assimétrico, ele pode ser melhor representado por duas componentes em  $334$  e  $339\text{ cm}^{-1}$ . O pico em  $2221\text{ cm}^{-1}$  é identificado como associado à vibração de estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Os outros picos, de menor energia, são atribuídos a modos vibracionais da ligação metal-ligante ( $\text{Zn-CN}$ ) [82].

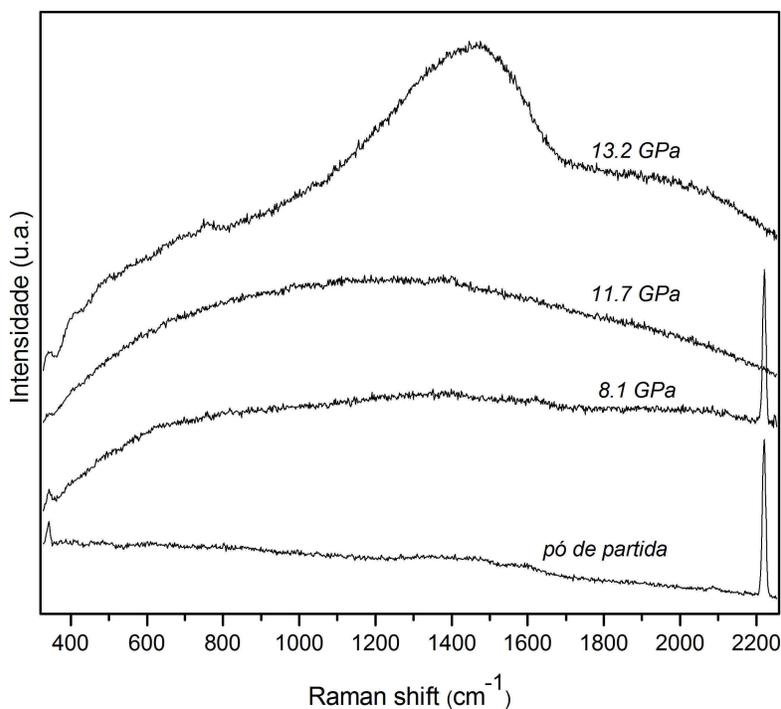


Figura 60: Espectros Raman a pressão ambiente de amostras de  $\text{Zn(CN)}_2$  de partida e submetidas a diferentes pressões.

No espectro da amostra submetidas a  $8,1\text{ GPa}$ , não observamos mudanças significativas, somente uma redução na intensidade dos picos. Porém, no espectro da amostra processada em  $11,7\text{ GPa}$  podemos observar o desaparecimento dos picos da fase de partida. Acima desta pressão, observações visuais revelaram que a amostra, originalmente branca, torna-se escura, com tom marrom.

A partir de  $13\text{ GPa}$  temos o aparecimento de uma banda larga em  $1500\text{ cm}^{-1}$ , também observada nas medidas de infravermelho. Esta banda indica a formação de novos tipos de ligações  $\text{CN}$ , um comportamento similar ao apresentado pelo  $\text{Fe[Co(CN)}_6]$ . Porém, podemos observar que no caso do  $\text{Zn(CN)}_2$ , na amostra processada em  $11,7\text{ GPa}$ , temos o desaparecimento dos picos referentes à fase cristalina mas somente após um

aumento adicional da pressão de processamento é observada a banda larga em  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

Como feito para o  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , após os estudos na DAC foram investigadas amostras de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  processadas nas câmaras toroidais em diferentes temperaturas. Seguindo o mesmo procedimento, as amostras foram pré-compactadas e montadas na configuração já citada anteriormente. Os experimentos foram realizados na pressão de 7,7 GPa e diferentes temperaturas. Após processamento as amostras foram analisadas *ex situ* por diferentes técnicas.

Na Figura 61 podemos observar os padrões de difração da amostra de partida de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas. Estes difratogramas foram obtidos em condições ambiente com um difratômetro convencional Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS. Os dados foram obtidos usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , no intervalo de  $5^\circ$  até  $100^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ), com um passo de varredura de  $0,05^\circ$  e um tempo de aquisição de 1 segundo/ passo.

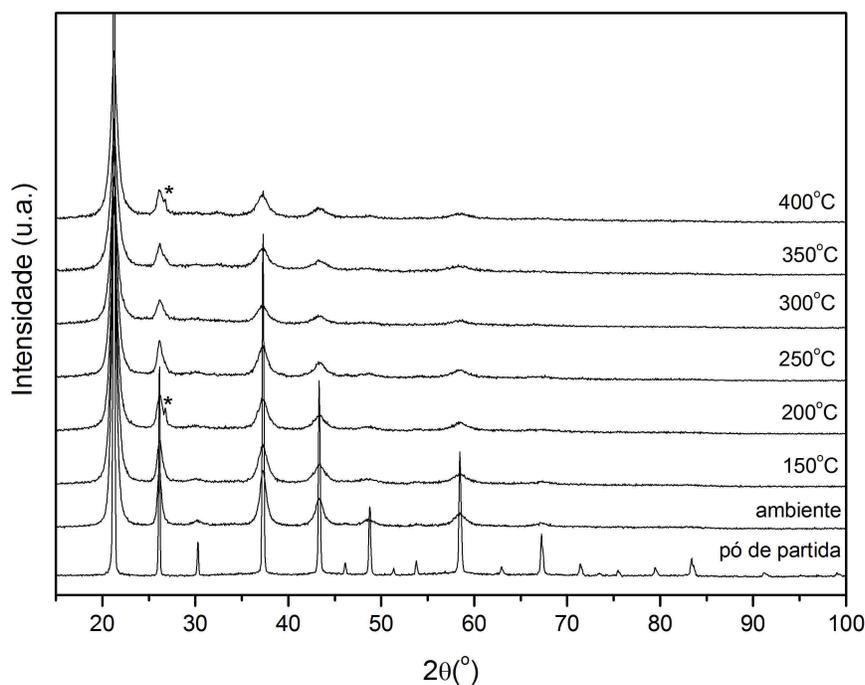


Figura 61: Difratogramas de raios X do pó de partida de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas. Na amostra processada a 7,7 GPa/200° e 7,7 GPa/400°C temos um pico espúrio marcado com asterisco (\*), que é referente a uma contaminação com o hBN, material utilizado no processamento em alta pressão.

Pelos difratogramas mostrados na Figura 61 podemos observar que com o

processamento da amostra em 7,7 GPa e temperatura ambiente temos um grande alargamento e desaparecimento de alguns picos de Bragg. Conforme a temperatura de processamento é aumentada ocorre um maior alargamento dos picos mais intensos. Isso é consequência de um grande desordenamento ocasionado na amostra de partida. Porém, pelo menos até a temperatura máxima aplicada nos processamentos, não foi observada uma amorfização como citado por Poswal e colaboradores [85]. Existe um grande desordenamento da fase de partida, mas ainda é mantida certa ordem de longo alcance.

Como citado anteriormente, para as amostras processadas na DAC, uma mudança de coloração ocorre com o aumento da pressão de processamento. Na foto mostrada na Figura 62, podemos observar esta mudança gradativa na coloração da amostra, que inicialmente é branca e vai ficando mais escura. Esta mudança na coloração acompanha as mudanças observadas nos padrões de difração e também nas análises espectroscópicas que serão mostradas a seguir.

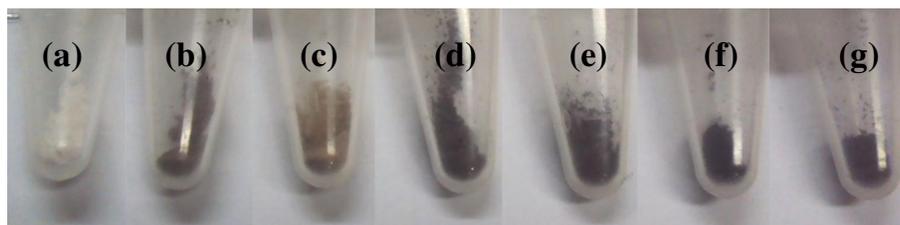


Figura 62: Foto da amostra de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  (a) de partida e processada a 7,7 GPa (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C, (e) 300°C, (f) 350°C e (g) 400°C.

As amostras processadas nas câmaras toroidais em diferentes temperaturas também foram analisadas por espectroscopia no infravermelho. Na Figura 63 podemos observar os espectros de infravermelho da amostra de partida e das amostras processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas. Como citado anteriormente o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  apresenta duas bandas características da estrutura de partida, uma em  $458 \text{ cm}^{-1}$  e outra em  $2210 \text{ cm}^{-1}$ . Conforme a temperatura de processamento é aumentada, mesmo no processamento a 7,7 GPa/150°C, ocorre a formação de bandas largas em torno de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Juntamente com a formação destas bandas largas ocorre o aparecimento de uma banda em  $2050 \text{ cm}^{-1}$ , que com o aumento da temperatura de processamento torna-se mais pronunciada. Estas características também foram observadas nas medidas realizadas *in situ* a temperatura ambiente,

mostradas na Figura 58. Como discutido anteriormente, a banda formada em torno de 2050  $\text{cm}^{-1}$  está dentro da região característica dos modos de estiramento de ligações CN.

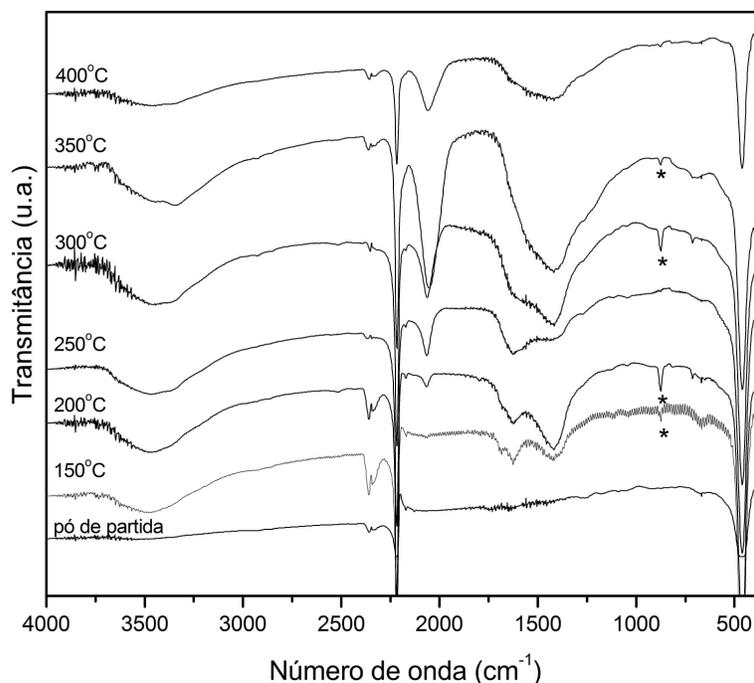
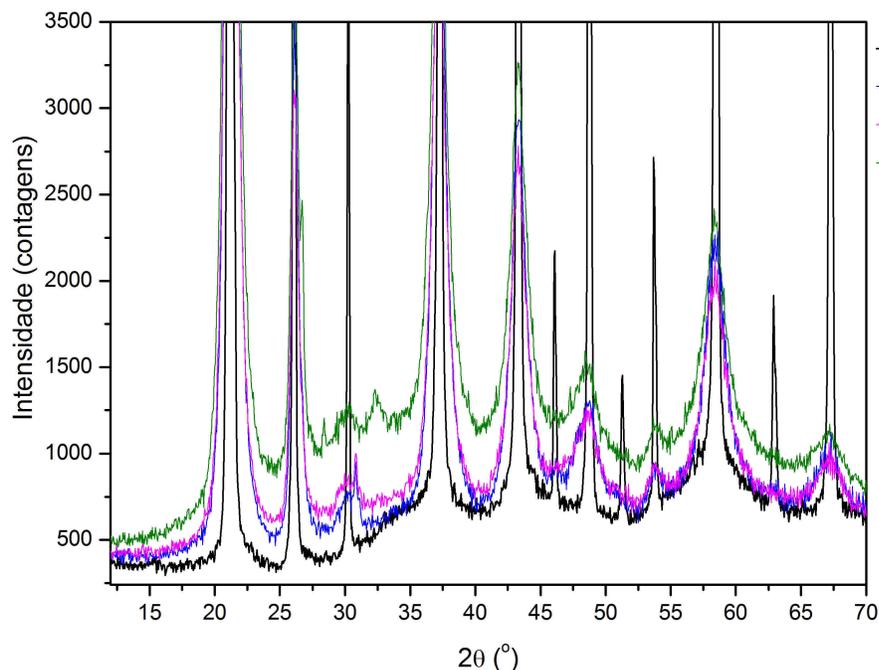


Figura 63: Espectros de FTIR do pó de partida do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e das amostras processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas. As bandas marcadas com asterisco (\*) são referentes a uma contaminação com o material da gaxeta cerâmica utilizada nos processamentos em alta pressão.

O aparecimento destas novas bandas foi relacionado às alterações nas ligações entre o C e o N. Isso sugere a formação de uma nova fase que não é identificável em uma primeira análise dos resultados de difração de raios X (Figura 61). Por isso, novas medidas de difração de raios X foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD 6000 da Universidade de Caxias do Sul. Neste caso o porta amostra utilizado foi de silício (cortado na direção 511), de forma a não termos a contribuição para a medida de picos de Bragg ou espalhamento amorfo não associados à amostra. A medida foi realizada usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$ , no intervalo de  $10^\circ$  até  $70^\circ$  ( $2\theta^\circ$ ), com um passo de varredura de  $0,05^\circ$  e um tempo de aquisição de 1 segundo/ passo.

Os resultados mostraram que, com o aumento da temperatura de processamento, existe um forte aumento no background dos difratogramas de raios X, como podemos observar na Figura 64. Isso pode significar que, além do forte desordenamento da fase

cristalina de partida, ocorre a formação de uma nova fase amorfa. Essa proposta de um sistema bifásico é consistente com as medidas de espectroscopia no infravermelho onde, juntamente com as bandas da estrutura de partida, temos a formação de novas bandas largas.



*Figura 64: Zoom na região do background dos difratogramas de raios X da amostra do pó de partida do  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas. No gráfico: pó de partida (preta), 7,7 GPa/250°C (azul), 7,7 GPa/300°C (rosa) e 7,7 GPa/400°C (verde).*

A formação de uma banda larga em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  também pode ser observada nos espectros Raman obtidos nas amostras processadas a 7,7 GPa e diferentes temperaturas (Figura 65). Nas amostras processadas acima de  $300^\circ\text{C}$ , esta banda larga fica bem pronunciada. Estas amostras apresentam uma alta fluorescência (possivelmente devido ao pequeno tamanho das partículas após os processamentos). Como a medida Raman é muito superficial e pontual, possivelmente na região de análise tenhamos uma maior contribuição relativa da fase amorfa formada do que no caso das medidas de IR por transmissão. Isso pode explicar o espectro Raman dominado pela banda larga, típica de uma fase amorfa com estrutura similar à observada para filmes com composição  $\text{CN}_x$  [119, 136].

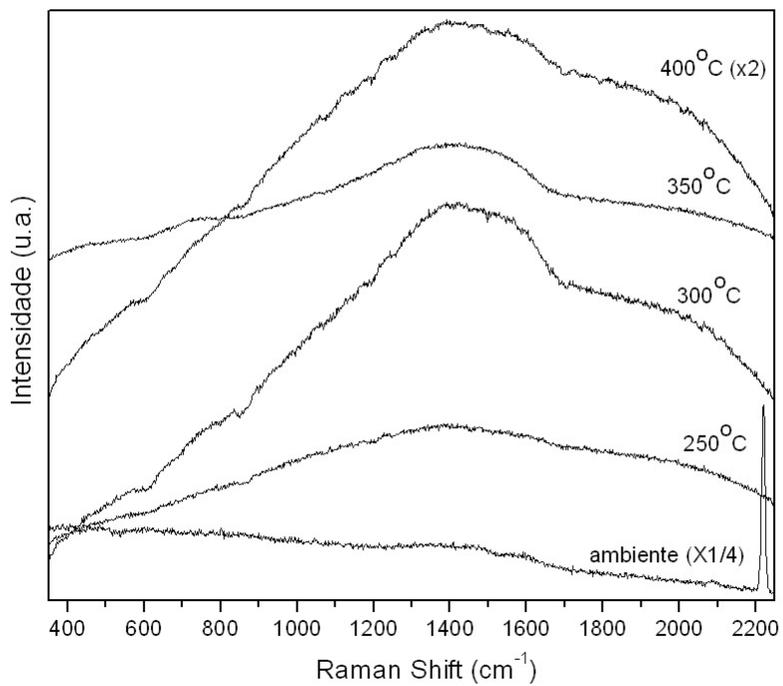


Figura 65: Espectros Raman a pressão ambiente do pó de partida de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e das amostras processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas.

### 5.2.3 $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

#### 5.2.3.1 Síntese da amostra de $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$

A amostra em pó de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi sintetizada conforme a referência [86]. Soluções aquosas de  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (Acros Organics, 95%) e  $\text{AgNO}_3$  (Merk PA, 99,8%) foram misturadas lentamente à temperatura ambiente. A mistura foi aquecida a  $100^\circ\text{C}$  por 1h. Um precipitado branco formou-se durante o processo. A mistura foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente e filtrada. O resíduo foi lavado com água destilada (3x 100 mL). O produto obtido foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 24hs e analisado por difração de raios X em condições ambiente usando um difratômetro Siemens D500 do Instituto de Física da UFRGS. O refinamento Rietveld do difratograma obtido (Figura 66), realizado com o pacote *FullProf* [104], confirma que a única fase presente é  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld ( $a = 7,03074 \pm 0,00004 \text{ \AA}$  e  $b = 7,12402 \pm 0,00003 \text{ \AA}$ ) estão de acordo com os valores da literatura [86]. Os fatores de qualidade de ajuste são:  $R_p$  (17,6),  $R_{wp}$  (18,4) e  $R_{exp}$  (12,04).

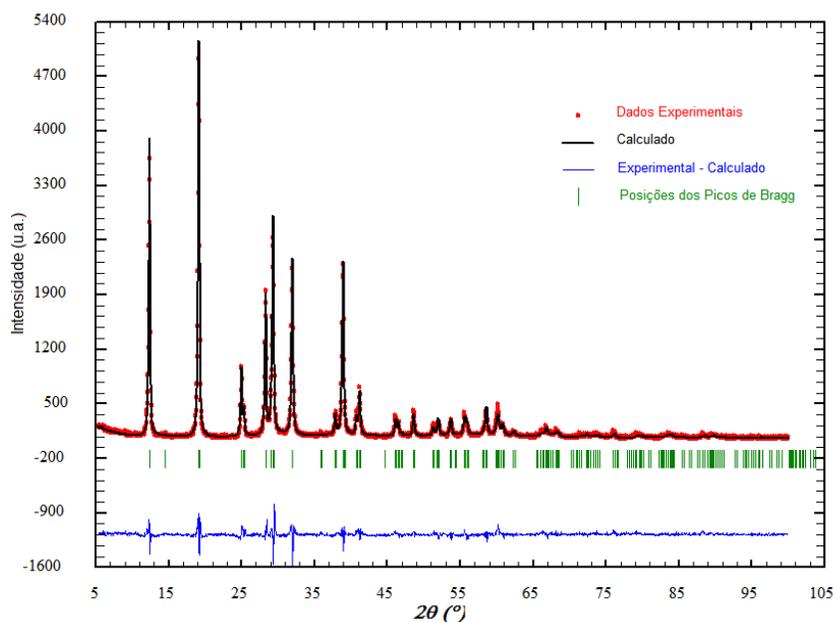


Figura 66: Refinamento Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  sintetizada.

### 5.2.3.2 Comportamento do $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ em altas pressões

Como nos outros materiais estudados, o comportamento em altas pressões também foi analisado para o  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Inicialmente foram analisadas amostras processadas na câmara de diamantes e posteriormente amostras processadas nas câmaras toroidais (maior volume).

À pressão e temperatura ambiente o espectro de infravermelho do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  apresenta três bandas características, conforme mostrado na Figura 67. Uma banda em  $2128\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , e outras, características dos modos vibracionais relacionados às ligações metal-ligante (CN), localizadas em  $564$  e  $416\text{ cm}^{-1}$ . Neste espectro podemos observar o aumento abrupto da transmitância, associado ao efeito *Christiansen* próximo a banda em  $2128\text{ cm}^{-1}$ , de uma maneira análoga ao que foi observado para o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ .

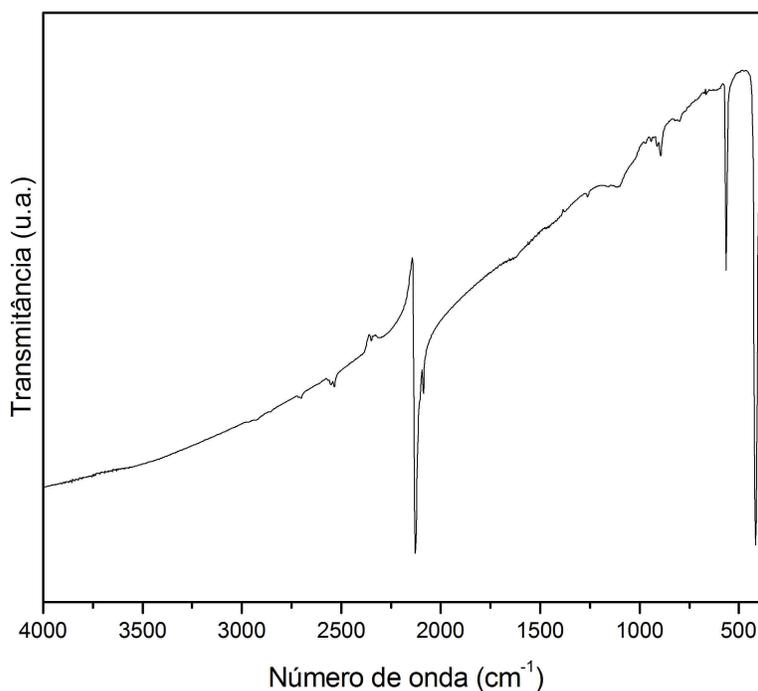


Figura 67: Espectro de infravermelho do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  à pressão e temperatura ambiente.

Medidas de FTIR *in situ* foram realizadas no  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  em altas pressões. Para tanto, a amostra em pó de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi dispersada em KBr, sendo esta mistura carregada na DAC, juntamente com um pequeno pedaço de rubi, utilizado como calibrante de pressão. Medidas na amostra antes e após a aplicação de altas pressões foram realizadas. Na Figura 68 podemos observar alguns espectros de FTIR obtidos em diferentes pressões, até uma pressão máxima de 14,2 GPa. Com o aumento da pressão as bandas de menor número de onda sofrem um deslocamento para números de ondas maiores, além de um significativo alargamento. Porém, após o alívio total da pressão, estas bandas retornam para as posições e larguras iniciais, assim como desaparecem alterações no espectro que surgem na região em torno de  $2300\text{ cm}^{-1}$  sob alta pressão, possivelmente associadas à transição de fase reversível identificada por Goodwin *et al* [85] em torno de 0,2 GPa. Na medida feita após retirar a amostra da DAC podemos observar que ocorreu uma mudança no índice de refração da amostra, pois não observamos mais o efeito *Christiansen*. Esta mudança é consistente com a mudança de coloração apresentada pela amostra submetida à alta pressão.

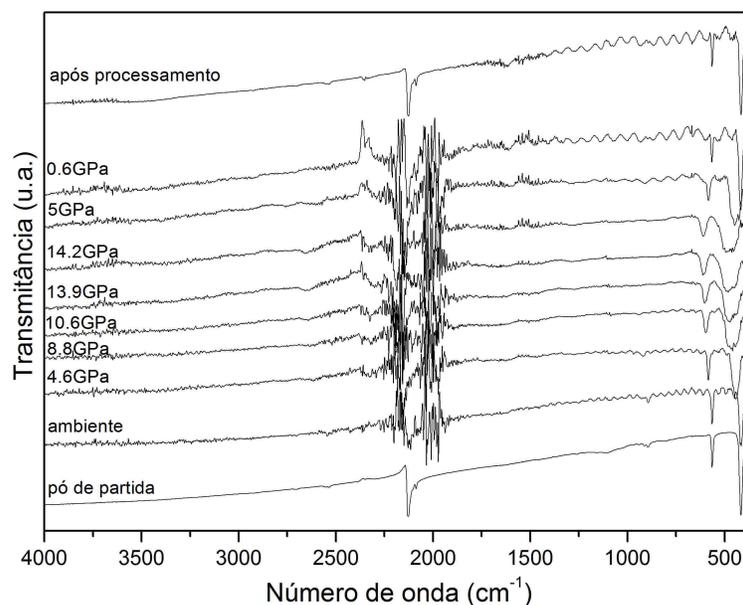


Figura 68: Alguns espectros FTIR representativos do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  no experimento em altas pressões.

Espectros Raman das amostras previamente processadas em diferentes pressões na câmara de bigornas de diamantes foram obtidos. Os processamentos foram realizados com meio transmissor de pressão (metanol-etanol-água (16:3:1)).

Na Figura 69 podemos observar os espectros da amostra em condições ambiente e das amostras previamente processadas em diferentes pressões. À pressão e temperatura ambiente podemos observar bandas referentes ao estiramento da ligação  $C\equiv N$  em 2188 e 2207  $\text{cm}^{-1}$ , e também as bandas características dos modos vibracionais das ligações metal-ligante (CN) em 522 e 422  $\text{cm}^{-1}$ . Até 10,3 GPa podemos observar uma redução significativa na intensidade das bandas da fase de partida. Acima desta pressão, a amostra, que originalmente é branca, torna-se escura (tom marrom), como ocorrido nos outros cianetos estudados neste trabalho.

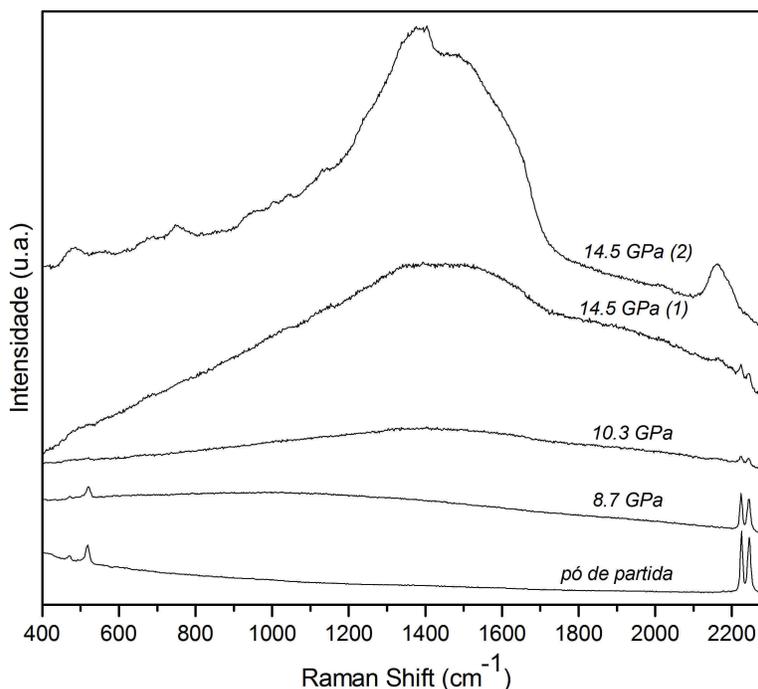


Figura 69: Espectros Raman à pressão ambiente de amostras de  $Ag_3[Co(CN)_6]$  previamente submetidas a diferentes pressões.

Acima de 11 GPa, começa a surgir uma banda larga em torno de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a formação de novos tipos de ligações CN, como observado para os outros cianetos [116, 117]. Na Figura 69, dois espectros são apresentados para a amostra

processada em 14,5 GPa, para revelar a sua não homogeneidade. No espectro (1), obtido mais próximo da borda da amostra, observamos o aparecimento da banda larga em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , como citado anteriormente, mas ainda temos, com baixa intensidade, as bandas referentes ao estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  da fase de partida. Em (2), obtido no centro da amostra (região mais escura), podemos observar a banda larga em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  mais pronunciada e com um perfil distinto, bem como o surgimento de uma banda em  $2160\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas podem ser atribuídas a novas ligações formadas entre o C e o N [124]. A não homogeneidade da amostra foi atribuída a uma transformação parcial. Possivelmente devido às peculiaridades da estrutura de partida do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , esse material seja mais sensível às condições de hidrostaticidade. A transformação, mesmo de forma parcial, não foi observada nos espectros de infravermelho obtidos *in situ*, onde o meio utilizado foi KBr. Esta diferença nos resultados pode ter uma possível correlação com as condições de hidrostaticidade, ou seja, presença ou não de meio transmissor e possíveis transições desse meio transmissor. Além disso, como já referido no caso  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , a medida Raman na geometria de retroespalhamento é muito superficial e pontual, quando comparada a medida de IR por transmissão. Isso pode fazer com que seja mais influenciada pela presença de fases minoritárias resultantes de uma transformação parcial. Medidas Raman *in situ* em altas pressões também foram realizadas na amostra de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Neste experimento foi utilizado meio transmissor de pressão (metanol-etanol-água (16:3:1)). Os espectros Raman foram obtidos com tempo de aquisição de 1000 seg. A pressão máxima atingida neste experimento foi de 14,3 GPa. Na Figura 70 podemos observar alguns espectros Raman representativos do experimento em alta pressão no  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Como as medidas foram realizadas com a amostra sob pressão na câmara de diamantes, a banda em torno de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , referente ao diamante das bigornas da câmara, acaba aparecendo muito intensa.

Com o aumento da pressão na amostra podemos observar, em pressões acima de 10 GPa, o desaparecimento das bandas em torno de  $2200\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Conforme a pressão na amostra é aliviada ocorre o aparecimento de uma banda em torno de  $2130\text{ cm}^{-1}$ . Como esta banda está na mesma região das bandas características de ligações  $\text{C}\equiv\text{N}$ , ainda com a amostra na DAC, a pressão foi novamente aumentada, chegando até 6,4 GPa, para se verificar uma possível reversibilidade no aparecimento/desaparecimento de bandas nessa região. Podemos observar que com a reaplicação de pressão esta banda sofre apenas um alargamento, mas ainda é claramente

observada em 6,4 GPa. Por isso ela foi associada a uma fase formada irreversivelmente durante a primeira descompressão.

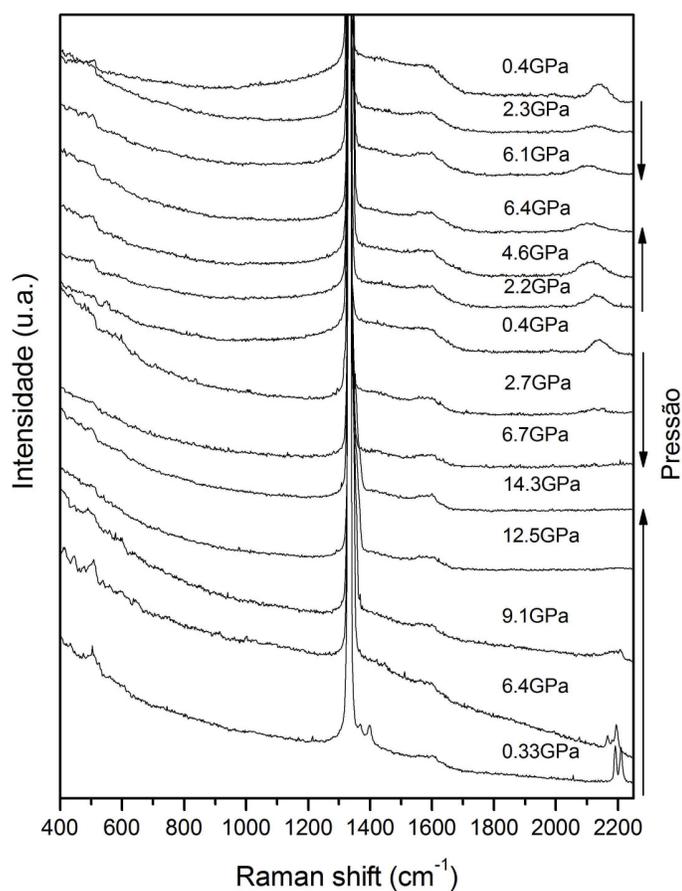


Figura 70: Alguns espectros Raman representativos do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  no experimento em altas pressões *in situ*

Na Figura 71, podemos observar o espectro Raman da amostra após ser retirada da DAC que é consistente com o espectro da região central da amostra na Figura 69. A diferença agora é que a amostra após um período mais longo sob pressão, e após ter sido submetida a um segundo ciclo de compressão, mostrou-se mais homogênea. A banda em  $2130 \text{ cm}^{-1}$  também aparece com maior intensidade. Neste espectro também podemos observar e confirmar uma banda larga em torno de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , como já mostrado nas medidas Raman realizadas *ex situ*. Nos espectros da Figura 70 ela fica mascarada pela banda intensa do diamante das bigornas da DAC.

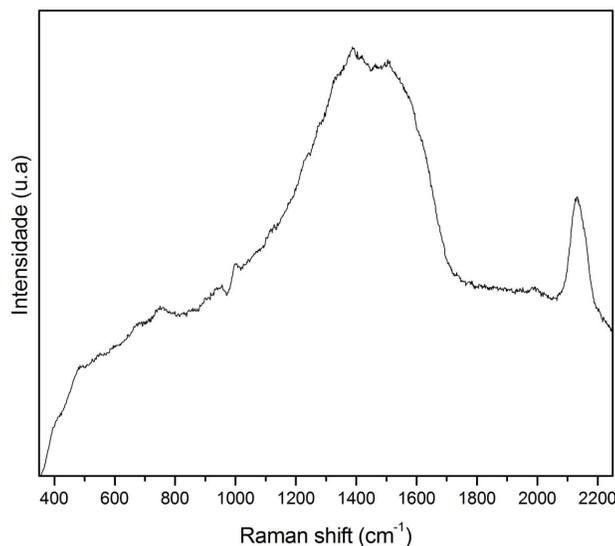


Figura 71: Medida Raman do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  após experimento *in situ* realizado na DAC.

Como realizado com os outros cianetos, o  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi também processado em altas pressões nas câmaras toroidais de maior volume. A amostra foi encapsulada na configuração descrita na seção 4.1 e após processada a 7,7 GPa em diferentes temperaturas por 15 min.

Na Figura 72, são apresentados os padrões de difração de raios X das amostras recuperadas. Na amostra processada a 7,7 GPa e temperatura ambiente podemos observar um grande alargamento dos picos de difração indicando um forte desordenamento da estrutura de partida. Conforme a temperatura é aumentada este alargamento torna-se mais acentuado. Em temperaturas acima de 180°C, juntamente com a fase de partida altamente desordenada, temos o aparecimento de picos relativamente finos, indicando a formação de uma nova fase cristalina. Já na amostra processada a 7,7 GPa e 200°C podemos observar um padrão de difração com picos cristalinos e intensos que foram caracterizados como prata metálica (PDF number 010-71-3762). Este resultado mostra que com o aumento da temperatura de processamento ocorre a decomposição da amostra sob alta pressão.

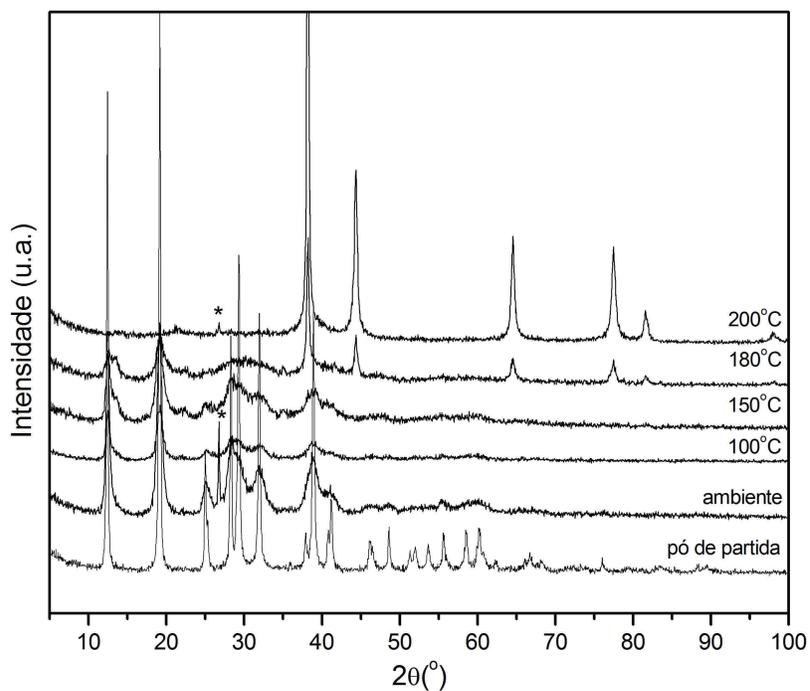


Figura 72: Difratogramas de raios X do pó de partida do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  e das amostras processadas em 7,7 GPa e diferentes temperaturas. O pico marcado com asterisco (\*) está associado a uma contaminação por hBN da configuração usada no processamento em alta pressão.

Após processamento nas câmaras toroidais, as amostras apresentaram mudanças gradativas na coloração, como já tinha sido observado nas amostras processadas na DAC em pressões mais elevadas. Na Figura 73 podemos observar a mudança gradativa na coloração das amostras processadas a 7,7 GPa em diferentes temperaturas. Esta mudança acompanha as mudanças observadas nos padrões de difração de raios X.

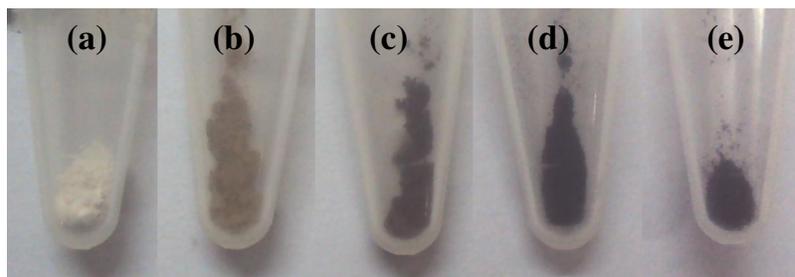


Figura 73: Foto da amostra de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (a) de partida e processada a 7,7 GPa (b) 100°C, (c) 150°C, (d) 180°C e (e) 200°C.

Resultados de medidas de infravermelho também acompanharam as mudanças observadas nos padrões de difração de raios X. Na Figura 74 são apresentados os espectros de FTIR das amostras processadas a 7,7 GPa e diferentes temperaturas. Como já citado anteriormente o  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  apresenta três bandas características. Uma banda em  $2128 \text{ cm}^{-1}$  característica da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , e outras características dos modos vibracionais relacionados às ligações metal-ligante (CN) localizadas em  $564$  e  $416 \text{ cm}^{-1}$ .

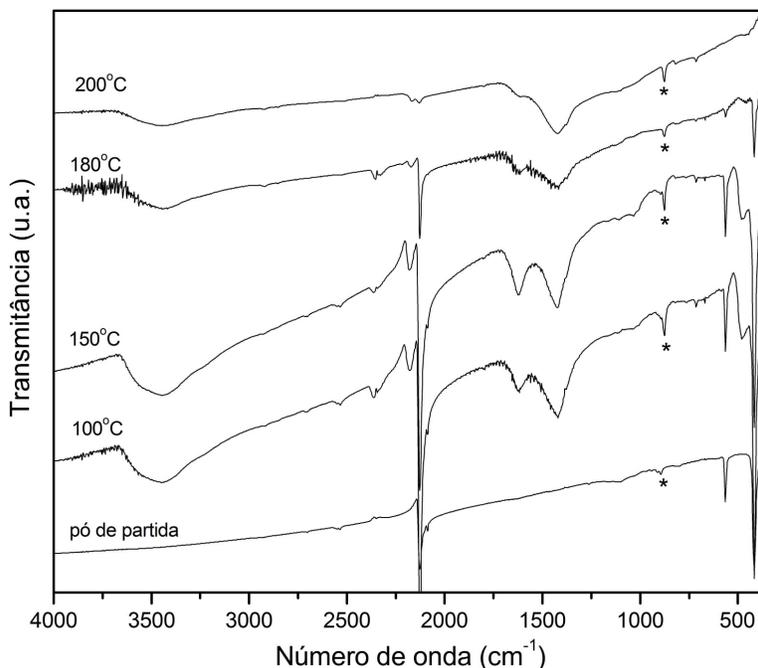


Figura 74: Espectros de FTIR do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  de partida e processados a 7,7 GPa em diferentes temperaturas. As bandas marcadas com asterisco são referentes a uma contaminação com o material da gaxeta cerâmica utilizada nos processamentos em alta pressão [114].

Conforme a temperatura de processamento é aumentada, observa-se uma alteração sistemática nos espectros. Aplicando  $100^\circ\text{C}$  já observamos, juntamente com as bandas da fase de partida, o aparecimento de outras bandas. Duas bandas largas surgem em  $1430$  e  $1615 \text{ cm}^{-1}$ , e na região característica da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$  temos o aparecimento de uma banda em  $2180 \text{ cm}^{-1}$ . Ocorre também o surgimento de uma banda em torno de  $480 \text{ cm}^{-1}$ , na região dos modos relacionados aos modos vibracionais das ligações metal-ligante. Todas estas bandas parecem estar associadas a mudanças das ligações CN, como proposto para os outros cianetos.

Na amostra processada a  $7,7 \text{ GPa}/180^\circ\text{C}$  temos uma redução na intensidade destas bandas e também das bandas referentes à estrutura de partida. Isto é consistente com o

padrão de difração de raios X desta amostra (Figura 72), que tem contribuições de uma parcela da fase de partida altamente desordenada e de uma quantidade já significativa de prata metálica resultante da decomposição parcial da fase de partida. Já para a amostra processada a 200°C, onde a difração de raios X indica a presença de prata bem cristalizada, podemos observar que no espectro de infravermelho restam apenas bandas largas em torno de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , que nos outros cianetos foram associadas à formação de uma fase não cristalina.

Medidas por espectroscopia Raman também foram realizadas nas amostras de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  processadas nas câmaras toroidais. Na Figura 75 podemos observar os espectros obtidos dos processamentos a 7,7 GPa em diferentes temperaturas. Com o aumento da temperatura de processamento, temos uma seqüência de espectros consistente com os espectros obtidos em pressões mais elevadas e temperatura ambiente (conforme Figura 69). O espectro obtido para a amostra processada a 150°C é análogo ao obtido para a região da borda da amostra processada a 14,5 GPa/Tambiente. Por outro lado, o espectro da amostra processada a 180°C pode ser diretamente relacionado ao obtido para a região central da amostra processada a 14,5 GPa/Tambiente. Isso significaria que a amostra processada a temperatura ambiente estaria em um estágio incompleto de decomposição induzida pela aplicação de pressão.

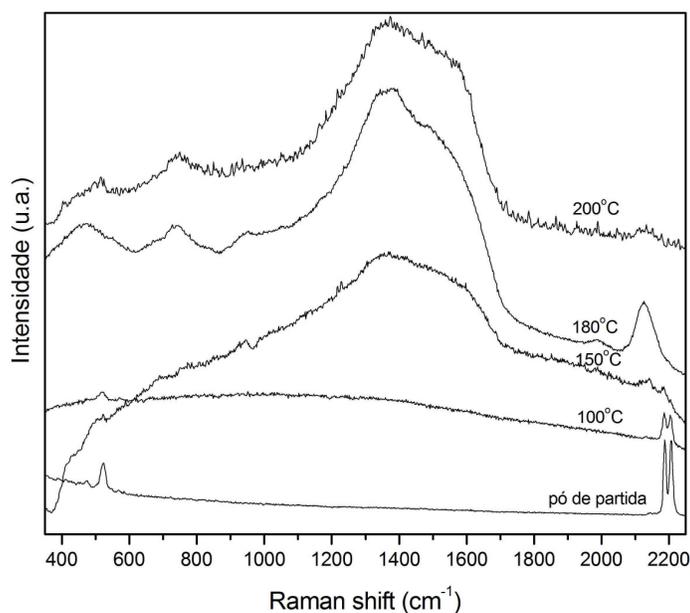


Figura 75: Espectros Raman da amostra de  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  de partida e as processadas a 7,7 GPa e diferentes temperaturas.

Na amostra processada em 7,7GPa/200°C, onde temos a cristalização da prata metálica, podemos observar que o espectro Raman se assemelha fortemente ao espectro atribuído a nitreto de carbono amorfo ( $CN_x$ ), conforme a Figura 44. A partir disso o cenário proposto para descrição do comportamento do  $Ag_3[Co(CN)_6]$  sob altas pressões é o de um material que se decompõe em duas fases: uma constituída de prata e outra com os demais componentes (Co, C e N). Os íons prata têm difusividade suficiente para, sob tratamentos térmicos moderados, formarem uma fase cristalina. Por outro lado, a estrutura formada pelos demais componentes parece guardar uma grande semelhança com a estrutura amorfa obtida, no caso do  $Fe[Co(CN)_6]$ , pela desestabilização do arranjo de unidades octaédrais originariamente com Fe ou Co nos seus centros.

Esse comportamento parece estar fortemente associado às peculiaridades da estrutura de partida do  $Ag_3[Co(CN)_6]$  que, como apresentado na seção 2.4, é formada por camadas de prata intercaladas por octaedros de  $Co(CN)_6$ . A aplicação de altas pressões e temperaturas relativamente moderadas promove o rompimento das ligações que conectam as unidades poliedrais com o plano de prata, permitindo a formação da fase metálica. O restante da amostra acaba ficando com uma estrutura altamente desordenada definida essencialmente pelas novas ligações CN, que se formam pela reconexão e eventual quebra das unidades  $Co(CN)_6$ .

#### 5.2.4 Discussão comparativa do comportamento em altas pressões dos cianetos

Após uma discussão detalhada do comportamento em altas pressões para cada cianeto nessa seção será feita uma discussão comparativa entre eles. Nas medidas Raman, realizadas à pressão ambiente, nos cianetos previamente processados em altas pressões e temperatura ambiente (Figura 76), podemos observar que todos os cianetos apresentam a formação de uma banda larga na região em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , que foi associada a formação de novas ligações C e N. Porém, a forma dessa banda larga é um pouco distinta para cada um. Além disso, a banda na região em torno de  $2200\text{ cm}^{-1}$  que, no  $Fe[Co(CN)_6]$  parece ser um resquício da fase de partida, não é observada para o  $Zn(CN)_2$  e para o

$\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  parece ser associada a um novo modo, característico de outra fase de alta pressão.

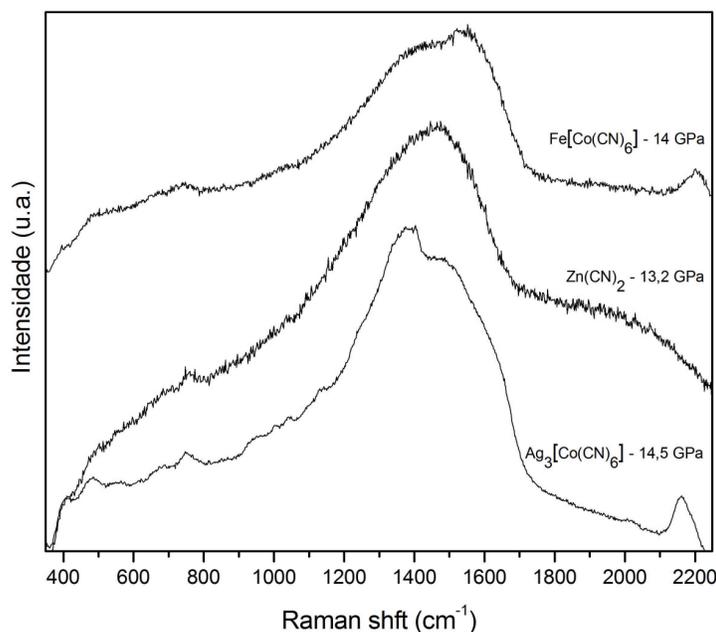


Figura 76: Espectros Raman à pressão ambiente dos diferentes cianetos previamente processados em altas pressões e temperatura ambiente.

Nas amostras de maior volume, processadas nas câmaras toroidais em alta pressão e temperaturas moderadas, apesar de algumas similaridades, foram identificadas diferenças marcantes nos resultados obtidos pelas diferentes técnicas de análise. Como exemplo, nos difratogramas dos cianetos processados a 7,7 GPa e 150°C (Figura 77 (a)) podemos identificar fortes diferenças na fração da fase de partida remanescente e no grau de desordenamento da mesma. No caso do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  a amostra já sofreu um processo de amorfização quase completo, restando uma fração residual da fase de partida altamente desordenada. Para o  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , apesar dos picos observados poderem ser associados à fase de partida, todos sofreram uma forte diminuição de intensidade e alargamento. Mesmo que a temperatura não tenha sido suficiente para induzir a cristalização da prata metálica, a estrutura de partida foi fortemente desordenada e já deve se encontrar em um estágio importante de decomposição. Já para a amostra de  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  ainda temos bem preservados os picos da estrutura de partida. Apesar de estarem alargados, o que indica que a estrutura foi deformada, não existe nenhuma evidência importante de decomposição e/ou formação de uma fase amorfa.

Estas diferenças podem também ser observadas nos espectros de infravermelho dessas amostras. No espectro do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  existe uma banda intensa na região em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  e uma forte alteração nas bandas de menor número de onda. Mudanças similares ocorrem nos espectros FTIR dos outros cianetos, mas são menos drásticas para o  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  e bem leves para o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ .

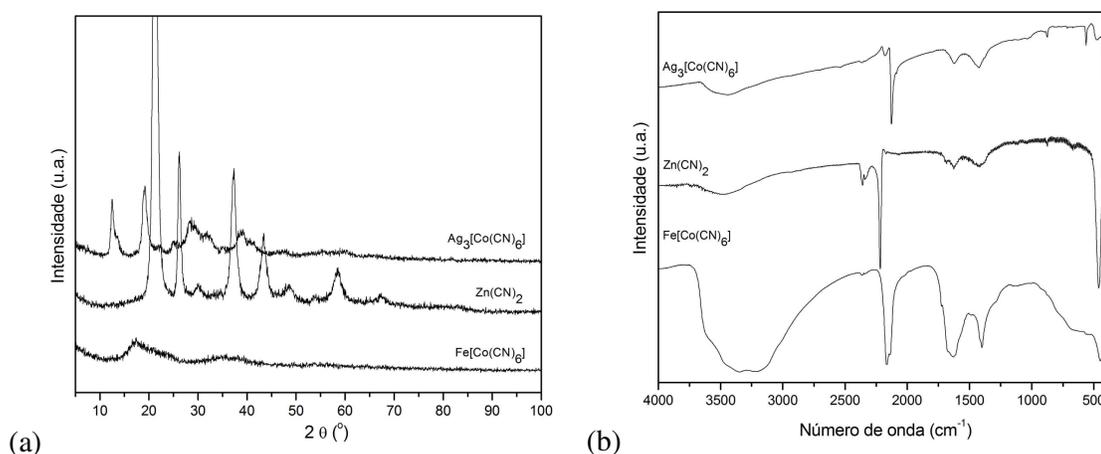


Figura 77: (a) Difratomogramas de raios X e (b) Espectros de FTIR dos diferentes cianetos processados a 7,7 GPa e  $150^\circ\text{C}$ .

No caso dos cianetos processados a 7,7 GPa e  $200^\circ\text{C}$ , os difratogramas apresentados na Figura 78 (a) mostram que para o  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi atingido um estágio de amorfização completo da amostra. Para o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  continuam sendo observados os picos típicos da fase original, mas fortemente alargados. Já no difratograma do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  existe uma mudança completa associada à cristalização da prata metálica. Nos espectros de infravermelho apresentados na Figura 78 (b), podemos observar, no caso do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , o desaparecimento total das bandas da fase de partida, restando apenas bandas largas na região de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , que foram associadas à parte amorfa da amostra contendo os elementos restantes (Co, C e N), que não pode ser distinguida a partir das medidas de difração de raios X. Um espectro muito similar pode ser observado para a amostra de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  processada a 7,7 GPa/ $250^\circ\text{C}$  após tratamento térmico em vácuo. Esta amostra apresenta um difratograma caracterizadamente amorfo, porém diferente daquele da fase amorfa obtida pelo processamento a  $200^\circ\text{C}$ . A diferença entre essas fases amorfas é mais bem visualizada pela comparação de seus espectros de infravermelho. Na amostra processada a  $250^\circ\text{C}$  não são observadas mesmo as bandas de baixo número de

onda da fase de partida, sugerindo uma alteração estrutural mesmo na vizinhança local dos íons metálicos. Para o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , a preservação de todas as bandas IR da fase de partida reforça o resultado de difração de raios X, que indica que esta temperatura de processamento não é suficiente para ser atingido um estágio avançado de desordenamento ou decomposição da estrutura de partida. Apesar disso, já é vista, sem ambigüidade, a formação de bandas largas na região de  $1500\text{ cm}^{-1}$ , similarmente ao observado para os outros cianetos. Isso confirma os resultados de espectroscopia Raman que sugerem a presença de uma fase desordenada para essa amostra.

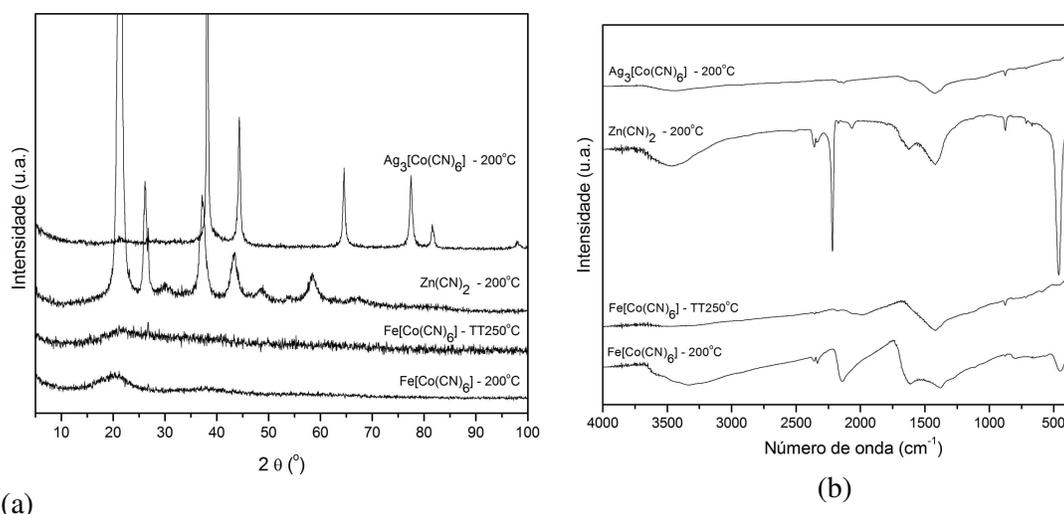


Figura 78: (a) Difratogramas de raios X e (b) espectros de FTIR dos diferentes cianetos processados a 7,7 GPa e 200°C e da amostra de  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  processada a 7,7 GPa/250°C após tratamento térmico prévio em vácuo.

Pelos resultados apresentados podemos dizer que para todos os cianetos foram encontradas evidências de formação de fase amorfa após processamento em alta pressão e temperaturas moderadas. No entanto, apesar de possíveis similaridades entre a natureza dessas fases amorfas, e da correlação que parece existir entre a sua formação e um processo de decomposição cineticamente impedido, os detalhes de suas estruturas, a cinética envolvida na sua obtenção, e a natureza das demais fases que são formadas são altamente dependentes das especificidades das estruturas poliedrais de partida.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigado o comportamento em altas pressões de diferentes compostos com estrutura aberta formada pela interconexão de unidades poliedrais. Estes materiais foram escolhidos em função de especificidades na estrutura, que fazem com que, apesar de possuírem a característica comum de possuir expansão térmica anômala, tenham uma conectividade distinta entre as unidades rígidas que definem as suas estruturas. Isso faz com que se constituam em excelentes candidatos para explorar a relação entre os fenômenos de expansão térmica negativa e a amorfização induzida por altas pressões, e como essa relação pode ser afetada por características estruturais particulares em compostos de estrutura poliedral aberta.

A análise *in situ* da recristalização de  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  reforçou resultados prévios de que a amorfização induzida por pressão neste composto não é devida a uma decomposição cineticamente impedida. A transição de fase induzida pelo aquecimento se dá para fases cristalinas estáveis do tungstato de zircônio e não para algum produto de decomposição. Sob aquecimento, a fase amorfa converte-se inicialmente para a fase  $\beta$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , a fase estável em altas temperatura. Apenas após o resfriamento ocorre a transição para a fase  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ , a fase estável à temperatura ambiente. Estes resultados são consistentes com um mecanismo para a amorfização induzida por pressão que envolve o congelamento da estrutura em um estado orientacionalmente desordenado.

O comportamento em altas pressões do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi amplamente estudado sendo identificado que este composto apresenta à temperatura ambiente perda irreversível de cristalinidade em pressões acima de 10 GPa. Este é um resultado inédito que foi confirmado por diferentes técnicas de análise [109]. A espectroscopia vibracional *in situ* e *ex situ* indica ocorrência de mudanças nas ligações entre o C e o N, que foram associadas à formação de uma fase desordenada similar às previamente propostas para filmes de  $\text{CN}_x$  amorfo.

Estas mudanças observadas nos processamentos à temperatura ambiente e altas pressões também foram observadas em amostras processadas em pressões mais baixas (7,7 GPa), mas aquecidas simultaneamente a temperaturas moderadas, onde foi possível observar a formação inequívoca de fases amorfas seguida pela obtenção de produtos de decomposição da fase de partida. Como consequência, o fenômeno de amorfização induzida por pressão em  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  foi interpretado como sendo devido a uma

decomposição limitada cineticamente.

Outros dois cianetos,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  e  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , que apresentam estruturas cristalinas distintas do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , também foram investigados sob pressão. Para o  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  as medidas por espectroscopia vibracional *in situ* e *ex situ* em altas pressões e temperatura ambiente, mostraram mudanças nos espectros que foram associadas à formação de novas ligações entre o C e o N, como observado no  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ . Porém, em amostras previamente processadas a 7,7 GPa e temperaturas de até 400°C, medidas de difração de raios X, apesar de revelarem uma importante deformação da fase de partida e um crescimento no *background* amorfo, mostraram não ocorrer uma amorfização extensiva como no  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

No caso do  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , o cenário proposto é o de um material que sob pressão se decompõe em duas fases: uma constituída de prata e outra com os demais componentes (Co, C e N). Os íons prata têm difusividade suficiente para sob tratamentos térmicos moderados, formarem uma fase cristalina. O restante da amostra acaba ficando com uma estrutura altamente desordenada definida essencialmente pelas novas ligações CN que se formam pela quebra das unidades  $\text{Co}(\text{CN})_6$ . Essa parte da amostra parece guardar uma grande semelhança com a estrutura amorfa obtida pela desestabilização do arranjo de unidades octaédrais no caso do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ .

Em termos gerais todos os cianetos estudados revelaram a formação de uma nova fase amorfa ou altamente desordenada cuja estrutura guarda similaridade com a observada para fases  $\text{CN}_x$  amorfas. É proposto na literatura que essas estruturas apresentam anéis CN interconectados formando planos similares a planos grafênicos com grandes espaços vazios. Esses sítios poderiam ser ocupados pelos íons metálicos no caso dos cianetos estudados. A produção de uma fase amorfa com essas características, além de tornar mais claro o comportamento e as limitações de cianetos, quando submetidos a solicitação mecânica e/ou térmica, pode ter importância no estudo de fases nos sistemas C-N. Compostos deste tipo vêm despertando grande interesse desde que estudos teóricos comprovaram a alta dureza potencial de fases desse tipo [137, 138]. Com isso, a obtenção destas fases tem grande interesse tecnológico em diferentes áreas.

Os resultados obtidos confirmam a tendência já observada na literatura de existir uma correlação entre os fenômenos de amorfização sob pressão e expansão térmica anômala em compostos com estrutura poliedral aberta. No entanto, eles chamam a atenção de que essa correlação está fundamentalmente ligada à alta flexibilidade e

compressibilidade esperada para esse tipo de estrutura. Cuidado deve ser tomado na proposição de correlação entre os mecanismos que geram os dois fenômenos e da existência de um modelo geral para explicar o desordenamento dessas estruturas sob alta pressão.

Dependendo de detalhes da estrutura poliedral de partida (maior ou menor rigidez das unidades poliedrais, tipo de elemento de ligação entre os poliedros e vínculos estéricos associados à maneira particular como os poliedros são interconectados ou não), a formação de uma fase desordenada sob alta pressão pode estar associada ao congelamento de modos vibracionais de unidades rígidas (pelo estabelecimento de novas conexões interpoliedrais) ou ao rompimento de conexões e/ou das próprias unidades poliedrais originais. No caso dos cianetos, esse rompimento, termodinamicamente, parece estar associado a um processo de decomposição, para fases quimicamente mais simples e mais densas. Esse processo possui uma energia de ativação que impõe uma importante barreira cinética à temperatura ambiente.

Como trabalho futuro, devido ao sucesso em produzir amostras de maior volume com as mesmas características das obtidas em pressões mais elevadas, deseja-se obter uma melhor descrição das características estruturais das fases amorfas obtidas. Para tanto, continuará sendo usada a abordagem de combinar técnicas analíticas que forneçam informações de caráter estrutural em diferentes escalas. Em particular, pretende-se obter informações mais precisas sobre o ordenamento de curto alcance através de medidas por EXAFS e espectroscopia Mössbauer.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SUIB, S.L., *A review of open framework structures*. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1996**, 26, 135.
- [2] ROSS, N.L. *Framework structures*. in *Reviews in mineralogy and geochemistry - High-temperature and high-pressure crystal chemistry*. **2000**, 257.
- [3] PEROTTONI, C.A., *Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões*, 2000. 186 f. Tese (Doutor em Ciências). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, 2000.
- [4] MARTINEK, C., HUMMEL, F. A., *Linear thermal expansion of three tungstates*. *J. Am. Ceram. Soc.* **1968**, 51, 227.
- [5] SLEIGHT, A.W., *Isotropic negative thermal expansion*. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, 28, 29.
- [6] MUNRO, R.G., *Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina*. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 1919.
- [7] CATAFESTA, J., *Expansão térmica sintonizável do  $ZrW_2O_8$* , 2007. 72 f. Dissertação (Mestrado em Materiais). Universidade de Caxias do Sul: Caxias do Sul, 2007.
- [8] HOLZER, H. and D. DUNAND, *Phase transformation and thermal expansion of  $Cu/ZrW_2O_8$  metal matrix composites*. *J. Mater. Res.* **1999**, 14, (3), 780.
- [9] YILMAZ, S., *Phase transformations in thermally cycled  $Cu/ZrW_2O_8$  composites investigated by synchrotron x-ray diffraction*. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2002**, 14, 365.
- [10] NIWA, E., et al., *Preparation of dense  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  cosintered ceramics with controlled thermal expansion coefficients*. *J. Ceram. Soc. Jap.* **2004**, 112, (5), 271.
- [11] DE BUYSSER, K., et al.,  *$ZrO_2/ZrW_2O_8$  composites with tailor-made thermal expansion*. *Ceramics-Silikáty* **2004**, 48, (4), 139.
- [12] LOMMENS, P., et al., *Synthesis and thermal expansion of  $ZrO_2/ZrW_2O_8$  composites*. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, 25, 3605.
- [13] SPEEDY, R.J., *Models for the amorphization of compressed crystal*. *J. Phys.: Condens. Matter.* **1996**, 8, 10907.
- [14] PEROTTONI, C.A., JORNADA, J. A. H., *Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$* . *Science* **1998**, 280, 886.
- [15] CAVA, R. *Perovskite Structure and Derivatives* in <http://www.princeton.edu/~cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html> <Acessado em 20.12 2010.>
- [16] DOVE, M.T., TRANCHENKO, K.O., TUCKER, M.G., KEEN, D.A. *Rigid unit modes in framework structures: theory, experiment and applications* in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **2000**, 1.
- [17] RICHERSON, D.W., *Thermal properties*, in *Modern ceramic engineering*. 2006, Taylor & Francis: Boca Raton. p. 135.
- [18] CALLISTER, W.D., *Propriedades Térmicas*, in *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 2002, LTC: Rio de Janeiro. p. 451.
- [19] CALLEN, H.B., *Thermodynamics. an introduction to the physical theories of equilibrium thermostatics and irreversible thermodynamics*. 1960, New York: John Wiley & Sons.

- [20] CHU, C.N., N. SAKA, and N.P. SUH, *Negative thermal expansion ceramics: a review*. Mat. Sci. and Eng. **1987**, 95, 303.
- [21] SLEIGHT, A.W., *Isotropic negative thermal expansion*. Annu. Rev. Mater. Sci. **1998**, 28, 29.
- [22] ROY, R., D.K. AGRAWAL, and H.A. MCKINSTRY, *Very low thermal expansion coefficient materials*. Annu. Rev. Mater. Sci. **1989**, 19, 59.
- [23] SLEIGHT, A.W., *Thermal contraction*. Endeavour **1995**, 19, 64.
- [24] EVANS, J.S.O., T.A. MARY, and A.W. SLEIGHT, *Negative thermal expansion materials*. Phys. Rev. B **1998**, 241/243 311.
- [25] BARRERA, G.D., et al., *Negative thermal expansion*. J. Phys.: Condens. Matter **2005**, 17, R217.
- [26] EVANS, J.S.O., T.A. MARY, and A.W. SLEIGHT, *Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family*. J. Solid State Chem. **1997**, 133, 580.
- [27] EVANS, J.S.O., T.A. MARY, and A.W. SLEIGHT, *Negative thermal expansion in  $Sc_2(WO_4)_3$* . J. Solid State Chem. **1998**, 137, 148.
- [28] KORTHUIS, V., et al., *Negative thermal expansion and phase transitions in the  $ZrV_{2-x}P_xO_7$  series*. Chem. Mater. **1995**, 7, 412.
- [29] EVANS, J.S.O., J.C. HANSON, and A.W. SLEIGHT, *Room-temperature superstructure of  $ZrV_2O_7$* . Acta Cryst. B **1998**, 54, 705.
- [30] KHOSROVANI, N. and A.W. SLEIGHT, *Structure of  $ZrV_2O_7$  from -263 to 470°C*. J. Solid State Chem. **1997**, 132, 355.
- [31] WITHERS, R.L., et al., *An in situ temperature-dependent electron and X-ray diffraction study of structural phase transitions in  $ZrV_2O_7$* . J. Solid State Chem. **1998**, 137, 161.
- [32] EVANS, J.S.O., et al., *Negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$  and  $HfW_2O_8$* . Chem. Mater. **1996**, 8, 2809.
- [33] MITTAL, R., et al., *Negative thermal expansion in cubic  $ZrMo_2O_8$ : inelastic neutron scattering and lattice dynamical studies*. Phys. Rev. B **2004**, 70, 214303.
- [34] GOODWIN A. L., K., A. J., *Negative thermal expansion and low-frequency modes in cyanide-bridged framework materials*. Phys. Rev. B **2005**, 71, 140301.
- [35] BRIXNER, L.H.,  *$\pi$ -GMO: another modification of  $Gd_2(MoO_4)$* . Mater. Res. Bull **1972**, 7, 879.
- [36] MISHIMA, O., CALVERT, L.D. WHALLEY, E., *'Melting ice' I at 77 K and 10 Kbar: a new method of making amorphous solids*. Nature **1984**, 310, 393.
- [37] SHARMA, S.M., SIKKA, S.K., *Pressure induced amorphization of materials*. Prog. Mater. Sci. **1996**, 40, 1.
- [38] PONYATOVSKY, E.G., BARKALOV, O. I., *Pressure-induced amorphous phases*. Mater. Sci. Rep. **1992**, 8, 147.
- [39] GOGOTSI, Y.G., KAILER, A., NICKEL, K. G., *Phase transformations in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentations*. Mat. Res. Innovat. **1997**, 1, 3.
- [40] GILLET, P., BADRO, J., VARREL, B., MCMILLAN, P. F., *High-pressure behavior in  $\alpha$ - $AlPO_4$ : amorphization and the memory-glass effect*. Phys. Rev. B **1995**, 51, 11262.
- [41] SIKKA, S.K., *Negative thermal expansion and its relation to high pressures*. J. Phys.: Condens. Matter. **2004**, 16, S1033.
- [42] VARN, D.P., CANRIGHT, G. S., *The crystal problem for polytypes*. Acta Cryst. A **2001**, 57, 4.
- [43] NGUYEN, J.H., KRUGER, M. B., JEANLOZ, R., *Evidence for "partial"*

- (*sublattice*) amorphization in  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Phys. Rev. Lett. **1997**, 78, 1936.
- [44] BUSTINGORRY, S., JAGLA, E. A., *Mechanical versus thermodynamical melting in pressure-induced amorphization: the role of defects*. Phys. Rev. B **2004**, 69, 064110.
- [45] VARGA, T., Synthesis and characterization of some low and negative thermal expansion materials, 2005. 405. Georgia Institute of Technology (PhD em Química). Georgia, 2005.
- [46] UMEMOTO, K., et al., *Anomalous Pressure-Induced Transition(s) in Ice XI*. Phys. Rev. Lett. **2004**, 92, (10), 105502.
- [47] SECCO, E.A., *Pressure-induced amorphization in negative thermal expansion  $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$* . J. Mater. Sci. Lett. **2001**, 20, 1339.
- [48] CARLSON, S., et. al., *High-pressure properties of  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  and  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$* . J. Appl. Cryst. **2001**, 34, 7.
- [49] HEMAMALA, U.L.C., et.al., *High-pressure x-ray diffraction and Raman spectroscopy of  $\text{HfV}_2\text{O}_7$* . Phys. Rev. B **2004**, 70, 214114.
- [50] KARMAKAR, S., et.al., *Pressure-induced amorphization in  $\text{Y}_2(\text{WO}_3)_4$ : in situ X-ray diffraction and Raman studies*. J. Solid State Chem. **2004**, 177, 4087.
- [51] MUKHERJEE, G.D., et.al., *Compressibility anomaly and amorphization in the anisotropic negative thermal expansion material  $\text{NbOPO}_4$  under pressure*. J. Solid State Chem. **2005**, 178, 8.
- [52] MARY, T.A., EVANS, J.S.O., VOGT, T., SLEIGHT, A.W. , *Negative expansion from 0.3 to 1050 kelvin in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$* . Science **1996**, 272, 90.
- [53] PRYDE, A.K.A., HAMMONDS, K.D., DOVE, M.T., HEINE, V., GALE, J.D., WARREN, M.C. , *Origin of the negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$* . J. Phys.: Condens. Matter. **1996**, 8, 10973.
- [54] DOVE, M.T., *Theory of displacive phase transitions in minerals*. Am. Mineral. **1997**, 82, 213.
- [55] TAUTZ, F.S., HEINE, V., DOVE, M. T., CHEN, X., *Rigid unit modes in the molecular dynamics simulation of quartz and the incommensurate phase transition*. Phys. Chem. Minerals **1991**, 18, 326.
- [56] PRYDE, A.K.A., HAMMONDS, K.D., DOVE, M.T., HEINE, V., GALE, J.D., WARREN, M.C., *Rigid unit modes and negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$* . Phase Transitions **1997**, 61, 141.
- [57] MITTAL, R., CHAPLOT, S. L., *Lattice dynamical calculation of isotropic negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$* . Phys. Rev. B **1999**, 60, 7234.
- [58] ERNEST, G., BROHOLM, C., KOWACH, G.R., RAMIREZ, A.P., *Phonon density of states and negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$* . Nature **1998**, 396, 147.
- [59] RAMIREZ, A.P., KOWACK, G. R., *Large low temperature specific heat in the negative thermal expansion compound  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$* . Phys. Rev. Lett. **1998**, 80, 4903.
- [60] DAVID, W.I.F., EVANS, J. S. O., SLEIGHT, A. W., *Direct evidence for a low frequency phonon mode mechanism in the negative thermal expansion compound  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$* . Europhys. Lett. **1998**, 46, 661.
- [61] HANCOCK, J.N., TURPEN, C., SCHLESINGER, Z., KOWACH, G.R., RAMIREZ, A.P., *Unusual low-energy phonon dynamics in the negative thermal expansion compound  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$* . Phys. Rev. Lett. **2004**, 93, 225501.
- [62] CAO, D., BRIDGES, F., KOWACH, G. R., RAMIREZ, A. P., *Frustrated soft modes and negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$* . Phys. Rev. Lett. **2002**, 89, 215902.
- [63] CAO, D., BRIDGES, F., KOWACH, G. R., RAMIREZ, A. P., *Correlated atomic in the negative thermal expansion material  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ : A local structure study*. Phys.

- Rev. B **2003**, 68, 014303.
- [64] TUCKER, M.G., GOODWIN, A. L., DOVE, M. T., KEEN, D. A., WELLS, S. A., EVANS, J. S. O., *Negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$ : mechanisms, rigid unit modes, and neutron total scattering*. Phys. Rev. Lett. **2005**, 95, 255501.
- [65] EVANS, J.S.O., HU, Z., JORGENSEN, J.D., ARGYRIOU, D.N., SHORT, S., SLEIGHT, A.W. , *Compressibility, phase transitions, and oxygen migration in zirconium tungstate,  $ZrW_2O_8$* . Science **1997**, 275, 61.
- [66] JORGENSEN, D., HU, Z., TESLIC, S., ARGYRIOU, D.N., SHORT, S., EVANS, J.S.O., SLEIGHT, A.W. , *Pressure-induced cubic-to-orthorhombic phase transition in  $ZrW_2O_8$* . Phys. Rev. B **1999**, 59, 215.
- [67] EVANS, J.S.O., JORGENSEN, J.D., SHORT, S., DAVID, W.I.F., IBBERSON, R.M., SLEIGHT, A.W. , *Thermal expansion in the orthorhombic  $\gamma$  phase of  $ZrW_2O_8$* . Phys. Rev. B **1999**, 60, 14643.
- [68] PEREIRA, A.S.P., C. A.; JORNADA, J. A. H. da., *Raman spectroscopy as a probe for in situ studies of pressure-induced amorphization: some illustrative examples*. J. Raman Spectrosc. **2003**, 34, 578.
- [69] PEROTTONI, C.A., ZORZI, J. E., JORNADA, J. A. H., *Entropy increase in the amorphous-to-crystalline phase transition in zirconium tungstate*. Solid State Commun. **2005**, 134, 319.
- [70] KEEN, D.A., GOODWIN, A., TUCKER, M. G., DOVE, M., EVANS, J. S. O., CRICHTON, W. A., BRUNELLI, M., *Structural description of pressure-induced amorphization in  $ZrW_2O_8$* . Phys. Rev. Lett. **2007**, 98, 225501.
- [71] FIGUEIRÊDO, C.A., CATAFESTA. J., ZORZI, J. E., SALVADOR, L., BAUMVOL, I. J. R., GALLAS, M. R., JORNADA, and P. J. A. H., C. A., *Compression mechanism and pressure-induced amorphization of  $\gamma$ - $ZrW_2O_8$* . Phys. Rev. B **2007**, 76, 184201.
- [72] CATAFESTA, J., ZORZI, J. E., PEROTTONI, C. A., GALLAS, M. R., JORNADA, J. A. H., *Tunable linear thermal expansion coefficient of amorphous zirconium tungstate*. J. Am. Ceram. Soc. **2006**, 89, 2341.
- [73] ARORA, A.K., OKADA, T., YAGI, T., *Structural analysis of pressure-amorphized tungstate*. Phys. Rev. B **2010**, 81, 134103.
- [74] RAVINDRAN, T.R., ARORA, A. K., MARY, T. A., *High pressure behavior of  $ZrW_2O_8$ : Grüneisen parameter and thermal properties*. Phys. Rev. Lett. **2000**, 84, 3879.
- [75] RAVINDRAN, T.R., ARORA , A. K., MARY, T. A., *High-pressure Raman spectroscopy study of zirconium tungstate*. J. Phys.: Condens. Matter. **2001**, 13, 11573.
- [76] ARORA, A.K., SATRY, V. S., SAHU, P. CH., MARY, T. A., *The pressure-amorphized state in zirconium tungstate: a precursor to decomposition*. J. Phys.: Condens. Matter. **2004**, 16, 1025.
- [77] RAVINDRAN, T.R., ARORA , A. K., SASTRY, V.S., SAHU, P.CH., *Evolution of pressure-amorphized zirconium tungstate upon annealing*. J. Non-Cryst. Sol. **2009**, 355, 2289.
- [78] GRZECHNIK, A., et al., *A new polymorph of  $ZrW_2O_8$  synthesized at high pressures and high temperatures*. Chem. Mater. **2001**, 13, 4255.
- [79] MARGADONA, S., PRASSIDES, K., FITCH, A. N., *Zero thermal expansion in a Prussian Blue Analogue*. J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 15390.
- [80] BUSER, H.J., SCHWARZENBACH, D., PETTER, W., LUDI, A., *The crystal structure of Prussian Blue:  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$* . Inorg. Chem. **1977**, 16, (11),

- 2704.
- [81] MARY, T.A., et al., *Negative expansion from 0.3 to 1050 kelvin in  $ZrW_2O_8$* . Science **1996**, 272, (5258), 90.
- [82] RAVINDRAN, T.R., ARORA, A.K., SAIRAM, T.N., *A spectroscopic resolution of the structure of  $Zn(CN)_2$* . J. Raman Spectroscopic **2007**, 38, 283.
- [83] WILLIAMS, D.J., PARTIN, D. E., LINCOLN, F. J., KOUVETAKIS, J., O'KEEFFE, M., *The disordered crystal structures of  $Zn(CN)_2$  and  $Ga(CN)_3$* . J. Solid State Chem. **1997**, 134, 164.
- [84] CHAPMAN, K.W., CHUPAS, P.J., KEPERT, C.J., *Direct observation of a transverse vibrational mechanism for negative thermal expansion in  $Zn(CN)_2$ : an atomic pair distribution function analysis*. J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 15630.
- [85] POSWAL, H.K., TYAGI, A.K., ANDREA LAUSI, S.K. Deb, SHARMA, S.M., *Structural phase transitions in  $Zn(CN)_2$  under high pressures*. J. Solid State Chem. **2009**, 182, 136.
- [86] GOODWIN A. L., C., M., CONTERIO, M.J., DOVE, M.T., EVANS, J.S.O., KEEN, D.A., PETERS, L., TUCKER, M.G., *Colossal positive and negative thermal expansion in the framework material  $Ag_3[Co(CN)_6]$* . Science **2008**, 319, 794.
- [87] CONTERIO, M.J., GOODWIN, A.L., TUCKER, M.G., KEEN, D.A., DOVE, M.T., PETERS, L., EVANS, J.S.O., *Local structure in  $Ag_3[Co(CN)_6]$ : colossal thermal expansion, rigid unit modes and argentophilic interactions*. J. Phys.: Condens. Matter **2008**, 20, 255225.
- [88] GOODWIN, A.L., KEEN, D.A., TUCKER, M.G., *Large negative linear compressibility of  $Ag_3[Co(CN)_6]$* . PNAS **2008**, 105, (48), 18708.
- [89] JAYARAMAN, A., *Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations*. Rev. Mod. Phys **1983**, 55, 65.
- [90] SEAL, M., *Diamond anvils*. High Temp.-High Pressures **1984**, 16, 573.
- [91] ANGEL, R.J., BUJAK, M., ZHAO, J., GATTA, G.D., JACOBSEN, S.D., *Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies*. J. Appl. Cryst. **2007**, 40, 26.
- [92] PIERMARINI, G.J., BLOCK, S., BARNETT, J. D., FORMAN, R. A., *Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 Kba*. J. Appl. Phys. **1975**, 46, 2774.
- [93] PIERMARINI, G.J., BLOCK, S., *Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transitions pressure in relation to the fixed point pressure scale*. Rev. Sci. Instrum. **1975**, 46, 973.
- [94] SHERMAN, W.F. and A.A. STADTMULLER, *Experimental techniques in high-pressure research*. 1987, London: John Wiley & Sons Ltd.
- [95] KHVOSTANTSEV, L.G., *A verkh-niz (up-down) toroid device for generation of high pressure*. High Temp.-High Pressures **1984**, 16, 165.
- [96] VILLANUEVA, A.E.L., *Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões*. 2003, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 84.
- [97] SANTOS, S.I., *Adesão de filme auto-sustentado de diamante CVD em metal-duro*, 2004. 112. (Doutor em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, 2004.
- [98] KINDLEIN JR, W.J., CASANOVA, C.A., JORNADA, J.A, *Calibração de pressão em câmaras para síntese de materiais superduros*, in *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 1994, Anais. São Paulo: Pannon Gráfica: Águas de São Pedro.
- [99] CULLITY, B.D. and S.R. STOCK *Elements of X-Ray diffraction*. 3 ed. 2001, New

- Jersey: Prentice Hall.
- [100] CALLISTER, W.D., *A estrutura de sólidos cristalinos*, in *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 2002, LTC: Rio de Janeiro. p. 37.
- [101] PEROTTONI, C.A., JORNADA, J. A. H., *Física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante*. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* **2004**, 17, 39.
- [102] HAKEN, W., WOLF, H.C., *X-ray spectra, Internal shells*, in *The physics of atoms and quanta, introduction of experimehrs and theory*, Springer, Ed. 1996. p. 309.
- [103] WATTS, J.F., *X-ray photoelectron spectroscopy*, in *Surface Science Techniques*. 1994. p. 5.
- [104] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J., *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr **1990**, 127.
- [105] KEHL, W.L., HAY, R.G., WAHL, D., *The structure of tetragonal tungsten trioxide*. *J. Appl. Phys.* **1952**, 23, 212.
- [106] CAZZANELLI, E., VINEGONI, C. MARIOTTO, G. KUZMIN, A., PURANS, J., *Raman study of the phase transitions sequence in pure WO<sub>3</sub> at high temperature and H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> with variable hydrogen content*. *Solid State Ionics* **1999**, 123, 67.
- [107] CATAFESTA, J., PEREIRA, A.S., RAMOS, G.R., PEROTTONI, C.A. *High-temperature Raman spectroscopy study of the amorphous-to-crystalline transition in zirconium tungstate*. in *11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials*. **2009**. Rio de Janeiro, Brasil,
- [108] CATAFESTA, J., RAMOS, G.R., PEREIRA, A.S., PEROTTONI, C.A., *High-temperature XRD and Raman spectroscopy study of the amorphous-to-crystalline transition in zirconium tungstate*. **2010**, Artigo em preparação.
- [109] CATAFESTA, J., HAINES, J., ZORZI, J.E., PEREIRA, A.S., PEROTTONI, C.A., *Pressure-induced amorphization and decomposition of Fe[Co(CN)<sub>6</sub>]*. *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 064104.
- [110] CATAFESTA, J., PEREIRA, A.S., PEROTTONI, C.A., HAINES, J., GARCIA, F. . *Pressure-induced decomposition of Fe[Co(CN)<sub>6</sub>]*. in *Joint AIRAPT22 & HPCJ50 – International Conferenece on High Pressure Science and Technology*. **2009**. Tokyo, 374.
- [111] DECKER, D.L., *High-pressure equation of state for NaCl, KCl and CsCl* *J. Appl. Phys.* **1971**, 42, 3239.
- [112] CHAPMAN, K.W., CHUPAS, P.J., KEPERT, J., *Compositional dependence of negative thermal expansion the prussian blue analogues M<sup>II</sup>Pt<sup>IV</sup>(CN)<sub>6</sub> (M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd)*. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7009.
- [113] ADAMS, D.M., HATTON, P.H., *Spectroscopy at very pressures: part 43. The Raman spectra of mercury (II) cyanide*. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, 16, 3349.
- [114] MAYO, D.W., MILLER, F.A., HANNAH, R.W., *Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra*, ed. Wiley. 2003, Hoboken. p. 96.
- [115] YOO, C., NICOL, M., *Chemical and phase transformations of cyanogen at high pressure*. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 6726.
- [116] FERRARI, A.C., *New Diamond Front*. *Carbon Technol.* **2004**, 14, 87.
- [117] CHEN, L.Y., CHENG, C.Y., HONG, F.C.N., *Diamond Relat. Mater.* **2002**, 11, 1172.
- [118] WANG, X.C., LI, Z.Q., WU, P., JIANG, E.Y., BAI, H.L., *Strutural and mechanical properties of facing-traget sputtered amorphous CN<sub>x</sub> films*. *Diamond Relat. Mater.* **2006**, 15, 1732.

- [119] FERRARI, A.C., RODIL, S.E., ROBERTSON, J., *Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides*. Phys. Rev. B **2003**, 67, 155306.
- [120] FANCHINI, G., TAGLIAFERRO, A., RAY, S.C., *Electronic and vibrational structures of amorphous carbon nitrides*. Diamond Relat. Mater. **2003**, 12, 208.
- [121] JELÍNEK, M., KULISCH, W., DELPLANCKE-OGLETREE, M.P., VORLICEK, V., STUDNICKA, V., CHVOSTVÁ, D., TRCHOVÁ, M., SOBOTA, J., *Application-relevant characterization of magnetron-sputtered carbon nitride films*. Diamond Relat. Mater. **1999**, 8, 1857.
- [122] KAUFMAN, J.H., METIN, S., *Symmetry breaking in nitrogen-doped amorphous carbon: infrared observation of the Raman-active G and D bands*. Phys. Rev. B **1989**, 39, (18), 13053.
- [123] FERRARI, A.C., ROBERTSON, J., *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Phys. Rev. B **2000**, 61, (20), 14095.
- [124] KAWAGUCHI, M., NOZAKI, K., *Synthesis, structure, and characteristics of the new host material  $[(C_3N_3)_2(NH)_3]_n$* . Chem. Mater. **1995**, 7, 257.
- [125] KCH, C.C.C., O. B.; McKAMEY, C. G.; SCARBROUGH, J. O., *Preparation of "amorphous"  $Ni_{60}Nb_{40}$  by mechanical alloying*. Appl. Phys. Lett. **1983**, 43, 1017.
- [126] PEROTTONI, C.A., *Atribuições das bandas na região de  $700\text{ cm}^{-1}$  a  $30\text{ cm}^{-1}$  do  $Fe[Co(CN)_6]$* . **2010**, Em andamento.
- [127] REICH, S., THOMSEN, C., *Raman spectroscopy of graphite*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. **2004**, 362, 2271.
- [128] LISOWSKA-OLEKSIK, A.N., A.P.; WILAMOWSKA; M.; SIKORA, M.; SZCZERBA, W. KAPUSTA, CZ., *Ex situ XANES, XPS and Raman studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified by iron hexacyanoferrate*. Synthetic Metals **2010**, 160, 1234.
- [129] GOURNIS, D., PAPACHRISTODOULOU, C., MACCALLINI, E., RUDOLF, P., KARAKASSIDES, M.A., KARAMANIS, D.T., SAGE, M., PALSTRA, T.T.M., COLOMER, J., PAPAVALSILEIOU, K.D., MELISSIAS, V.S., GANGAS, N.H., *A two-dimensional magnetic hybrid material based on intercalation of a cationic Prussian blue analog in montmorillonite nanoclay*. J. Coll. Inter. Science **2010**, 348, 393.
- [130] FUJII, T., GROOT, F.M.F., SAWATZKY, G.A., VOOGT, F.C., HIBMA, T., OKADA, K., *In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by  $NO_2$ -assisted molecular-beam epitaxy*. Phys. Rev. B **1999**, 59, (4), 3195.
- [131] SINGHAL, R.K., SAMARIYA, A., KUMAR, S., XING, Y.T., JAIN, D.C., DOLIA, S.N., DESHPANDE, U.P., SHRIPATHI, T., SAITOVITCH, E.B., *Study of defect-induced ferromagnetism in hydrogenated anatase  $TiO_2:Co$* . J. Appl. Phys. **2010**, 107, 113916.
- [132] TAN, B.J., KLABUNDE, K.J., SHERWOOD, P.M.A., *XPS Studies of solvated metal atom dispersed catalysis. Evidence for layered cobalt-manganese particles on alumina and silica*. J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 855.
- [133] HOSKINS, B.F., ROBSON, R., *Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the  $Zn(CN)_2$  and  $Cd(CN)_2$  structures and the synthesis and structures of diamond-related frameworks  $[N(CH_3)_4][Cu^I Zn^{II}(CN)_4]$  and  $Cu^I[4, 4', 4'', 4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane  $BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$* . J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 1546.
- [134] PROST, R., *The influence of the Christiansen effect on I.R. spectra of powders*. Clays and Clays Minerals **1973**, 21, 363.

- [135] LIU, X., HOU, L., WANG, H., *Investigations into the mid-infrared Christiansen effect of the dispersive materials*. Infrared Physics and Technology **2002**, 43, 401.
- [136] CHEN, G.L., LI, Y., LIN, J., HUAN, C.H.A., GUO, Y.P., *The effect of thermal annealing on reactive radio-frequency magnetron-sputtered carbon nitride films*. J. Phys. D: Appl. Phys. **1999**, 32, 195.
- [137] YU, K.M., COHEN, M.L., HALLER, E.E., HANSEN, W.L., LIU, A.Y., WU, I.C., *Observation of crystalline  $C_3N_4$* . Phys. Rev. B **1994**, 49, 5034.
- [138] SJOSTROM, H., STAFSTROM, S., BOMAN, M., SUNDGREN, J. E., *Superhard and elastic carbon nitride thin films having fullerenelike microstructure*. Phys. Rev. Lett. **1995**, 75, 1336.
- [139] HAMMERLEY, A., *FIT2D*. 1987-2004, ESRF: Grenoble - France.

## ANEXO A

### DESENVOLVIMENTO INSTRUMENTAL DE DIFRATÔMETRO DE RAIOS X POR DISPERSÃO ANGULAR

A obtenção de padrões de difração de raios X de boa qualidade, de amostras consistindo de uns poucos microgramas de material e submetida a altas pressões, constitui um notável desafio experimental. O volume de amostra é muito reduzido se comparado com o tamanho das bigornas de diamantes utilizadas pra aplicar altas pressões nos materiais. Isto acarreta em uma alta absorção por parte das bigornas ocasionando uma redução significativa da intensidade do feixe difratado pela amostra. Além da alta absorção pelas bigornas de diamantes temos um ângulo de acesso muito restrito devido à construção da DAC. Uma das soluções mais convencionais utilizadas para contornar essas limitações é a difração por dispersão em energia, já mencionada anteriormente, e usada neste trabalho. Nos experimentos de difração por dispersão em energia, o ângulo de difração é mantido constante, ou seja, não é necessária varredura. Nesta técnica o método multicanal com detector de estado sólido de alta eficiência é utilizado e faz com que a detecção seja mais eficiente do que nos métodos convencionais de difração de raios X. Porém, existem alguns problemas inerentes a técnica, tais como, baixa resolução dos padrões de difração e dificuldade de avaliação quantitativa da intensidade dos picos difratados. A técnica utilizada para reduzir estes problemas é a difração por dispersão angular.

Por isso, um novo equipamento de difração de raios X para amostras pequenas, que usa uma geometria de dispersão angular, foi desenvolvido no LAPMA, como parte deste trabalho. Na Figura 79, é mostrada uma representação esquemática simplificada desse sistema, no qual raios X monocromáticos, provenientes de um tubo de Mo ( $\lambda = 0,071$  nm), são coletados por um dispositivo capilar antes de interagir com a amostra no interior da DAC. Os cones de difração produzidos a partir do espalhamento da radiação pela amostra são registrados em um detector bidimensional do tipo *image plate*. Ao contrário dos espectros de difração de raios X por dispersão em energia, os padrões de difração obtidos com essa geometria podem ser usados diretamente para análise do tipo Rietveld, o que permite explorar a evolução da estrutura dos compostos em função da pressão.

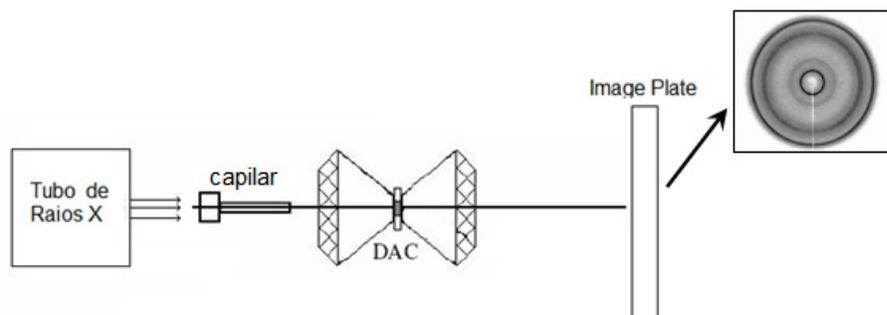


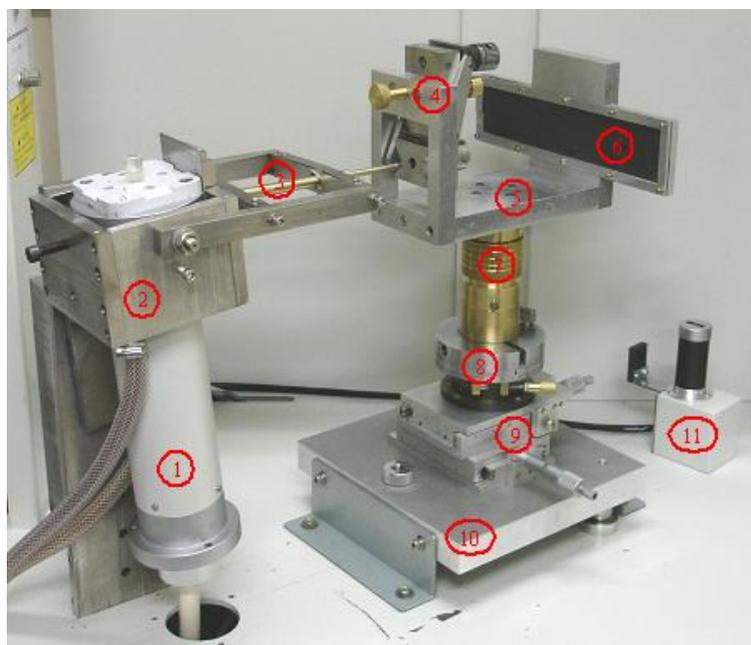
Figura 79: Representação esquemática do sistema de difração por dispersão angular desenvolvido no LAPMA.

A necessidade de usar raios X com pequeno  $\lambda$  é consequência da forte absorção por parte dos diamantes para comprimentos de onda maiores. Para o tipo de DAC usada, isso significaria uma absorção 1000 vezes maior se a linha  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 0,154$  nm) fosse utilizada. A filtragem da linha  $K\beta$  do Mo ( $\lambda = 0,063$  nm) é feita com um disco de Zr. Neste equipamento utiliza-se um disco de Zr com 44  $\mu\text{m}$  de espessura, para que não ocorra uma atenuação demasiada da linha  $K\alpha$ , o que estenderia muito o tempo de aquisição dos espectros. Este disco de Zr foi colado sobre um anel de latão para facilitar a manipulação e foi fixado na entrada do capilar, logo após a janela de saída do tubo de raios X.

A radiação produzida no tubo é coletada pelo capilar e concentrada na sua saída em um feixe com 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro levemente divergente. O diâmetro do feixe é suficientemente pequeno para que, mediante um cuidadoso alinhamento da DAC, o feixe incida somente no orifício onde está confinada a amostra (diâmetro usualmente utilizado de 250 $\mu\text{m}$ ), sem ser espalhado significativamente pelo material da gaxeta. Para ter acesso a um maior ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ) dos feixes difratados, a base fixa dos diamantes da DAC foi refeita, introduzindo uma abertura em cunha com a forma de um leque. Isso permite o acesso a um ângulo de espalhamento de até 35°.

Na Figura 80 é mostrada uma foto do sistema montado no LAPMA. O equipamento de difração de raios X original (XRD 6000 – Shimadzu) possuía um goniômetro e suporte de amostras convencionais. Neste trabalho, o sistema foi totalmente modificado para atender a necessidade de um equipamento de difração de raios X, onde pudessem ser realizadas medidas dos padrões de difração de amostras, submetidas a pressões elevadas,

no interior da câmara de bigornas de diamantes. Para isso foram construídos alguns dispositivos de centragem e fixação tanto da DAC como do sistema de detecção do feixe difratado pela amostra, que passou a ser realizado por um detector bidimensional tipo image-plate.



*Figura 80: Foto do sistema de difração por dispersão angular desenvolvido no LAPMA neste trabalho.*

Como no equipamento original a saída do feixe de raios X possuía um ângulo de “take off” de  $6^\circ$ , e como era necessário um feixe de raios X saindo totalmente na horizontal, para um melhor alinhamento da DAC e do sistema de detecção, foi construído um aparato (item (2) na Figura 80) que permitiu a elevação do tubo de raios X (1) e a correção do ângulo de saída da radiação.

Para otimizar a intensidade da radiação obtida na saída do capilar, foi construído um sistema (3) de fixação e alinhamento deste capilar. Da mesma forma, para permitir o alinhamento da DAC com o feixe, foi construído um dispositivo com possibilidade de ajuste em três direções ortogonais (x, y, z) (9,7), além de giro em relação ao eixo vertical (8). Esse dispositivo foi fixado sobre uma mesa apoiada sobre três pontos, de maneira a permitir um ajuste do seu nivelamento horizontal (10). Todas as peças foram

confeccionadas na oficina mecânica do Instituto de Física da UFRGS.

Alguns testes preliminares já foram realizados com o novo sistema de difração de raios X por dispersão angular. Na Figura 81, podemos observar as imagens dos padrões de difração obtidos com o  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$  à pressão ambiente (a), à 9 GPa (b), e após o alívio da pressão (c). Todos os padrões foram obtidos com a amostra no interior da DAC. Os tempos de aquisição foram de 24 hs para (a) e (c), e 48 hs para (b). Nas imagens podemos observar o *spot* do feixe direto, que foi parcialmente bloqueado por um *beam stopper*, confeccionado em latão e chumbo. A passagem parcial do feixe direto é essencial para a determinação do ângulo  $2\theta$ , correspondente a cada anel de difração.

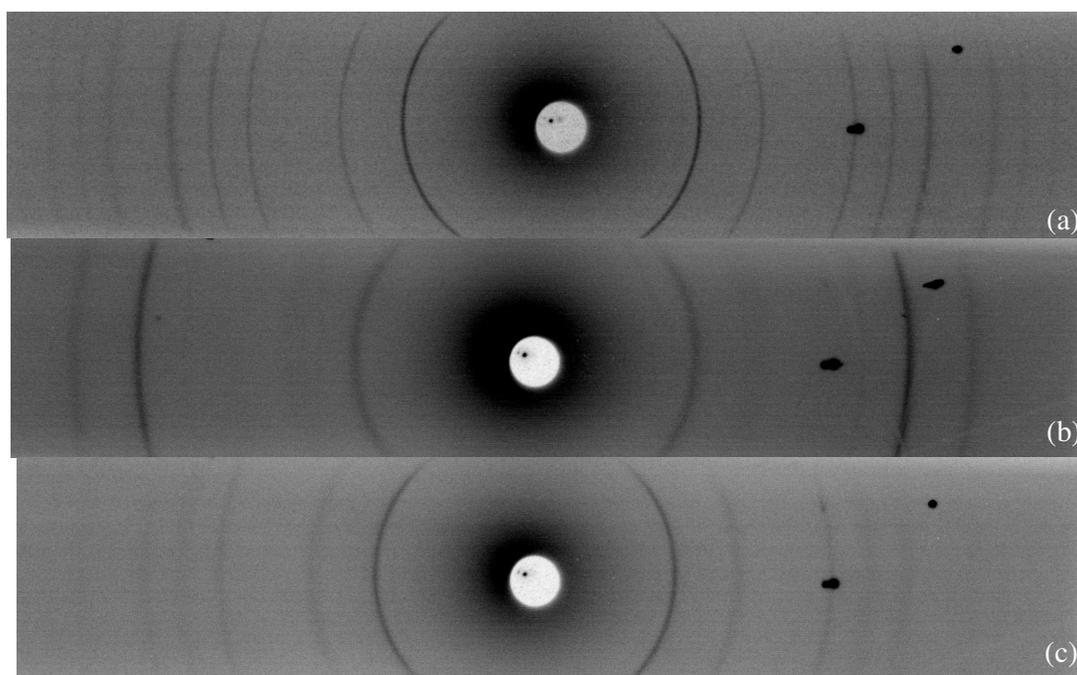


Figura 81: Padrões de difração do  $\text{Fe}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , obtidos no novo sistema de difração, em diferentes pressões na DAC. Em (a), a pressão ambiente, (b) 9 GPa e em (c) amostra após alívio da pressão.

O registro e posterior leitura do padrão de difração na *image plate* é conseqüência de um fenômeno conhecido como “luminescência fotoexcitada”. A placa de detecção é recoberta por um material fotoluminescente,  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ . Quando um fóton de raios X atinge a placa,  $\text{Eu}^{2+}$  é oxidado para  $\text{Eu}^{3+}$ . Os elétrons emitidos são aprisionados nas vacâncias dos sítios ocupados pelo Br no cristal. A quantidade de elétrons aprisionados

será proporcional à dose de radiação na região. Quando induzida a transição desses elétrons para o estado desexcitado, será gerada luminescência, cuja intensidade será proporcional à intensidade do feixe de raios X no local. A leitura do padrão de difração registrado na placa pode ser feita através da excitação por um feixe de laser vermelho, que induz a luminescência que é detectada por um tubo fotomultiplicador. Depois, a placa de imagem é exposta à radiação UV que restaura as condições iniciais. Através da integração das imagens com o auxílio do programa FIT2D [139], podem ser obtidos difratogramas análogos aos obtidos com um difratômetro convencional.