



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo de transição de fase do $\text{BaWO}_4:\text{Er}^{2+}$
submetido a baixas e altas temperaturas**

ISAIAS PLÁCIDO DE CARVALHO

Teresina

2017

ISAIAS PLÁCIDO DE CARVALHO

**Estudo de transição de fase do $\text{BaWO}_4:\text{Er}^{2+}$
submetido a baixas e altas temperaturas**

Trabalho Final de Curso submetido ao programa de Pós-Graduação em Física-UFPI, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em física.

Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima

Teresina 2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

C329e Carvalho, Isaías Plácido de.
Estudo de transição de fase do BaWO₄: Er²⁺ submetido à altas e baixas temperaturas / Isaías Plácido de Carvalho. – Teresina: 2017.
46 f.: il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física, 2017.
Orientador: Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima

1. Espectroscopia Raman. 2. Tungstato de Bário. 3. Transições de Fase. I. Título.

CDD 535.846

ISAIAS PLÁCIDO DE CARVALHO

**Estudo de transição de fase do $\text{BaWO}_4:\text{Er}^{2+}$ submetido
a baixas e altas temperaturas**

Este Trabalho Final de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de **mestre em física** da Universidade Federal do Piauí.

Teresina, ____ de _____ de 2017

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima (Orientador)

Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar (Examinador – UFPI)

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto (Examinador – UFPI)

Prof. Dr. Agmael Mendonça Silva (Examinador- UESPI)

RESUMO

A síntese de materiais dopados com terras raras tem se intensificado nas últimas décadas devido estes apresentarem propriedades luminescentes e absorverem na região do visível às suas. Neste trabalho o tungstato de bário que possui propriedades elétricas e óticas interessantes foi sintetizado e dopado com érbio pelo método de coprecipitação de acordo com a concentração: $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$ (com $x = 0,0; 0,01$ e $0,02$) e caracterizado através de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho. Posteriormente as amostras foram submetidas à variação de temperatura no intervalo de 120K a 818K e simultaneamente foi coletado o seu espectro Raman para observação das possíveis transições. Observa-se que em baixas temperaturas não há transição de fase para o tungstato puro (BaWO_4), o mesmo não ocorre para os tungstatos dopados onde se observam modificações nos espectros. Para altas temperaturas podem-se observar modificações em todas as amostras.

Palavras-chave: Tungstato de Bário, Transições de fase, Espectroscopia Raman, Terra Rara.

ABSTRACT

The synthesis of barium tungstates doped with rare earths has intensified in recent decades due to its interesting electrical and optical properties. In the present work the barium tungstate doped with erbium was synthesized by the coprecipitation method according to the concentration: $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$ (with $x = 0.00; 0.01$ and 0.02), and characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and infrared spectroscopy. After that, the samples were submitted to a temperature variation in the 120K to 818K range and their Raman spectrum was collected to observe possible structural phase transitions. It was observed that at low temperatures there is no phase transition for pure tungstate (BaWO_4). However the same effect does not occur for doped tungstates where spectral changes are observed. For high temperatures strong modifications can be observed for all the studied samples.

Keywords: Barium tungstate, phase transitions, Raman spectroscopy, rare Earth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1; Gráfico de temperatura <i>vs</i> pressão para a amostra de BaWO ₄ obtida por Taketoshi Fujita <i>et al</i> (1974) (adaptado).	4
Figura 2: Difratoograma do BAWO ₄ obtidos por Vinod Panchal <i>et al</i> para várias pressões (adaptado).	5
Figura 3: Gráficos dos espectros Raman do BaWO ₄ obtidos por F. J. Manjón <i>et al</i> mostrando a variação de pressão da ambiente (1atm) até 7,5GPa (8).....	6
Figura 4: Dependência dos modos Raman com a pressão para a <i>scheelita</i> (círculos preenchidos), <i>fergunosita</i> (quadrados vazios) e BaWO ₄ - II (triângulos preenchidos)....	7
Figura 5: Equação de estado do BaWO ₄ , os círculos vazios representam os valores calculados por Prabhatasree <i>et al</i> , os outros resultados foram obtidos por F. J. Manjón <i>et al</i> (8).	7
Figura 6: Dependência da temperatura dos modos Raman ativos para BaWO ₄	9
Figura 7: Momento de dipolo induzido de uma molécula homonuclear diatômica originado da oscilação do campo elétrico da radiação incidente. O campo relativo ao centro do próton desloca o centro o elétron. As placas carregadas do capacitor, que induz um momento de dipolo na nuvem eletrônica polarizável, pode representar o campo elétrico (adaptado) (13).....	12
Figura 8: Esquema ilustrativo dos possíveis espalhamentos (anti-Stokes, Rayleigh e Stokes). A frequência do laser de excitação (ν_L) está representada pelas setas que apontam para cima e são maiores que a energia de vibração. A frequência do fóton espalhado (setas para baixo) é igual a do laser para o espalhamento Rayleigh. As linhas pontilhadas representam os estados “virtuais”.	13
Figura 9: Ao ser bombardeado por partículas com alta energia o elétron das camadas internas do átomo pode ser "arrancado". Em consequência disso, outro elétron em um nível mais elevado de energia pode ocupar a vacância deixada, emitindo radiação (raios X) no processo (adaptado) (15).	14
Figura 10: Ilustração da lei de Bragg onde podem ser vistos os feixes de raios X sendo refratados nos planos cristalinos (adaptado) (16)	15
Figura 11: Ilustração da rota de síntese rota do BaWO ₄	16
Figura 12: Difratoograma das amostras de tungstato de bário puro e dopados com 1 e 2%.	18
Figura 13: Aparelho de espectroscopia Raman SENTERRA (Bruker). Em (a) aberto e em (b) fechado.	19
Figura 14: Célula unitária do BaWO ₄ tetragonal (<i>scheelita</i>), onde podem ser observado os cluters [BaO ₈] e [WO ₄] (adaptado) (18)	20
Figura 15: Gráficos dos espectros Raman a temperatura ambiente para as amostras de Er _{1-x} Ba _x WO ₄ , para x = 0,0; 0,01 e 0,02 destacando em cada pico o seu respectivo modo vibracional.	21
Figura 16: Espectro infravermelho das amostras de Er _x Ba _{1-x} WO ₄ para x = 0 (espectro em preto), x = 0,01 (espectro em vermelho) e x = 0,02 (espectro em azul).....	23

Figura 17: Aparelho (Linkam) utilizado na obtenção dos espectros Raman com altas e baixas temperatura. Em (a) temos a célula de temperatura e em (b) o controlador de temperatura.	23
Figura 18: Gráficos dos espectros Raman em baixas temperaturas no intervalo de 100-300 K para as amostras de $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$, para $x = 0,0$ em (a); 0,01 em (b) e 0,02 em (c).	25
Figura 19: Gráficos dos espectros Raman em altas temperaturas no intervalo de 100-300 K para as amostras de $\text{Er}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$, para $x = 0,0$ em (a); 0,01 em (b) e 0,02 em (c)....	26
Figura A 1: Estrutura tetragonal do WO_4	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Modos vibracionais das amostras de $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$, com $x= 0,0; 0,01$ e $0,02$ onde podemos identificar um deslocamento dos picos (redução) para as amostras dopadas em relação à amostra pura. Os modos vibracionais dos espectros Raman foram ajustados utilizando o <i>software</i> PeakFit V.4 (Windows).	21
Tabela 2 : Descrição dos modos ativos Raman para o BaWO_4 (19)	22
Tabela A 1: Tabela de Caracteres do grupo pontual T_d	29
Tabela A 2: Lista dos átomos invariantes e traço da representação redutível de cada espécie.....	30

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES

Å = Angstrom (10^{-10} metros)

°C = Graus Celcius

K = Kelvin

θ = Teta

λ = Número de onda

Ψ = Função de onda

μ = momento de dipolo permanente

Kbar = Kilobar

GPa = GigaPascal (10^9 Pa)

MOLDY = *Molecular dynamics program* (Programa de dinâmica molecular)-Trombay

DRX = Difração de raios X

EM = Radiação eletromagnética

cm^{-1} = recíproco de centímetro ($\frac{1}{\text{cm}}$)

$\bar{\nu}$ = Frequência (em cm^{-1})

V = volume

T = Temperatura

q = Coordenada normal

P = Vetor momento de dipolo induzido

LED = *Light emission diode* (diodo emissor de luz)

UV = Ultra violeta

α = Polarizabilidade

\mathbf{E} = Vetor campo elétrico

ν = Frequência

t = Tempo

h = constante de Planck

JCPDS = *Joint committee on powder diffraction standards* (Comitê internacional de padrões de difração do pó)

\mathbf{v} = vetor velocidade

d_{hkl} = distância interplanar

ml = mililitro (10^{-3} litro)

IV = Infravermelho

UFC = Universidade Federal do Ceará

u.a. = Unidades arbitrárias

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISO	3
3. ABORDAGEM TEÓRICA.....	10
3.1. Espectroscopia.....	10
3.1.1. Espectroscopia no infravermelho (IV).....	10
3.1.2. Espectroscopia Raman.....	11
3.2. Difraco de raios x	14
3.2.1. Lei de Bragg	15
4. RESULTADOS	16
4.1. Síntese	16
4.2. Caracterizao	17
4.2.1. Difraco de raios X (DRX).....	18
4.2.2. Espectroscopia Raman	18
4.2.3. Espectroscopia no infravermelho	22
4.2.4. Espectroscopia Raman com temperatura.....	23
4.2.4.1. Espectroscopia Raman em Baixas temperaturas.....	24
4.2.4.2. Espectroscopia Raman em altas temperaturas	25
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	27
APÊNDICE: DETERMINAO DOS MODOS VIBRACIONAIS	
RAMAN ATIVOS PARA O BaWO₄.....	28
REFERÊNCIAS	32

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, o estudo de materiais nanoestruturados e suas aplicações vêm crescendo intensamente. Na área de cerâmicas avançadas existe um grande interesse em sínteses que aperfeiçoem o controle de tamanho e geometria dos grãos, bem como o interesse em sua vasta gama de aplicações diferenciadas em catálise, eletrônica, medicina, pigmentos e cosméticos. Dentre esses compostos se destacam duas estruturas que se formam com tungstatos ou molibdatos. Levando em consideração apenas os tungstatos temos: as *wolframitas* MeWO_4 (Me = Fe, Mn, Co, Ni, Mg, Zn) e as *scheelitas* (Me = Ca, Ba, Pb, Sr). O termo *scheelita* é uma homenagem ao químico Carl Wilhelm Scheele (Suécia, 1742-1786). Os compostos com estrutura tetragonal *scheelita* apresentam raio catiônico maior que 0,99 Å, em que os átomos de tungstênio ou molibdênio adotam uma coordenação tetraédrica (1).

Particularmente para a *scheelita* tetragonal de bário (BaWO_4), em trabalhos recentes mostram que este material tem potencial para matriz hospedeira de dopantes de terras raras (lantanídeos). A.K. Ambast *et al* (2), investigaram a influência dos dopantes Dy^{3+} (Disprósio) e Sr^{3+} (Estrôncio) através de estudo de fotoluminescência obtendo emissão azul na região 400-450 nm atribuída a transferência de carga do oxigênio para o metal ($\text{O}^{2-} - \text{W}^{6+}$) para o material puro e uma forte emissão amarela para o material dopado com Disprósio (10 mol) localizada na região 575nm, atribuída a transição de dipolo ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, concluindo que o tungstato de bário é adequado para aplicações com LEDs.

O tungstato de bário é eficiente em processos de degradação de corantes como a rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$), sendo que uma alta taxa do corante é degradada sob iluminação UV. Com isso, o BaWO_4 torna-se mais eficiente que outros cristais do tipo *scheelita* como o PbMo , SrMo_4 , CdMo_4 , PbWO_4 e CdWO_4 . No entanto, foi observado que o BaWO_4 dopado com Praseodímio (Pr) apresenta eficiência menor em relação ao tungstato puro, comportamento este atribuído a formação de vacâncias de bário e a baixa capacidade dos *clusters* de praseodímio [PrO_8] de aprisionar elétrons fotodegenerados (3).

Este trabalho teve como objetivo estudar as possíveis modificações do tungstato de bário *scheelita* (BaWO_4) dopado com érbio na seguinte proporção: $\text{Er}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$ (com $x = 0,0; 0,01$ e $0,02$), quando submetidos a variação de temperatura no intervalo de 120K a 818K.. Nos próximos capítulos será apresentada uma breve revisão da bibliografia do BaWO_4 , destacando os resultados relevantes de cada referência apresentada. Na sequência apresenta-se uma abordagem teórica introdutória das técnicas utilizadas no processo de caracterização dos materiais, seguida das caracterizações propriamente ditas. Por fim será apresentado o procedimento usado para estudar as possíveis transições de fase no material em estudo, tanto para o puro quanto para os dopados e as conclusões obtidas.

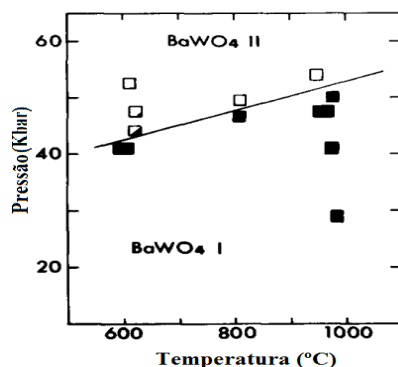
2. REVISÃO

Compostos cerâmicos tem sido fonte de diversas aplicações desde a antiguidade, onde se faziam objetos das chamadas cerâmicas para armazenamento de materiais diversos ou para a simples ornamentação. Como esses materiais eram feitos de argila, daí surgiu a palavra cerâmica que vem do termo grego *kéramos* que significa terra queimada (4). Hoje, no entanto, com o avanço tecnológico e as técnicas de análise sistemáticas os materiais cerâmicos apresentam uma gama de variações surgindo várias propostas de classificação. Uma dessas classificações separa as cerâmicas em tradicional e avançada. Cerâmicas tradicionais são aquelas usadas em revestimentos, azulejos e vasos, ou seja, sem muita sofisticação. Cerâmicas avançadas são materiais de engenharia, onde a matéria prima é mais pura, podendo ser da mesma origem da tradicional, mas se destacando nas cerâmicas avançadas as suas propriedades óticas. Em Físico-Química as cerâmicas são identificadas como compostos com elementos metálicos e não metálicos ligados por ligações iônicas ou covalentes (5)

Com relação às cerâmicas baseadas em tungstato do tipo *scheelita* (Me = Ca, Ba, Pb, Sr) em sua forma pura, ou seja, sem adição de dopantes já existem vários trabalhos produzidos explorando muitas de suas propriedades. Por isso, sentiu-se a necessidade de fazer estudos desse mesmo material levando em conta a presença de dopantes para se observar a influência destes nas propriedades já conhecidas anteriormente, como luminescência, estabilidade cristalina com variação de pressão ou de temperatura, propriedades vibracionais, etc (1,3; 4; 5; 6; 7; 8).

Tratando-se especificamente da *scheelita* de bário (BaWO_4), em 1974 Taketoshi Fujita *et al* (6) realizaram um estudo de aplicação de pressão no composto BaWO_4 (BaWO_4 -I) *scheelita* e obtiveram um composto na fase monoclinica com 8 *clusters* de (BaWO_4) por célula unitária, sendo o $\text{P2}_1/\text{n}$ o possível grupo espacial para o novo composto, eles observaram ainda uma redução de 12,1% no volume da célula unitária. Como não havia até então nenhum relato desta fase na literatura nomeou-se então como BaWO_4 -II. O gráfico de temperatura versus pressão abaixo (Fig. 1) ilustra o experimento dos autores.

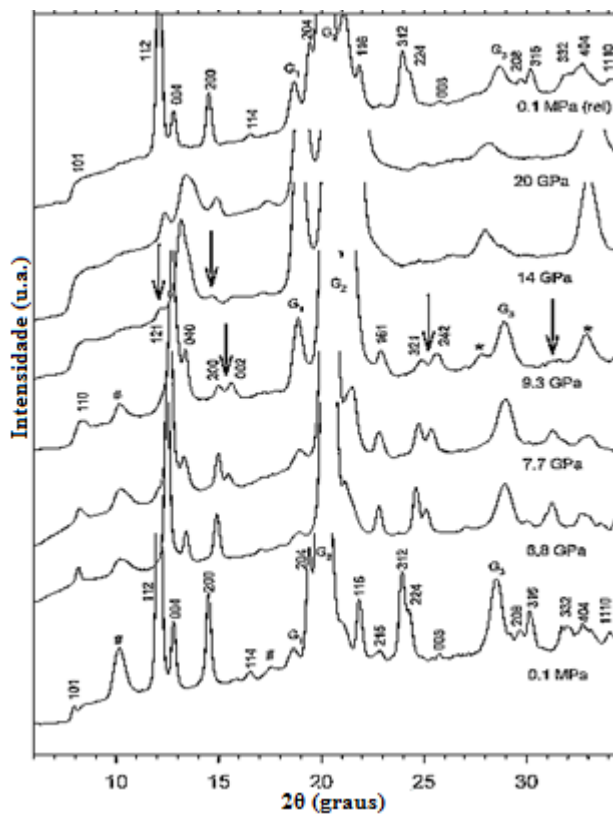
Figura 1; Gráfico de temperatura *vs* pressão para a amostra de BaWO₄ obtida por Taketoshi Fujita *et al* (1974) (adaptado).



Fonte: Taketoshi Fujita *et al* (1974) (adaptado).

Em 2004 Vinod Panchal *et al* (7) realizaram um estudo *in situ* de ADXRD para a amostra *scheelita* de BaWO₄ como pode ser visto na Figura 2. Os picos em 0,1MPa são da fase *scheelita*, mas em torno de 7,7GPa há uma coexistência de fases: Fase I (*scheelita*) e Fase II (nova fase). As setas marcam as mudanças nos padrões de difração conforme a pressão aumenta. Em 9,3GPa já pode ser notada fase fergusonita. Após 14,0 GPa se torna difícil identificar os padrões de difração, porém, é possível que o BaWO₄ esteja se transformando em uma fase desordenada. Ao reduzir a pressão observa-se que ela volta a fase original em torno de 3,0 GPa indicando a natureza reversível das transformações.

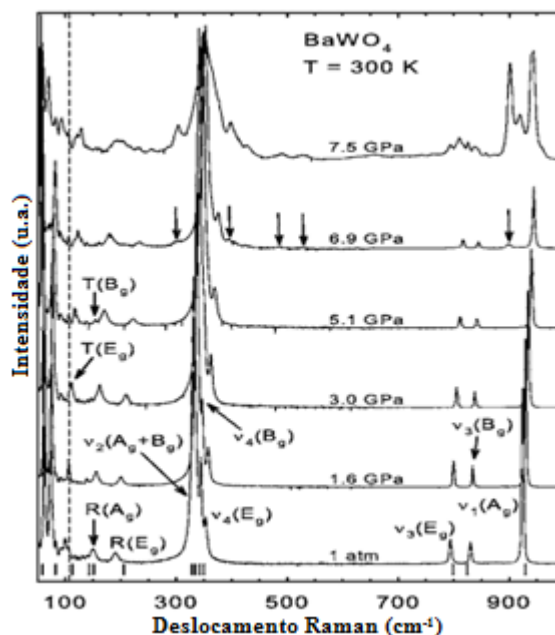
Figura 2: Difratoograma do BaWO_4 obtidos por Vinod Panchal *et al* para várias pressões (adaptado).



Fonte: Vinod Panchal *et al* (2014) (adaptado).

Em 2006 F. J. Manjón *et al* (8) estudaram a dinâmica de rede do BaWO_4 sob altas pressões. As amostras foram obtidas do bulk *scheelita* crescidos pelo método Czochralski. Em baixas pressões se observa então a estrutura *scheelita* do BaWO_4 , (grupo espacial $I4_1/a$ ou C_{4h}^6 na notação de *Schoenflies*), com 4 moléculas por célula unitária .

Figura 3: Gráficos dos espectros Raman do BaWO₄ obtidos por F. J. Manjón *et al* mostrando a variação de pressão da ambiente (1atm) até 7,5GPa (8)

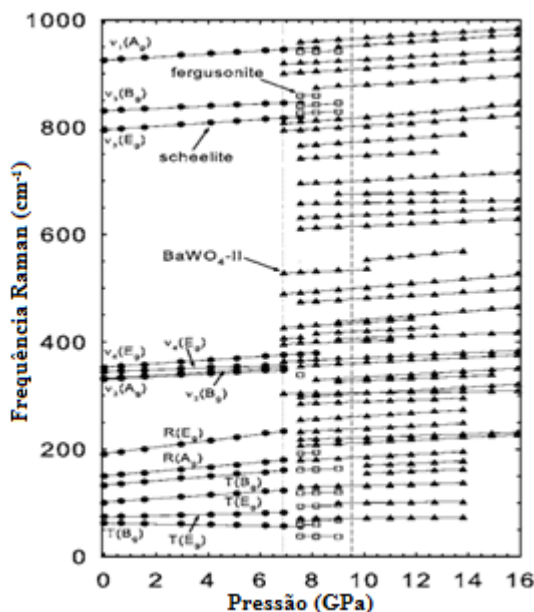


Fonte: F. J. Manjón *et al* (2006) (adaptado).

Na Figura 3 podemos observar os espectros Raman obtidos por F. J. Manjón *et al*, onde indica seus modos vibracionais e a variação de pressão de 1 atm a 7,5 GPa, as setas em 6,9 GPa indicam onde aparecem os novos picos, as interferências observadas abaixo de 150 cm⁻¹ são devidas ao N₂, a linha pontilhada indica a posição de uma linha do Ar²⁺ em 104 cm⁻¹ usado para a calibração do espectro Raman. As linhas abaixo do gráfico indicam as frequências calculadas por cálculos *ab initio*.

A Figura 4 mostra a dependência dos modos Raman com a pressão no intervalo de 1atm a 16,0 GPa. Observa-se que em 6,9 GPa ocorre uma transição de fase do BaWO₄ –I para a fase BaWO₄ – II , entre 6,9 GPa e 7,5GPa há uma coexistência de fases (*fergunosita* + *scheelita*). Para pressões entre 7,5 GPa e 9,0 GPa há a coexistência *fergunosita* + *scheelita* + BaWO₄ e por fim temos a fase BaWO₄ de 9,5 GPa a 16,0 GPa. Reduzindo a pressão a estrutura *scheelita* original volta em torno de 3,0 GPa, o que está de acordo com o trabalho de Vinod Panchal *et al* apresentado anteriormente.

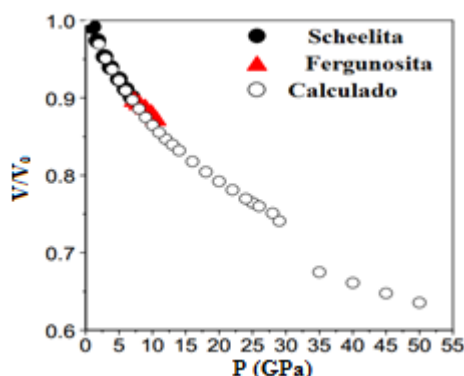
Figura 4: Dependência dos modos Raman com a pressão para a *scheelita* (círculos preenchidos), *fergunosita* (quadrados vazios) e BaWO_4 - II (triângulos preenchidos).



Fonte: Vinod Panchal *et al* (2004).(adaptado)

Em 2012 Prabhatarree *et al* (9) através de simulação computacional (utilizando o programa MOLDY) de dinâmica molecular do BaWO_4 obtiveram resultados que concordam com os resultados obtidos por F. J. Manjón *et al*, como pode ser visto na Figura 5. Em aproximadamente 7,1 GPa pode ser vista a transição do BaWO_4 da fase tetragonal *scheelita* para a fase *fergunosita* monoclinica. Após 45 GPa pode se observar uma amorfização.

Figura 5: Equação de estado do BaWO_4 , os círculos vazios representam os valores calculados por Prabhatarree *et al*, os outros resultados foram obtidos por F. J. Manjón *et al* (8).



Fonte: Prabhatarree *et al* (2012). (adaptado)

Ao contrário dos estudos de pressão para o BaWO_4 , estudos de temperatura ainda permanecem carentes.. O único trabalho disponível para temperatura até o

momento data de 1984, produzido por S. Desgreniers *et al* (10). O trabalho consiste em submeter amostras de *scheelita* de Cálcio (CaWO_4), Estrôncio (Sr WO_4) e Bário (Ba WO_4) a baixas temperaturas no intervalo de 10 a 300K. Tratando-se especificamente do BaWO_4 foram colhidos os valores de frequências e plotados no gráfico a seguir (Figura 6), onde pode ser observado três pontos interessantes: 1- A maioria das frequências aumenta quando ocorre a diminuição da temperatura, 2- Em geral, altas frequências ($> 300 \text{ cm}^{-1}$) correspondentes a vibrações internas, não são muito sensíveis a variação de temperatura, entretanto, os modos de baixas frequências, correspondentes aos modos externos são muito mais sensíveis a temperatura, 3- O modo menos energético (estiramento $\text{WO}_4(\text{Z}) - \text{WO}_4(\text{Z})$) é uma exceção a essas caracterizações pois não se comporta como modos externos. As modificações dos modos vibracionais em função da temperatura surgem necessariamente dos termos anarmônicos da expansão do potencial. A frequência como função da temperatura pode ser escrita como $\bar{\nu}(T,V)$, temos:

$$\frac{d\bar{\nu}}{dT} = \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial T} + \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial V}\right)_T \frac{\partial V}{\partial T}$$

Logo:

$$\frac{d\bar{\nu}}{dT} = \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial V}\right)_T \frac{\partial V}{\partial T}$$

Como: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$ e $\left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$, substituindo na equação anterior:

$$\frac{d\bar{\nu}}{dT} = \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial T}\right)_V + \alpha V \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \text{ temos ainda: } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\beta V}, \text{ que resulta em:}$$

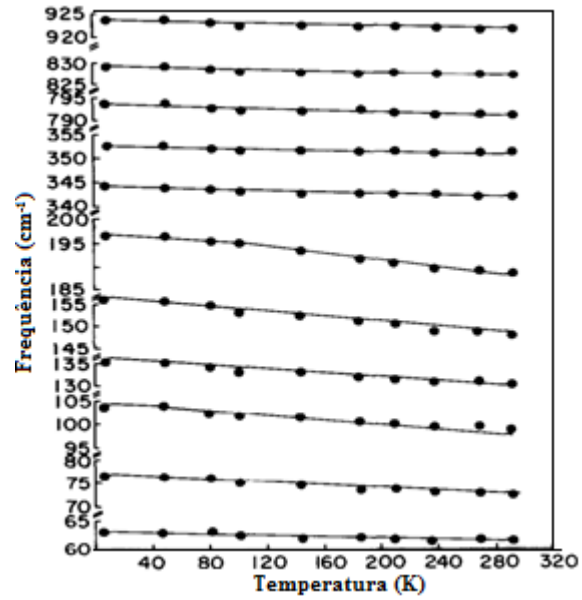
$$\frac{d\bar{\nu}}{dT} = \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial T}\right)_V - \alpha V \left(\frac{1}{\beta V}\right) \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial P}\right)_T, \text{ por fim obtemos:}$$

$$\frac{d\bar{\nu}}{dT} = \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial T}\right)_V - \frac{\alpha}{\beta} \left(\frac{\partial\bar{\nu}}{\partial P}\right)_T \quad (1)$$

Onde T é a temperatura, V é o volume, α é o coeficiente de expansão térmica e β é a compressibilidade isotérmica. Analisando as taxa de variação de $\bar{\nu}(T,V)$, S. Desgreniers *et al* concluíram que apesar de que haja uma relação entre variação de

temperatura e variação de pressão e de existir transição de fase para o BaWO_4 *scheelita* sob altas pressões (11), não há nenhuma nova estrutura para baixas temperaturas.

Figura 6: Dependência da temperatura dos modos Raman ativos para BaWO_4



Fonte: S. Desgreniers *et al*(1984) (adaptado)

3. ABORDAGEM TEÓRICA

3.1. Espectroscopia

Em geral, as técnicas de espectroscopia procuram analisar uma molécula através da absorção ou da emissão de fótons em uma energia (ou várias) característica. Essa energia pode estar associada a fenômenos diversos como transições eletrônicas (ultravioleta ou visível), transições vibracionais (infravermelho) ou rotacionais (micro-ondas). O espectro resultante é único para cada molécula sendo assim um meio eficiente de análise de materiais. Logo, para os diversos tipos de análises espectroscópicas como Infravermelho (IV), Raman e Ultravioleta (UV-vis) devemos contar com uma aparelhagem e metodologia própria (12).

Classicamente, para uma molécula com N átomos haverá 3N (uma para cada coordenada: x, y e z) graus de liberdade. Em espectroscopia, só nos interessa os movimentos vibracionais, para isso eliminamos os movimentos rotacionais e translacionais obtendo então 3N-6 (ou 3N-5 para moléculas lineares) modos vibracionais fundamentais.

3.1.1. Espectroscopia no infravermelho (IV)

Na abordagem clássica, a absorção (ou emissão) de radiação por um sistema é devida a variação periódica de seu momento de dipolo, sendo a frequência absorvida (ou emitida) idêntica à oscilação do dipolo. Assim, se o momento de dipolo μ (ou uma de suas três componentes) oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorverá esta radiação. Tomando como exemplo a molécula diatômica e expandir em torno de uma coordenada interna (que nesse caso é também a coordenada normal) q:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (2)$$

Para cada uma das componentes μ_x , μ_y e μ_z . μ_0 é o vetor momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio. Desprezando os termos

de ordem superior, para haver absorção no infravermelho devemos ter $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \neq 0$ para pelo menos uma das componentes (12).

Na abordagem da mecânica quântica, a transição entre dois estados, caracterizado pelas funções de onda ψ_m e ψ_n , é descrita pelo momento de transição de dipolo:

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau \quad (3)$$

Teremos novamente uma análise para cada componente $(\mu_x)_{mn}$, $(\mu_y)_{mn}$ e $(\mu_z)_{mn}$. Os valores das integrais determinam a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição $|\mu_{mn}|^2$. Para a transição ser possível, é necessário que pelo menos uma das integrais seja diferente de zero. Substituindo a expressão de μ (equação (2)) na expressão de μ_{mn} (equação (3)) temos:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \cdot \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (4)$$

A primeira integral é zero, pois as funções de onda são ortogonais e nas transições temos $n \neq m$, para o segundo termo ser diferente de zero temos as condições:

$$1- \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \neq 0, \text{ ou seja, deve haver variação do momento de}$$

dipolo com a pequena variação em torno da posição de equilíbrio.

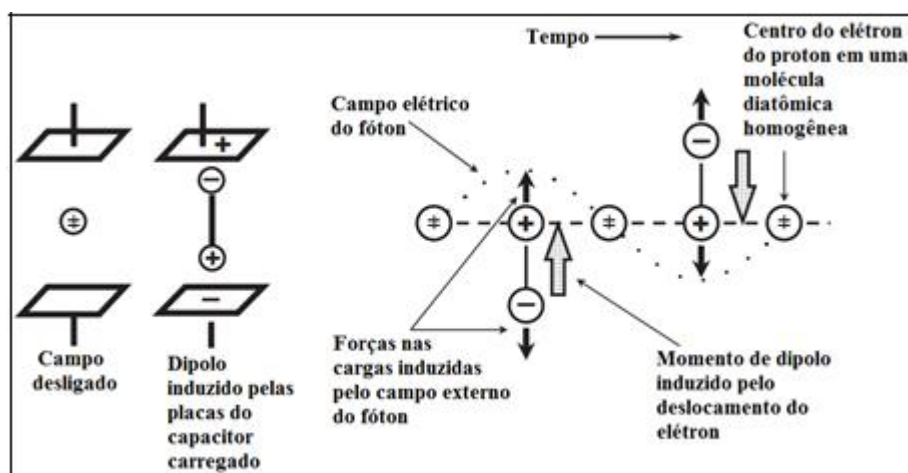
2- $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$, para a condição ser satisfeita o integrando deve ser diferente de zero, ou seja, $\psi_m q \psi_n$ deve ser uma função par. Como q é ímpar, o produto $\psi_m \psi_n$ deve ser ímpar.

3.1.2. Espectroscopia Raman

O fenômeno de espalhamento da luz pode ser descrito classicamente em termos da radiação eletromagnética (EM) produzida pela oscilação dos dipolos induzidos na molécula pelo campo EM incidente. Os fótons da luz espalhada são principalmente o Rayleigh dominante e apenas uma pequena parte de espalhamento é de fato, o efeito Raman. O momento de dipolo induzido ocorre como resultado da polarizabilidade

molecular α , onde a polarizabilidade é a deformação da nuvem eletrônica sobre a molécula por um campo elétrico externo. A Figura 7 mostra o comportamento de uma molécula diatômica não polar colocada em um campo elétrico oscilante. O campo elétrico estático é representado pelas placas do capacitor carregado. A placa carregada negativamente atrai o núcleo, enquanto a placa carregada positivamente atrai o elétron menos fortemente ligado, resultando em um momento de dipolo induzido (13).

Figura 7: Momento de dipolo induzido de uma molécula homonuclear diatômica originado da oscilação do campo elétrico da radiação incidente. O campo relativo ao centro do próton desloca o centro do elétron. As placas carregadas do capacitor, que induz um momento de dipolo na nuvem eletrônica polarizável, pode representar o campo elétrico (adaptado) (13).



Fonte: Peter Larkin (2011) (adaptado)

No efeito Raman devemos considerar a variação do momento de dipolo induzido, o que difere da técnica de infravermelho, por exemplo, onde se leva em consideração o momento de dipolo intrínseco. O momento de dipolo induzido pode ser escrito como $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}$, onde α é a polarizabilidade da molécula e \mathbf{E} o vetor do campo elétrico da radiação incidente. A polarizabilidade pode ser desenvolvida em um série de Taylor (equação(5)) em função da coordenada normal q .

$$f(x) = \sum_n \frac{1}{n!} \frac{d^n f(x)}{dx^n} (x - x_0)^n \quad (5)$$

O que implica em:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \dots \quad (6)$$

Os termos de ordem mais alta podem ser desprezados devido à pequena variação da coordenada q . Agora podemos descrever a coordenada q (equação (7)) e o campo \mathbf{E} (equação (15)) como:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (7)$$

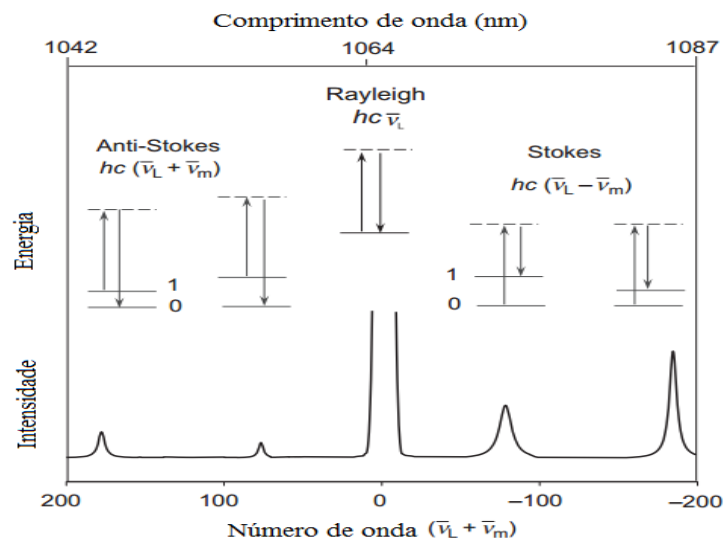
$$E = E_o \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (8)$$

onde ν_v e ν_0 são as frequências vibracionais e da radiação incidente, substituindo as equações (6), (7) e (8) na equação (5), temos:

$$P = \alpha_0 E_o \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 E_o \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (9)$$

O termo que contém apenas ν_0 corresponde ao espalhamento Rayleigh (elástico) o termo com $\nu_0 + \nu_v$ é o espalhamento anti-Stokes e o termo $\nu_0 - \nu_v$ é o espalhamento Stokes (Figura 8). Então, para que seja observado o efeito Raman, que está associado ao espalhamento inelástico, devemos ter: $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \neq 0$, ou seja, variação da polarizabilidade.

Figura 8: Esquema ilustrativo dos possíveis espalhamentos (anti-Stokes, Rayleigh e Stokes). A frequência do laser de excitação (ν_L) está representada pelas setas que apontam para cima e são maiores que a energia de vibração. A frequência do fóton espalhado (setas para baixo) é igual a do laser para o espalhamento Rayleigh. As linhas pontilhadas representam os estados “virtuais”.



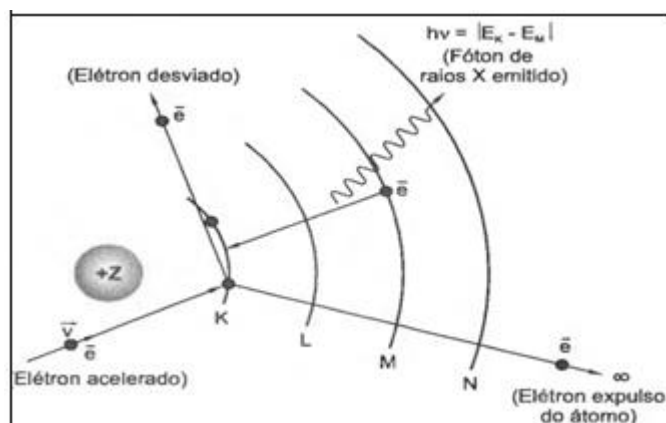
Fonte: Peter Larkin (2011) (adaptado)

3.2. Difração de raios x

Os raios-X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Rontgen em 1895 a partir de experimentos com tubos catódicos que consistiam em um tubo de vidro ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos, gerando uma corrente elétrica dentro do tubo, recebeu esse nome devido a sua natureza desconhecida naquela época. M.V. Laue e P.P. Ewald foram um dos primeiros a estudar a difração de raios X em meados de 1912 ao perceberem que o espaçamento dos osciladores de Ewald do seu modelo cristalino era da mesma ordem do comprimento de onda dos raios X. Logo, estes poderiam ser difratados por um cristal e ainda em 1912, Laue desenvolveu a teoria de difração dos raios X (14).

Para produzirmos a emissão de raios X devemos incidir sobre um alvo (metal) uma partícula com alta energia cinética. Com esse artifício podemos “arrancar” elétrons dos átomos do alvo, fazendo com que apareçam “vagas” nas camadas eletrônicas mais baixas. Quando um elétron decai para uma dessas camadas desocupadas ele emite radiação, que será raios X se a transição for da ordem de grandeza típica dessa radiação (de 10^{-5} \AA a 100 \AA). (15). A figura abaixo ilustra o processo (Figura 9)

Figura 9: Ao ser bombardeado por partículas com alta energia o elétron das camadas internas do átomo pode ser "arrancado". Em consequência disso, outro elétron em um nível mais elevado de energia pode ocupar a vacância deixada, emitindo radiação (raios X) no processo (adaptado) (15).



Fonte: José de Anchieta (2012) (adaptado)

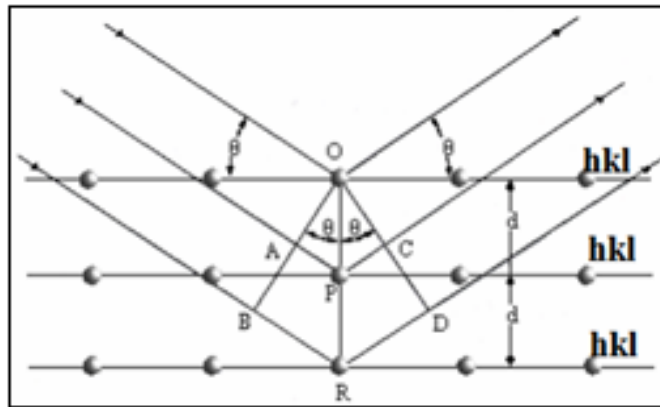
3.2.1. Lei de Bragg

Em 1914, Max Von Laue realizou um experimento que provaria a sua teoria da natureza ondulatória dos raios X: em uma chapa fotográfica obteve um padrão de difração dos raios X após atravessar um cristal, esse padrão de difração é regido segundo a lei de Bragg (equação (10)) Uma ilustração dos planos cristalinos pode ser vista na Figura 10.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (10)$$

Na equação (10) λ é o comprimento de onda incidente no plano, d_{hkl} (os índices h, k e l representam o conjunto de planos todos paralelos e com distância interplanar definida e representada por d_{hkl}) é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência da onda.

Figura 10: Ilustração da lei de Bragg onde podem ser vistos os feixes de raios X sendo refratados nos planos cristalinos (adaptado) (16)



Fonte: Daniele Gonçalves (2008) (adaptado)

4. RESULTADOS

4.1. Síntese

Os tungstatos de bário puro e dopados com érbio foram obtidos através do método de coprecipitação seguindo o roteiro proposto por Ricardo (2015) (17). Para o tungstato puro ($BaWO_4$) foram feitas soluções precursoras em béqueres diferentes. Em um deles (solução 1) foram dissolvidas 5×10^{-3} mol de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ em 50 ml de água deionizada e em outro Becker (solução 2) foram adicionados 5×10^{-3} mol de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ em 50 ml de água deionizada. Os dois béqueres foram mantidos em agitação em um intervalo de 5 a 10 min. Em seguida (as soluções já homogêneas) a solução 2 foi lentamente adicionada na solução 1, ocorrendo a formação de um precipitado branco instantaneamente. O precipitado foi lavado continuamente com água deionizada e acetona para remoção de excessos de íons e Na^+ e Cl^- . O processo pode ser resumido através das equações abaixo e na Figura 11:

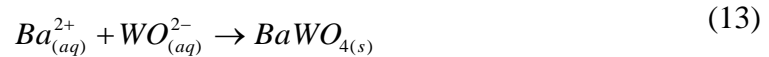
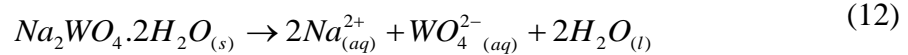
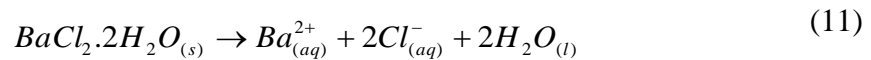
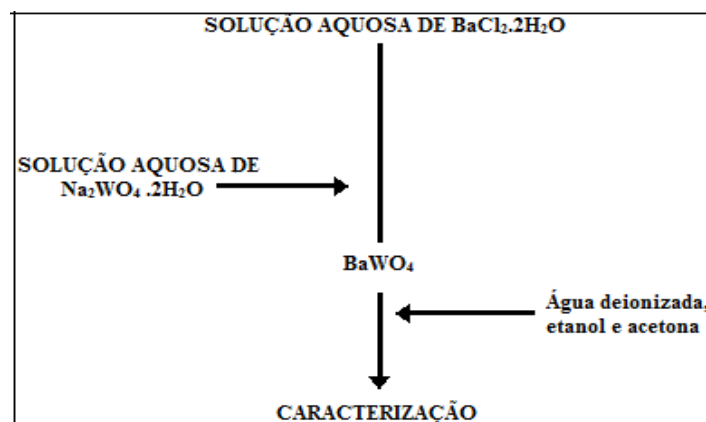
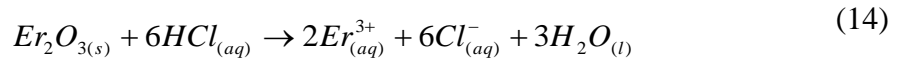


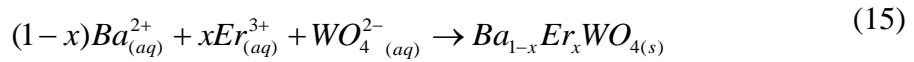
Figura 11: Ilustração da rota de síntese do $BaWO_4$



Um processo análogo foi desenvolvido para a obtenção dos compostos $Er_xBa_{1-x}WO_4$: Três béqueres foram preparados com as soluções precursoras, um com 5×10^{-3} mol de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ Na_2 (solução 1) foi colocados em 40 ml de água deionizada e posto em agitação, em um segundo bequer (solução 2) foi dissolvido 5×10^{-2} mol de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ em 50 ml de água deionizada. Por ultimo, em um terceiro bequer (solução 3) $2,5 \times 10^{-5}$ mol de Er_2O_3 para obter a amostra com concentração de 1% e 5×10^{-5} mol de Er_2O_3 para a obtenção das amostras com concentração de 2%. Os óxidos de terras raras (Lantanídeos) não são solúveis em água, então é necessário adicionar algumas gotas de HCl na solução 3, o processo ocorre como pode ser observado na equação de balanceamento abaixo:



Então, após obter as três soluções, adicionou-se a solução 3 na solução 1 obtendo-se 50 ml de mistura e deixada em agitação por aproximadamente 5 min. Após esse tempo a solução 2 foi adicionada lentamente a essa mistura, formando precipitados de cor branca. A equação (15) resume o processo:



Semelhante ao caso anterior, o material precipitado foi lavado continuamente inicialmente com água deionizada seguido de etanol e por ultimo foi lavado com acetona e centrifugado a fim de remover os íons de Na^+ e Cl^- e tornar o ph neutro. O processo de secagem do material foi feito á temperatura ambiente no intervalo de 24h à 72h.

4.2. Caracterização

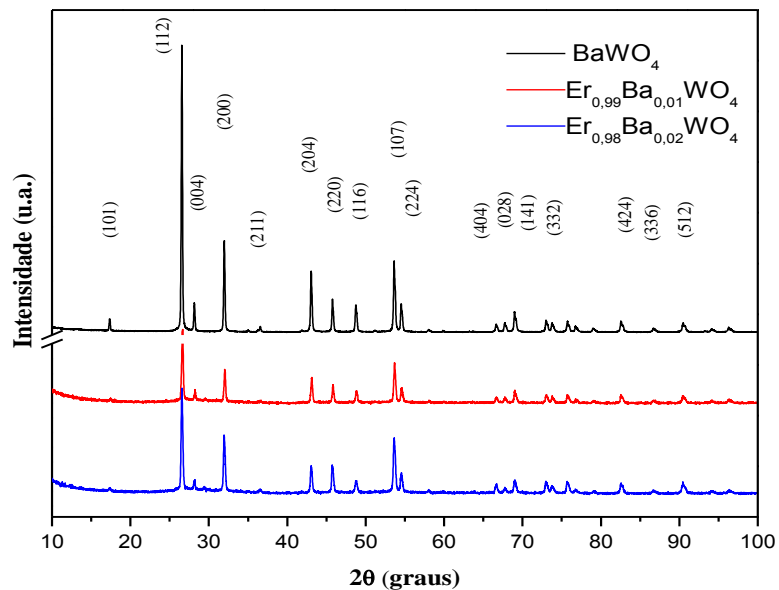
Após sintetizar um material se faz necessário submetê-lo a um processo de caracterização, ou seja, a amostra deve passar por uma análise com aparelhos apropriados a fim de identificar ou confirmar a composição bem como a organização estrutural do material obtido. Hoje existe uma grande variedade de técnicas e aparelhos destinados a caracterização de materiais. Entre eles os mais utilizados são a difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, UV-vis

fotoluminescência entre outros. A seguir será apresentada a caracterização do material para o DRX, Raman e infravermelho (IV).

4.2.1. Difração de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X no Laboratório de raios X da Universidade Federal do Ceará (UFC) utilizando o difratometro para amostras policristalinas modelo Xpert Pro MPD-PANalytical. Os ensaios foram feitos no intervalo angular de 10° a 100° e passo de varredura de $0,013^\circ \text{ min}^{-1}$, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$), utilizando-se filtro de níquel e monocromador. O difratograma confirma a formação da estrutura tetragonal do tipo *scheelita*, de grupo espacial $I4_1/a$, de acordo com JCPDS nº 43-0646. Pode ser observado da Figura 12 que houve uma redução da cristalinidade devido à redução dos picos no processo de dopagem.

Figura 12: Difratograma das amostras de tungstato de bário puro e dopados com 1 e 2%.

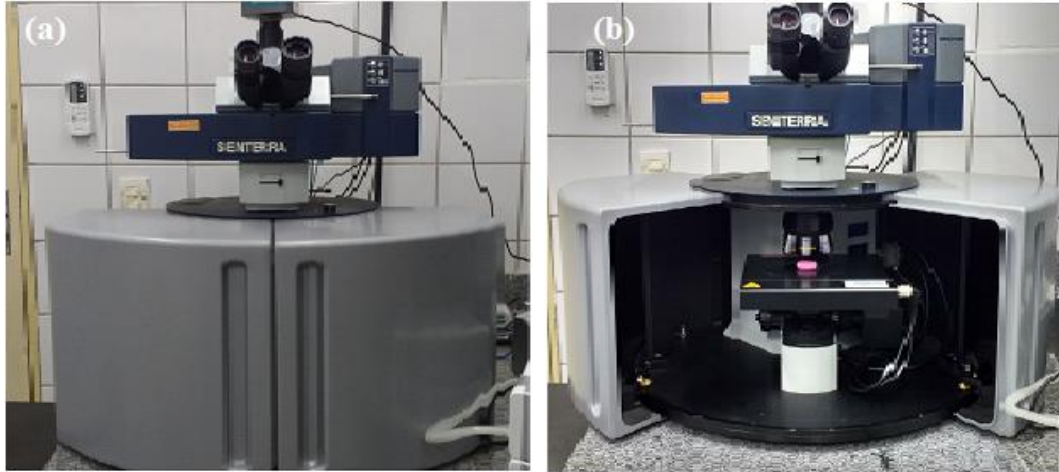


4.2.2. Espectroscopia Raman

As análises de espectro Raman foram realizadas no Laboratório de Física dos Materiais (UFPI) utilizando o aparelho SENTERRA (Bruker). Para todas as amostras de $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$ foi utilizado os seguintes parâmetros: Laser de 785nm com potência de

25mW, abertura de 25 x 1000um, resolução de $\sim 3 - 5\text{cm}^{-1}$ e região de captação dos espectros (*range*) de 85cm^{-1} a 1530cm^{-1} .

Figura 13: Aparelho de espectroscopia Raman SENTERRA (Bruker). Em (a) aberto e em (b) fechado.



Os tungstatos do tipo *scheelita* possuem 26 modos vibracionais que podem ser obtidos através da teoria de grupos (1; 10). São eles:

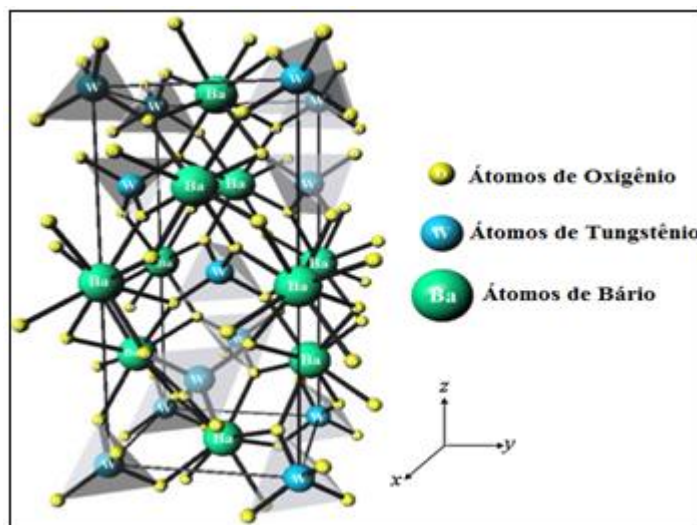
$$\Gamma_{(Raman+inf\text{ra}vermelho)} = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (16)$$

Como pode ser observado na equação (16) estão incluídos todos os modos vibracionais, incluindo os ativos no infravermelho. Os modos ativos no Raman são: A_g , B_g e E_g . Então, separando apenas os modos ativos no Raman obtemos um total de 13 modos:

$$\Gamma_{(Raman)} = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad (17)$$

Esses modos podem ainda ser classificados em modos externos e internos (a determinação detalhada dos modos pode ser vista no apêndice deste trabalho). Modos externos são associados às vibrações dos *clusters* (conjunto de átomos ligados que possuem tamanho intermediário entre uma molécula e um *bulk* sólido) de bário [BaO_8], os modos internos estão associados as vibrações nos *clusters* dos formadores de rede, [WO_4]. Os *clusters* de [BaO_8] e [WO_4] podem ser observados em sua célula unitária (Figura 14).

Figura 14: Célula unitária do BaWO_4 tetragonal (scheelita), onde podem ser observado os cluters $[\text{BaO}_8]$ e $[\text{WO}_4]$ (adaptado) (18)



Fonte: L.S Cavalcante (2009) (adaptado)

Observa-se na Figura 15 os espectros das amostras de $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$ para $x=0,0$ (gráfico em preto) e para $x = 0,01$ (gráfico em vermelho) e para $x = 0,02$ (gráfico em azul). Podemos identificar 10 modos vibracionais, o que difere da teoria de grupos apresentada anteriormente. Porém, essa discrepância pode ser justificada para dois modos ausentes ($1B_g$ e $1E_g$) pois esses modos estão em uma região fora do intervalo de análise do aparelho (85cm^{-1} a 3500cm^{-1}). O terceiro modo ausente (B_g) não pode ser visto por estar sobreposto ao pico em torno de 354cm^{-1} (3).

Na Figura 15 podem-se observar modos intensos e definidos, que estão relacionados ao ordenamento de curto alcance, com uma forte interação entre os *clusters* associadas ao estiramento simétrico ($\leftarrow O \leftarrow W \rightarrow O \rightarrow$) (17). A Tabela 1 mostra todos os modos vibracionais obtidos para as amostras de $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$. Observa-se que há um deslocamento de picos das amostras dopadas em relação ao puro que podem ser atribuídos aos fatores: tamanho médio dos cristais, distorções nas ligações (O-W-O)/(O-Ba-O), forças de interação entre os *clusters* $[\text{WO}_4]$ - $[\text{BaO}_8]$ - $[\text{WO}_4]$ ou diferentes graus de desordem na rede a curto alcance.

Figura 15: Gráficos dos espectros Raman a temperatura ambiente para as amostras de $\text{Er}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$, para $x = 0,0; 0,01$ e $0,02$ destacando em cada pico o seu respectivo modo vibracional.

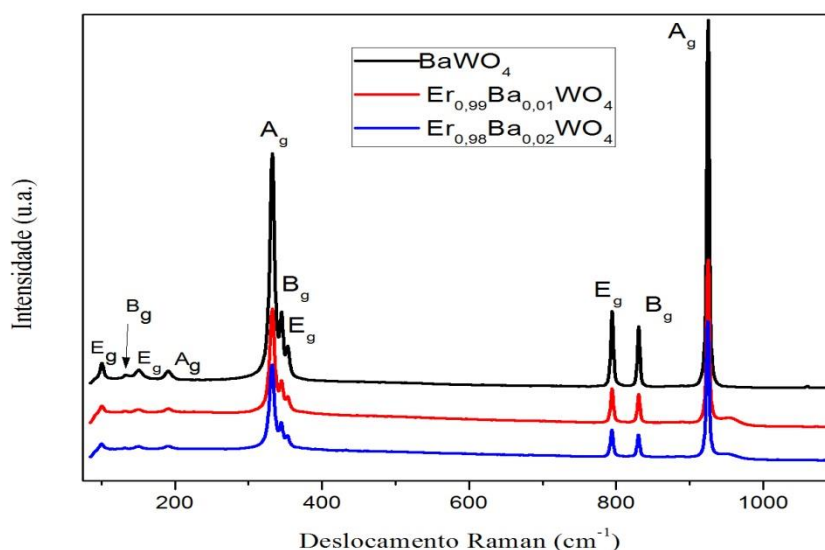


Tabela 1: Modos vibracionais das amostras de $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$, com $x = 0,0; 0,01$ e $0,02$ onde podemos identificar um deslocamento dos picos (redução) para as amostras dopadas em relação à amostra pura. Os modos vibracionais dos espectros Raman foram ajustados utilizando o *software* PeakFit V.4 (Windows).

Nº Pico	Tipo	BaWO_4	$\text{Er}_{0,99}\text{Ba}_{0,01}\text{WO}_4$	$\text{Er}_{0,98}\text{Ba}_{0,02}\text{WO}_4$
1	E_g	100,937	100,493	100,102
2	B_g	133,433	132,109	131,951
3	A_g	150,841	150,197	149,946
4	E_g	191,499	191,055	190,534
5	A_g	332,19	332,178	331,774
6	B_g	345,048	345,01	344,714
7	E_g	353,39	353,423	353,073
8	E_g	794,529	794,46	794,129
9	B_g	830,698	830,715	830,328
10	A_g	925,021	925,011	924,688
11			953,2	953,2

Na Tabela 2 temos os modos de estiramento assimétrico e simétrico da ligação O – W – O do BaWO_4 possuem maior energia, enquanto de torção e W – O e Ba – O são de menor energia. (19)

Tabela 2 : Descrição dos modos ativos Raman para o BaWO₄ (19)

Ligação	Modo Ativo (cm ⁻¹)
Modos livres de vibração para o WO ₄	100,937 (E _g)
Modo translacional de rede	133,433(B _g)
Ba – O	150,841(E _g): Modo de torção
	191,499(A _g): Modo de torção
O –W – O	332,19(A _g): Modo de torção simétrico
	345,048(B _g): Modo de torção assimétrico
	353,39(E _g): Modo de torção assimétrico
	794,529(E _g): Estiramento assimétrico
	830,698(B _g): Estiramento assimétrico
	925,021(A _g): Estiramento simétrico

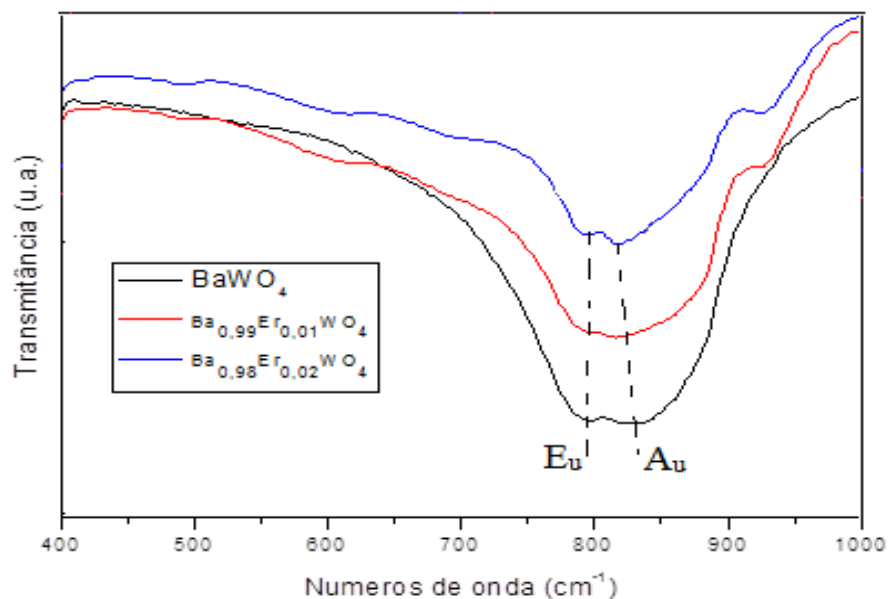
4.2.3. Espectroscopia no infravermelho

Como já calculado anteriormente, podemos retirar os modos ativos no Raman restando assim apenas os modos vibracionais ativos no infravermelho, que são:

$$\Gamma_{(\text{inf ravermelho})} = 4A_u + 4E_u \quad (18)$$

Ao observar o espectro infravermelho obtido para as amostras (Er_xBa_{1-x}WO₄) vemos apenas 2 bandas, 1A_u e 1E_u, atribuídos aos modos internos assimétricos ($\rightarrow O \rightarrow W \rightarrow O$) dos *clusters* de [WO₄]. Os outros modos são associados aos modos de estiramento simétrico dos *clusters* do formador de rede, bem como os modos de deformação e estão em regiões menores que 400 cm⁻¹, ou seja, fora do alcance de medição (400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹).

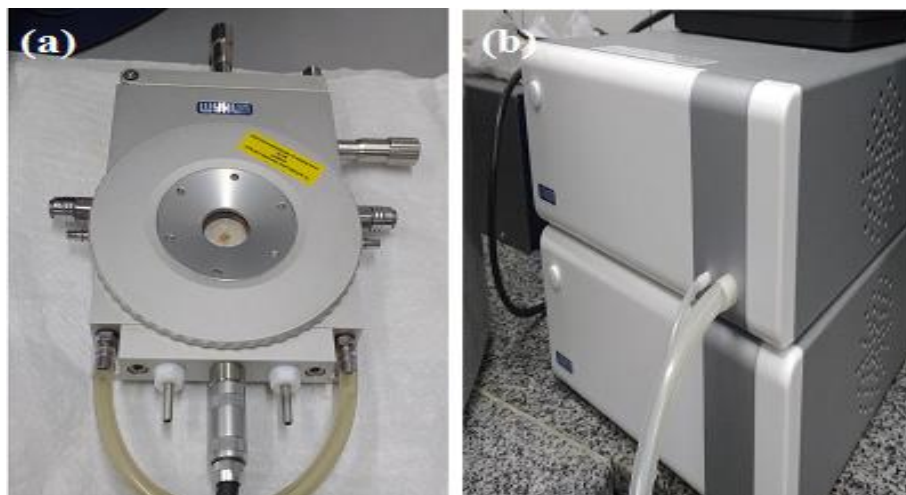
Figura 16: Espectro infravermelho das amostras de $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$ para $x = 0$ (espectro em preto), $x = 0,01$ (espectro em vermelho) e $x = 0,02$ (espectro em azul)



4.2.4. Espectroscopia Raman com temperatura

Os espectros Raman do $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$ puros e dopados foram medidos no intervalo 123-818 K, com o auxílio da célula de temperatura e do controlador de temperatura Linkam (Linkam SYS 32) como pode ser visto na Figura 17. À temperatura ambiente, todos apresentam os modos de vibração característicos da estrutura como visto na Figura 15. Para facilitar as discussões e compreensão das modificações ocorridas com a variação da temperatura o intervalo de 100-818 K foi dividido em dois. O primeiro de 123-293 K que será chamado de baixas temperaturas, e o segundo de 293-818 K, identificado como altas temperaturas.

Figura 17: Aparelho (Linkam) utilizado na obtenção dos espectros Raman com altas e baixas temperatura. Em (a) temos a célula de temperatura e em (b) o controlador de temperatura.



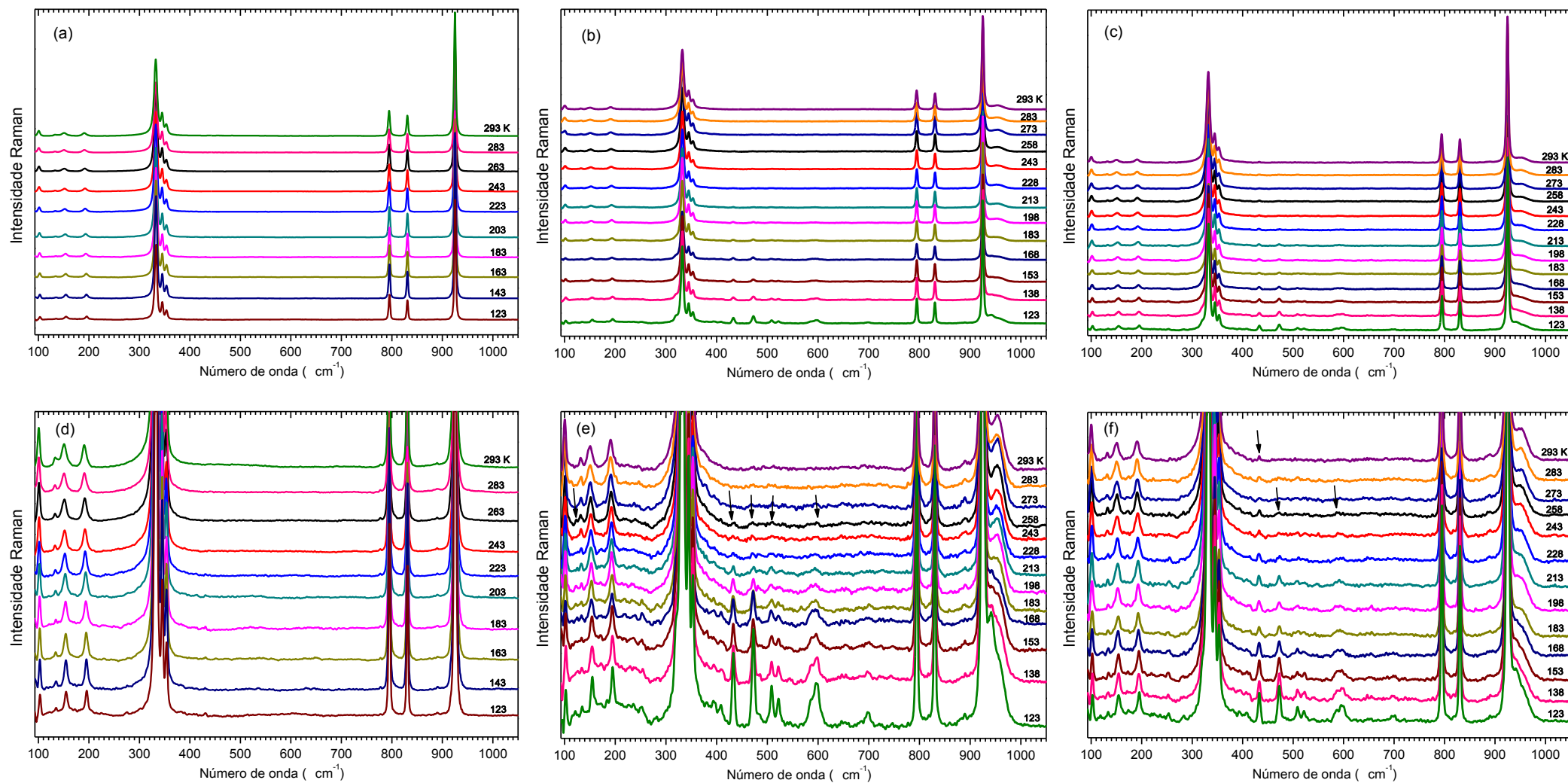
4.2.4.1. Espectroscopia Raman em Baixas temperaturas

A Figura 18 apresenta a evolução dos espectros Raman do $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$ puros e dopados no intervalo de frequência entre 90 e 1050 cm^{-1} para temperaturas de 293 a 123 K. sendo em ((a) e (d)) o puro ((b) e (e)) e ((c) e (f)) os dopados com 1 e 2% respectivamente. Os espectros da Figura 18 (d - f) são ampliações dos espectros da Figura 18 (a - c) para uma melhor observação e avaliação dos modos. Ao baixarmos a temperatura, os espectros Raman permanecem qualitativamente os mesmos no intervalo de temperatura de 123-293 K para o material puro, Figura 18 (a) e (d), como descrito por Desgreniers *et al* (11), que concluiu que apesar de que haja uma relação íntima entre variação de temperatura e variação de pressão e que existe transição de fase para o BaWO_4 *scheelita* sob altas pressões, não há nenhuma nova estrutura para baixas temperaturas neste material.

Quando observamos os espectros dos materiais dopados, principalmente os da Figura 18 (e e f), constatamos aparecimentos de modos na temperatura aproximada de 258 K, sendo os principais em 432, 472, 508, 523 e 596 cm^{-1} . Quando observamos os espectros Raman obtidos por F. J. Manjón *et al*, na Figura 3, onde indica com setas em 6,9 GPa o aparecem de novos picos, sendo estes com mesma frequência aqui observadas. Neste trabalho de F. J. Manjón *et al*. os resultados mostraram uma transição de fase para este material, saindo da fase tetragonal *scheelita* para a fase *fergunosita* monoclínica. Além disso, outro pico característico dessa fase aparece 940 cm^{-1} para mais baixas temperaturas. Acredita-se que esse pico só pode ser observado em valores menores de temperatura por esta sobreposto por picos já existentes.

Assim, para os resultados em baixa temperatura podemos afirmar que o tungstato de bário quando dopados com érbio sofre possivelmente uma transição de fase em 258 K.

Figura 18: Gráficos dos espectros Raman em baixas temperaturas no intervalo de 100-300 K para as amostras de $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$, para $x = 0,0$ em (a); 0,01 em (b) e 0,02 em (c).



4.2.4.2. Espectroscopia Raman em altas temperaturas

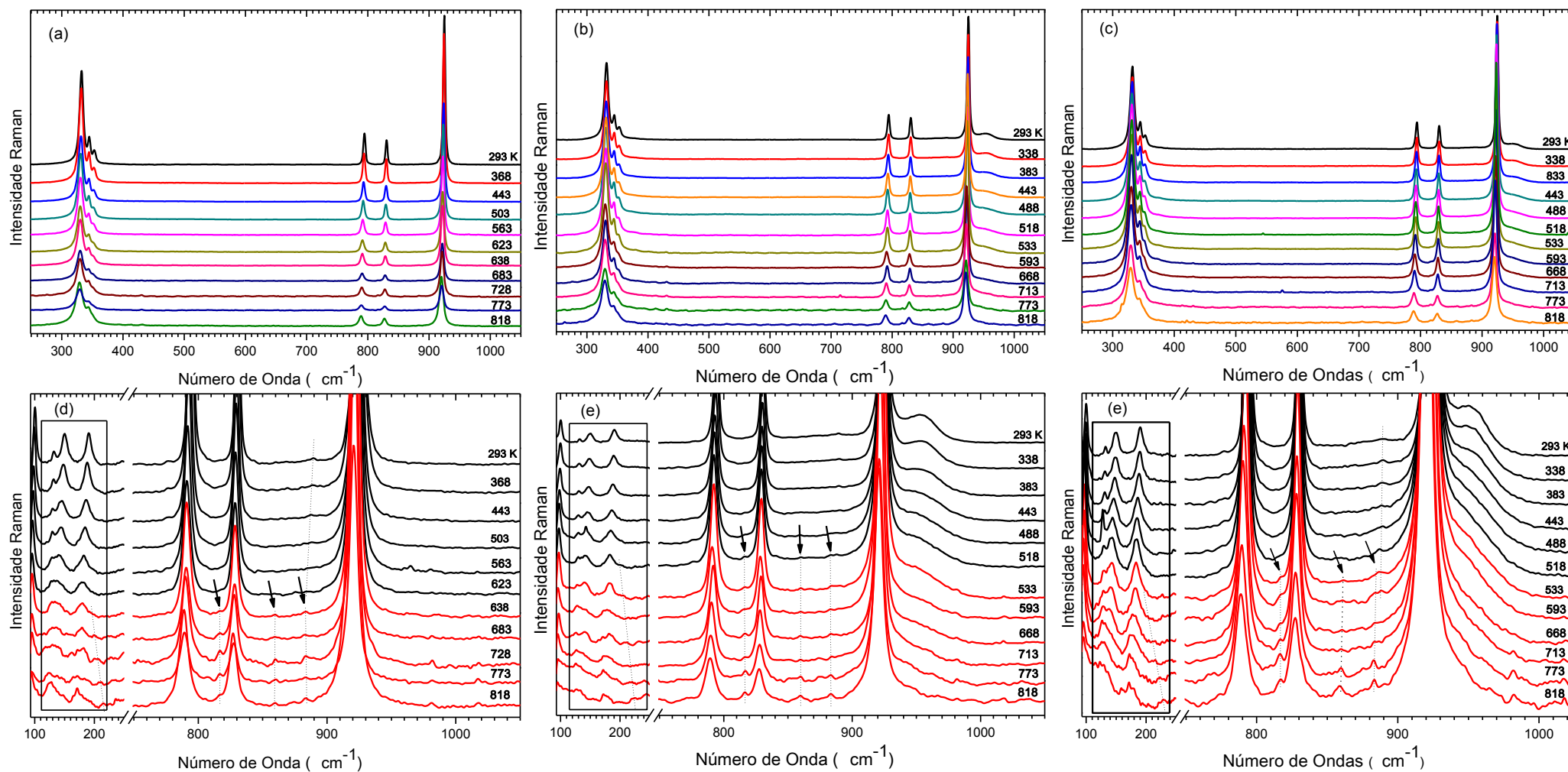
Muitos materiais apresentam instabilidade estrutural em altas temperaturas e esta instabilidade leva materiais à outra fase. Parte disso se deve ao fato de que as estruturas cristalinas são construídas pelo empacotamento das moléculas. Em particular, os molibdatos e tungstatos possuem tetraedros de MoO_4 ou WO_4 na sua estrutura e que são sensíveis a temperatura, que provoca rotações e deformações nestes. Nos molibdatos e tungstatos, transições de fase podem ser observadas com relativa clareza. Assim, para citar apenas um exemplo destes materiais, um estudo no Molibdato e tungstato de sódio indicou a ocorrência de uma transição de fase entre 823 e 833 K para o tungstato de sódio, enquanto o molibdato de sódio apresenta quatro fases distintas (em 763, 783, 823 e 943) (20).

Nessa seção discutiremos resultados de medidas de espalhamento Raman do $\text{Er}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$ puros e dopados submetidos à altas temperaturas. Tais resultados são apresentados na Figura 19.

Ao aumentar a temperatura, os espectros Raman permanecem qualitativamente os mesmos no intervalo de temperatura de 293-818 K, Figura 19 (a-c), que se trata dos espectros Raman para o material puro em (a) e dopados com 1 e 2% em (b e c) respectivamente. O que observamos foi apenas a diminuição de intensidade do pico em 353 cm^{-1} para o material puro, enquanto para os dopados os picos 353 e 953 cm^{-1} . A Figura 19 (d-f), que é uma ampliação dos espectros para o material puro em (a) e dopados com 1 e 2% em (b e c) respectivamente, para uma melhor análise dos resultados, bem como, apresenta os modos da rede cristalina destes materiais.

Quando analisamos a Figura 19 (d-f), temos o aparecimento de quatro picos em $200, 816, 860$ e 883 cm^{-1} para ambos os materiais, além da inversão de intensidade dos picos, 133 e 150 cm^{-1} , na região da rede. O que diferencia o material puro dos demais, é a temperatura em que ocorre as modificações. Para o material puro ocorre entre 623-638 K, e para os dopados entre 518-533 K, mostrando que a dopagem diminuiu o efeito causado pela temperatura em $\sim 100 \text{ K}$.

Figura 19: Gráficos dos espectros Raman em altas temperaturas no intervalo de 100-300 K para as amostras de $\text{Er}_{1-x}\text{Ba}_x\text{WO}_4$, para $x = 0,0$ em (a); $0,01$ em (b) e $0,02$ em (c).



5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

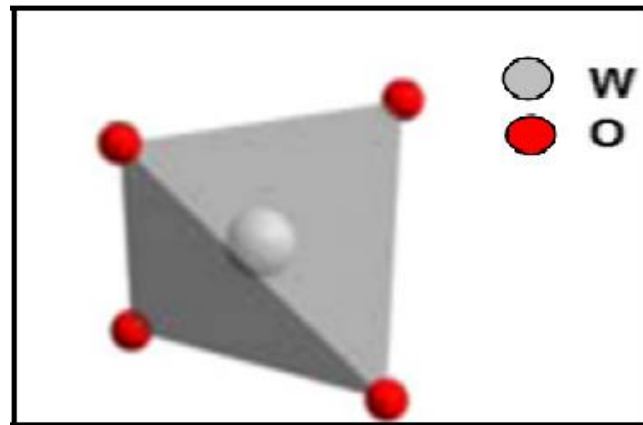
Nesta dissertação foram estudadas as propriedades vibracionais do tungstato de bário puro e dopados em diferentes temperaturas. Para caracterização da estrutura, foi realizado o experimento de difração de raios-X em condições ambiente de temperatura e pressão, onde a estrutura foi confirmada como tetragonal de grupo espacial $I4_1/a$. Nos experimentos por meio da espectroscopia Raman foram realizadas medidas para altas e baixas temperaturas. Nos experimentos para baixas temperaturas os espectros Raman apresentaram alterações, onde foi observado o aparecimento de novos picos para os materiais dopados em aproximadamente 258 K característicos da fase monoclinica. Tal observação nos leva a concluir que ocorreu uma transição de fase em baixas temperaturas para os tungstatos dopados. As medidas para altas temperaturas mostraram no intervalo de temperatura entre 293 e 818 K onde foram observados indícios de que a amostra sofreu transição de fase de segunda ordem de forma conformacional tanto para o material puro ($BaWO_4$) entre 623-638, quanto para os dopados $Er_{1-x}Ba_xWO_4$ com $x=1$ e 2% (entre 518-533 K). Em geral, o que observamos no estudo com temperatura no intervalo de 123 a 818 K, é que a presença do dopante na estrutura do tungstato de bário provoca uma transição de fase em baixa temperatura e uma segunda transição de segunda ordem em alta temperatura.

Como perspectivas, pretende-se investigar através de análise térmica e difração de raios-X com temperatura para confirmação das transições de fase. Em um segundo momento, a realização de experimento dos mesmos com pressão hidrostática.

**APÊNDICE: DETERMINAÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS RAMAN
ATIVOS PARA O BaWO₄**

Desenvolver a teoria de grupos de um material é um processo essencial para o conhecimento de suas possíveis simetrias no espaço e conseqüentemente fazer previsões sobre os possíveis modos vibracionais. A seguir apresenta-se a teoria de grupos para obtenção dos modos vibracionais Raman ativos do BaWO₄ seguindo os procedimentos do método de grupo de fatores desenvolvida por Bhagavantum e Venkatarayudu (21): Segundo S.P.S. Porto *et al*, estruturas do tipo AXO₄ podem ser analisadas em termos apenas de XO₄ (22), para o nosso caso temos X=W.

Figura A 1: Estrutura tetragonal do WO₄



Fonte: Marisa *et al* (2016) (23)

Os WO₄ formam estruturas tetragonais (Figura A 1) de grupo pontual T_d, a Tabela A 1 mostra os modos possíveis para esse grupo (tabela de caracteres) (24).

Tabela A 1: Tabela de Caracteres do grupo pontual T_d

T _d	E	6S ₄	3C ₂	8C ₃	6σ _d	
A ₁	1	1	1	1	1	
A ₂	1	-1	1	1	-1	
E	2	0	2	-1	0	
F ₁	3	1	-1	0	-1	R
F ₂	3	-1	-1	0	1	T
χ _t	3	-1	-1	0	1	

A última linha da tabela mostra a contribuição de cada átomo para o traço da matriz que representa a operação. Em seguida deve-se obter a quantidade de átomos invariante em cada operação para o BaWO₄ (ou WO₄), como por exemplo no caso da identidade (E) todos os 5

átomos são invariantes, a lista de todos os átomos invariantes (A_{inv}) pode ser vista na Tabela A 2 onde é mostrado novamente a contribuição de cada átomo (χ_t) e o traço redutível $\chi_r(k)$

Tabela A 2: Lista dos átomos invariantes e traço da representação redutível de cada espécie.

T_d	E	$6S_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6\sigma_d$
χ_t	3	-1	-1	0	1
A_{inv}	5	1	1	2	3
$\chi_r(k)$	15	-1	-1	0	3

Agora, para determinar os modos deve-se fazer uso da equação (19), onde n_j é o número de vezes que a representação irreduzível da espécie j aparece na representação redutível, $\chi_{irr}(K)$ é o traço da matriz irreduzível da espécie K e h é a ordem do grupo, logo representa o número de modos da espécie j . O termo g_K é o número de elementos por classe (24).

$$n_j = \frac{1}{h} \sum_K g_K \chi_{irr}(K) \chi_r(K) \quad (19)$$

Utilizando a equação obtemos:

$$n_{A1} = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 3] = \frac{1}{24} (24) = 1$$

$$n_{A2} = \frac{1}{24} [1 \cdot 1 \cdot 15 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 3] = \frac{1}{24} \cdot 0 = 0$$

$$n_E = \frac{1}{24} [1 \cdot 2 \cdot 15 + 6 \cdot 0 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 8 \cdot (-1) \cdot 0 + 6 \cdot 0 \cdot 3] = \frac{1}{24} (24) = 1$$

$$n_{F1} = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 15 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot (-1) \cdot 3] = \frac{1}{24} (24) = 1$$

$$n_{F2} = \frac{1}{24} [1 \cdot 3 \cdot 15 + 6 \cdot (-1) \cdot (-1) + 3 \cdot (-1) \cdot (-1) + 8 \cdot 1 \cdot 0 + 6 \cdot 1 \cdot 3] = \frac{1}{24} (72) = 3$$

Logo, temos a representação reduzida: $\Gamma = A_1 + E + F_1 + 3F_2$.

Os modos F_1 e F_2 são os modos conhecidos usualmente na literatura como R (rotação) e T (translação), respectivamente. Para as *scheelitas* tetraédricas os modos A_1 , E e $2F_2$ são denominados como v_1 , v_2 , v_3 e v_4 , respectivamente, e são considerados como modos internos do AXO_4 (22).

Dentro da *scheelita* BaWO₄ o sitio W tem simetria S₄ ao invés de simetria completa da T_d tetraédrica do grupo WO₄. A redução da representação de T_d em relação a simetria S₄ do sitio WO₄ em BaWO₄ e a correlação para o grupo C_{4h} resulta nos 13 modos Raman a seguir (8):

$$\Gamma = \nu_1(A_g) + \nu_2(A_g) + \nu_2(B_g) + \nu_3(B_g) + \nu_3(E_g) + \nu_4(B_g) + \nu_4(E_g) + R(A_g) + R(E_g) + 2T(B_g) + 2T(E_g) \quad (20)$$

As frequências dos modos obedecem a relação Translacional < Rotacional < Modos internos

REFERÊNCIAS

1. **Sousa, R. B., et al., et al.** Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio. *Cerâmica*. 2015, Vol. 61, pp. 224-235.
2. **A. K. Ambast, A. K. Kunti, S. Som, and S. K. Sharma.** Near-white-emitting phosphors based on tungstate for phosphor-converted light-emitting diodes. *Applied Optics*. 2013, Vol. 52, pp. 8424-8431.
3. **L. S. Cavalcante, F. M. C. Batista, M. A. P. Almeida, A. C. Rabelo, I. C. Nogueira, N. C. Batista, J. A. Varela, M. R. M. C. Santos, E. Longo and M. Siu Li.** Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_{2x/3})\text{WO}_4$ crystals synthesized by the coprecipitation method. *RSC Advances*. 2012, Vol. 2, pp. 6438–6454.
4. **Ring, T. A.** *Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis*. (1 ed). California : Academic Press Inc (Chater I), 1996. pp. 8-9.
5. **Callister Jr., W. D.** *Ciência e engenharia dos materiais uma introdução*. Rio de Janeiro : LTC, 2008.
6. **Taketoshi Fujita, Shinobu Yamaoka and Osamu Fukunaga.** PRESSURE INDUCED PHASE TRANSFORMATION IN BaWO_4 . *Mat. Res. Bull.* . 1974, Vol. 9, pp. 141-146.
7. **Vinod Panchal, Nandini Garg, A.K. Chauhan, Sangeeta, and Surinder M. Sharma.** High pressure phase transitions in BaWO_4 . *Solid State Communications*. 2004, Vol. 130, pp. 203–208.
8. **F. J. Manjón, D. Errandonea, N. Garro, J. Pellicer-Porres, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, J. López-Solano, A. Mujica, and A. Muñoz.** Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure I. BaWO_4 . *Physical Review B*. 2006, Vol. 74, p. 144111.
9. **Prabhatasree Goel, R. Mittal and S. L. Chaplot.** High Pressure Phase Transitions in Barium Tungstate. *Journal of Physics: Conference Series*. 2012, Vol. 377.
10. **S. DESGRENIERS, S. JANDL and C. CARLON.** Temperature Dependence of the Raman Active Phonons in CaWO_4 , SrWO_4 , and BaWO_4 . *J.phys.chem.solids*. 1984, pp. 1105-1109.
11. **A. Jayaraman, B. Batlogg, and L. G. Van Uitert.** High-pressure Raman study of alkaline-earth tungstates and a new pressure-induced phase transition in BaWO_4 . *Phys.Rev. B*. 1983, pp. 4774-4777.
12. **Sala, Oswaldo.** *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2. São Paulo-SP : UNESP, 2008.
13. **Larkin, Peter.** *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. San Diego-CA : Elsevier, 2011.
14. *A descoberta dos raios X: O primeiro comunicado de Rontgen.* **Martins, R.A.** 1998, Revista Brasileira de Ensino de Física, Vol. 20, pp. 373-391.

15. **Rodrigues, José de Anchieta.** *Raio X: difração e espectroscopia.* São Paulo : EdUFSCar, 2012. p. 51p.
16. **Gonçalves, Daniele.** Caracterização mineralógica por difração de raios X e o método Rietveld da fração argila de um latossolo vermelho distrófico em três manejos diferentes (dissertação de mestrado). Ponta Grossa, Programa de pós graduação em química aplicada-UEPG : s.n., 2008. p. 176p.
17. **Sousa, Ricardo Barbosa de.** SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE DE BaWO₄ PURO E DOPADO COM HÓLMIO(dissertação de mestrado). Teresina, Programa de pós graduação em ciências dos materiais, UFPI : s.n., 2015. p. 108p.
18. **L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, J.W.M. Espinosa, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo.** Photoluminescent behavior of BaWO₄powders processed in microwave-hydrothermal. *Journal of Alloys and Compounds.* 2009, Vol. 474, pp. 195–200.
19. **P.F.S. Pereira, A.P. de Moura, I.C. Nogueira, M.V.S. Lima, E. Longo, P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, E.J. Nassar and I.L.V. Rosa.** Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of SrWO₄:Eu phosphors prepared by a non-hydrolytic sol–gel process. *Journal of Alloys and Compounds.* 2012, Vol. 526, pp. 11-21.
20. **C. Luz Lima, G. D. Saraiva, P. T. C. Freire, M. Maczka, W. Paraguassu, F. F. de Sousa and J. Mendes Filho.** Temperature-induced phase transformations in Na₂WO₄ and Na₂MoO₄ crystals. *J. Raman Spectroscopy.* 2011, Vol. 42, pp. 799–802.
21. **Venkataramayudu, S. Bhagavantum and T.** Raman Effect In Relation To Crystal Structure. *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A.* 1939, Vol. 9, pp. 224-258.
22. **ScoTT, S. P. S. PoRTo AND J. F.** Raman Spectra of CaWO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and SrMoO₄. *PHYSICAL REVIEW.* 1967, Vol. 157, pp. 716-719.
23. **Marisa Carvalho Oliveira, Lourdes Gracia, Içamira Costa Nogueira, Maria Fernanda do Carmo Gurgel, Jose Manuel Rivas Mercury, Elson Longo, and Juan Andrés.** Synthesis and morphological transformation of BaWO₄ crystals: Experimental and theoretical insights. *Ceramics International.* 2016, Vol. 42, pp. 10913–10921.
24. **D. L. Rousseau, R. P. Bauman and S. P. S. Porto.** Normal Mode Determination in Crystals. *J. Raman espec.* 1981, Vol. 10, pp. 253-290.
25. **Ferreira, Jailson Machado.** FOTOLUMINESCÊNCIA DOS TUNGSTATOS Zn¹⁺-XCoXWO₄ (tese de doutorado). João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB : s.n., 2008. p. 137p.
26. **C. Bouzidi, M. Ferhi, H. Elhouichet, and M. Ferid.** Spectroscopic properties of rare-earth (Eu³⁺, Sm³⁺) doped BaWO₄ powders. *Journal of Luminescence.* 2015, Vol. 161, pp. 448–455.
27. **Helliomar P. Barbosa, Jiang Kai, Ivan G.N. Silva, Lucas C.V. Rodrigues, Maria C.F.C. Felintoc, Jorma Hölsä, Oscar L. Malta, Hermi F. Brito.** Luminescence investigation of R³⁺-

doped alkaline earth tungstates prepared by a soft chemistry method. *Journal of Luminescence*. 2016, Vol. 170, pp. 736–742.

28. **J. López-Solano, P. Rodríguez-Hernández, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, D. Errandonea, F. J. Manjón, J. Pellicer-Porres, N. Garro, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R. S. Kumar, O. Tschauer, and G. Aquilanti.** Crystal stability and pressure-induced phase transitions in scheelite AWO_4 ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb, Eu}$) binary oxides. I: A review of recent ab initio calculations, ADXRD, XANES, and Raman studies. *phys. stat. sol. (b)*. 2007, Vol. 244, pp. 325–330.