



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

Trabalho de Conclusão de Curso

Belém-Pará

2021



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

**ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE SOB ALTAS  
PRESSÕES PARA A PEROVSKITA  
 $[MH_y]Mn(H_2POO)_3$ , HIPOFOSFATO DE  
METIL-HIDRAZINA COM MANGANÊS, VIA  
ESPECTROSCOPIA RAMAN.**

Fábio Furtado Leite

*Orientador:* Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio

Belém-Pará

2021

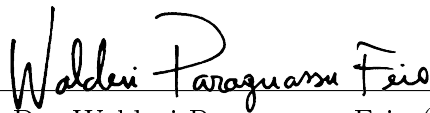
ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE FASE SOB ALTAS  
PRESSÕES PARA A PEROVSKITA  
 $[MH_y]Mn(H_2POO)_3$ , HIPOFOSFATO DE  
METIL-HIDRAZINA COM MANGANÊS, VIA  
ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Fábio Furtado Leite

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado para a obtenção do grau de Licenciado em Física da Faculdade de Física da Universidade Federal do Pará.

Orientador: Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio

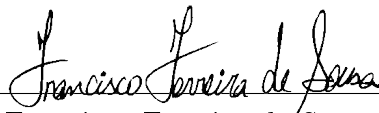
Banca Examinadora



---

Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio (Orientador)

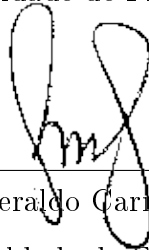
Faculdade de Física, UFPA



---

Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa (Membro Interno)

Faculdade de Física, UFPA



---

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Membro Interno)

Faculdade de Física, UFPA

Belém-Pará

2021

## RESUMO

Perovskitas híbridas exibindo uma arquitetura tridimensional (3D)  $ABX_3$ , onde A representa aminas protonadas ou cátion de metal alcalino, B corresponde a cátion divalente e X representa monoatômico (haleto) ou multiatômico ( $HCOO^-$ ,  $N_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $N(CN)_2^-$ , e  $H_2PO_2^-$ ) ânion, tem sido amplamente estudado nos últimos anos por suas propriedades optoeletrônicas, ópticas não lineares, dielétricas<sup>1</sup> e multiferroicas. As perovskitas com o grupo formiato, simples ou duplas, são as mais extensa e contém membros com propriedades ferroelétrico, multiferroico e fotoluminescentes<sup>2-4</sup>. Foi observado que o ligante de hipofosfito,  $H_2POO^-$ , possui propriedades funcionais e estruturais semelhantes ao ânion formiato, tornando-o promissor para a construção de novas perovskitas que exibem uma ordem magnética. os hipofosfitos frequentemente apresentam deslocamentos e localização fora do centro de cátions orgânicos, ou seja, o potencial de quebra de simetria é maior nos hipofosfitos do que nos formiatos. No capítulo 1 deste trabalho realizamos uma revisão bibliográfica a cerca da família de metais-orgânicos  $ABX_3$ . No capítulo 2 abordamos os fundamentos teóricos acerca da técnica de espectroscopia Raman. No capítulo 3 mostramos as características dos componentes que utilizamos na aquisição destes dados, como o espectrômetro T64000, além dos equipamentos para realização de experimentos sob altas pressões. No capítulo 4 iremos descrever as principais características estudos de espectroscopia Raman sob altas pressões para o material  $MHyMn(H_2POO)_3$  onde são observadas duas transições de fase estruturais no intervalo entre 1,0 atm e 7,9 GPa. Por fim, no capítulo 5 mostramos as principais conclusões do trabalho.

PALAVRAS-CHAVE: Metal-orgânico, Raman, Altas Pressões.

# STUDY OF HIGH PRESSURE PHASE TRANSITIONS FOR PEROVSKITA $[Mhy]Mn(H_2POO)_3$ , METHYLHYDRAZINE HYPOPHOSPHATE WITH MANGANESE VIA RAMAN SPECTROSCOPY.

Fábio Furtado Leite

*Orientador:* Prof. Dr. Waldeci Paraguassu Feio

*Abstract* Course Conclusion Paper presented to obtain the Bachelor's Degree in Physics at the Faculty of Physics of the Federal University of Pará.

Hybrid perovskites exhibiting a three-dimensional architecture (3D)  $ABX_3$ , where A represents protonated amines or alkali metal cation, B represents divalent cation and X represents monoatomic (halide) or multiatomic ( $HCOO^-$ ,  $N_3^-$ ,  $CN^-$ ,  $N(CN)_2^-$ , and  $H_2POO^-$ ) anion, has been widely studied in recent years for its optoelectronic, nonlinear optical, dielectric<sup>1</sup> and multiferroic properties. The perovskites with the formate group, single or double, are the most extensive and contain members with ferroelectric, multiferroic and photoluminescent properties<sup>2-4</sup>. It was observed that the hypophosphite ligand,  $H_2POO^-$ , has functional and structural properties similar to the formate anion, making it promising for the construction of new perovskites that exhibit a magnetic order. hypophosphites often have displacements and location outside the center of organic cations, that is, the potential for symmetry breaking is greater in hypophosphites than in formates. In chapter 1 of this work we carry out a bibliographical review about the family of organic metals  $ABX_3$ . In chapter 2 we approach the theoretical foundations about the Raman spectroscopy technique. In chapter 3 we show the characteristics of the components we use to acquire these data, such as the T64000 spectrometer, in addition to the equipment for carrying out experiments under high pressures. In chapter 4 we will describe the main characteristics of Raman spectroscopy studies under high pressures for the material  $MHyMn(H_2POO)_3$  where two structural phase transitions are observed in the interval between 1.0 atm and 7.9 GPa. Finally, in chapter 5 we show the main ones conclusions of the work.

KEYWORDS: Metal Organic Framework, Raman, High Pressures.

Belém-Pará

2021

---

Dedico este trabalho à minha família: Madalena Furtado, Vinicius Furtado, Adelson Rocha; ao meu tio Jeovan Leite que em muito me ajudou e as outras pessoas que, de alguma forma, contribuíram para este trabalho.

## AGRADECIMENTOS

A minha família que ao longo desta jornada sempre me deram apoio e forças para chegar até aqui. Minha mãe, Madalena, a pessoa que sempre está ao meu lado me auxiliando em tudo que preciso e me dando muito amor e carinho. Deixo aqui meu muito obrigado a minha namorada, Mayara Brito, e a seus pais, Maria Brito e Adriano Rocha por todo o apoio que recebo de vocês.

Ao professor Waldeci Paraguassu pelos ensinamentos que recebi, por ter ampliado meu horizonte de análises em espectroscopia Raman e de ferramentas no tratamento de dados. A banca examinadora, Professores Francisco Sousa e Sanclayton Moreira, pelo tempo disponibilizado para a leitura deste trabalho, assim como pelos conselhos e sugestões que, com certeza, irão somar ainda mais em meu aprendizado e melhora deste trabalho.

Ao professor Dr. Mirosław Maczka do *Institute of Low Temperature and Structure Research - Poland* pelo fornecimento da amostra utilizada para a produção deste trabalho.

*"For millions of years mankind lived just like the animals  
Then something happenend which unleashed the power of our imagination  
We learned to talk"*

**Keep Talking - Dave Gilmour.**

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Inrodução</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	<b>17</b>
2.1	O efeito Raman . . . . .	17
2.1.1	Descrição Clássica . . . . .	18
2.1.2	Conservação de Energia e Momento . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Instrumentação</b>	<b>22</b>
3.1	Obtenção de um espectro Raman . . . . .	22
3.1.1	Fonte de luz . . . . .	22
3.1.2	Filtros . . . . .	23
3.1.3	Grades de Difração . . . . .	26
3.1.4	Detectores . . . . .	26
3.2	Acessórios . . . . .	28
3.2.1	Célula de Bigorna de Diamante . . . . .	28
3.2.2	Meio Transmissor . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>32</b>
4.1	Caracterização ambiente do material $MHyMn(H_2POO)_3$ . . . . .	32
4.2	Espectros Raman do material $MHyMn(H_2POO)_3$ sob altas pressões . . . . .	34
4.2.1	Descompressão . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>40</b>

# Lista de Figuras

1.1	Estrutura de uma perovskita. . . . .	13
1.2	Possibilidades de moléculas orgânicas que podem ocupar o sítio de simetria X de uma perovskita <sup>5</sup> . . . . .	14
1.3	Diferentes possibilidades de crescimento de uma perovskita organico-inorgânico <sup>5</sup> . . . . .	16
3.1	INNOVA 70C Argônio/Criptônio <i>Laser</i> . <sup>6</sup> . . . . .	23
3.2	a) Filtro de linha com comprimento de onda 633 nm. b) comprimento de onda normalizado após a passagem pelo filtro de linha. <sup>7</sup> . . . . .	24
3.3	a) comparação entre os filtros de passagem de onda longa (vermelho) e onda curta (azul) <sup>8</sup> . b) Exemplo de filtro edge de onda longa centrado em 633 nm. . . . .	24
3.4	Comparação entre dois tipos de filtros citados neste trabalho <sup>9</sup> . . . . .	25
3.5	Eficiência quântica de um CCD <sup>10</sup> . . . . .	27
3.6	Interior de uma célula de pressão de bigorna de diamantes <sup>11</sup> . . . . .	28
3.7	microfuradeira <i>Boehler Drille</i> Almax-EasyLab <sup>12</sup> . . . . .	29
3.8	Célula de bigorna de diamante. B) Célula de bigorna de diamante acoplada ao dispositivo com a membrana de gás . . . . .	29
3.9	Controlador de pressão (bar) da empresa EasyLab. . . . .	30
4.1	Padrão de difração de monocristal para o material $MHyMn(H_2POO)_3$ . Célula unitária do monocristal <sup>13</sup> . . . . .	33
4.2	Espectro Raman do monocristal $MHyMn(H_2POO)_3$ em condições ambiente no intervalo entre 30 - 2700 $cm^{-1}$ obtido com linha de excitação de 514 nm. . . . .	34
4.3	Espectro Raman do monocristal $MHyMn(H_2POO)_3$ sob altas pressões no intervalo entre 1 atm e 7,9 GPa retirado da referência <sup>13</sup> . *Picos do óleo mineral Nujol. . . . .	35
4.4	Dependência dos modos normais com a pressão (bolas pretas) ajustadas com uma função linear do tipo $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ (curvas em vermelho) retirado da referência <sup>13</sup> . . . . .	36

---

4.5	Dependência dos modos normais com a pressão (bolas pretas) ajustadas com uma função linear do tipo $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$ (curvas em vermelho) retirado da referência <sup>13</sup> . . . . .	38
-----	--	----

# Lista de Tabelas

4.1 <i>Parâmetros dos ajustes Raman</i> . . . . .	37
---	----

# Capítulo 1

## Inrodução

No ano de 1839 Gustav Rose, mineralogista Alemão, encontrou um novo mineral na natureza o qual nomeou de Perovskita em homenagem ao mineralogista russo Lev A. Perovski. O material perovskita pode ser formado por Óxido de Cálcio e Titânio ( $CaTiO_3$ ) e pode se cristalizar nas estruturas cúbica, ortorrômbica, tetragonal, rombomédrica ou monoclínica<sup>14</sup>. A perovskita apresenta fórmula geral  $ABX_3$  onde A e B são cátions e X um ânion que formam uma estrutura onde os íons do sítio B são coordenados por íons do sítio X, apresentando uma geometria octaédrica do tipo  $BX_6$  como mostra a Figura 1.1.

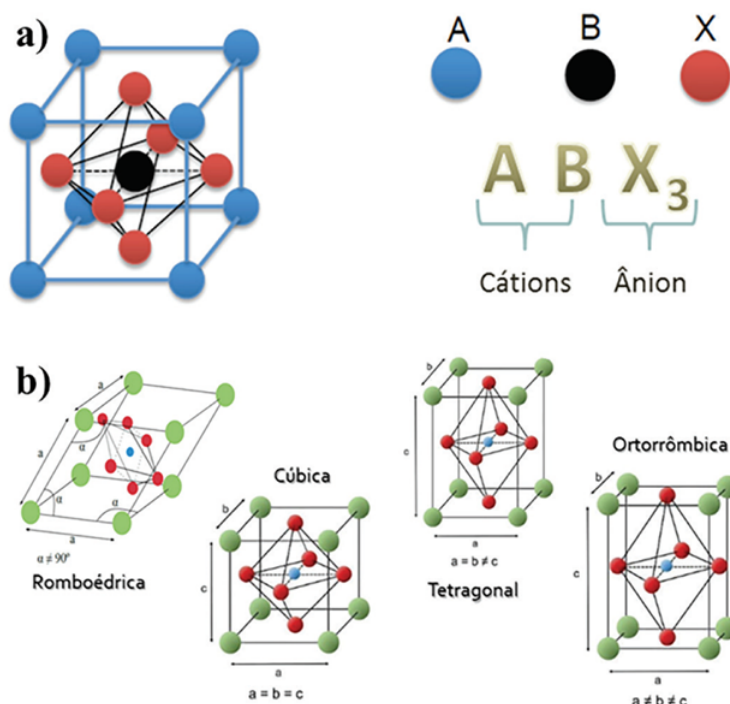


Figura 1.1: Estrutura de uma perovskita.

O termo perovskita está associado a um grupo de materiais que também apresentam a mesma fórmula estrutural, no entanto, os sítios A e X podem ser ocupados por materiais orgânicos ou inorgânicos, tais como: haletos (Cl, Br, I, F, At), formiatos ( $HCOO^-$ ), cianetos ( $CN^-$ ), di-cianometalos ( $[Ag(CN)_2]^-$ ,  $[Au(CN)_2]^-$ ),

azida ( $NH_3^-$ ), entre outros. O sítio de simetria B é, geralmente, ocupado por metais de transição di-valentes e dependendo de cada combinação orgânico-inorgânico estes sistemas podem apresentar as mais diversas propriedades físicas como: propriedades semicondutoras, fotovoltaicas<sup>15</sup>, diodo emissor de luz (LED)<sup>16</sup>. Para materiais cujo sítio de simetria A é ocupado pelos grupos MA ou FA<sup>1</sup> e no sítio de simetria X um haleto propriedades fotovoltaicas são observadas. Se, no entanto, o sítio de simetria X for ocupado por um grupo formiato, estes novos materiais passam a exibir propriedades multiferroicas, tais como: ferro-elasticidade<sup>17</sup>, ferro-elasticidade e magnetismo. Na Tabela 1 da referência<sup>18</sup> é possível encontrar outras combinações de perovskitas, além de informações sobre propriedades físicas e simetria. Na Figura 1.2 mostramos possibilidades de moléculas orgânicas que podem ocupar o sítio de simetria X<sup>5</sup>.

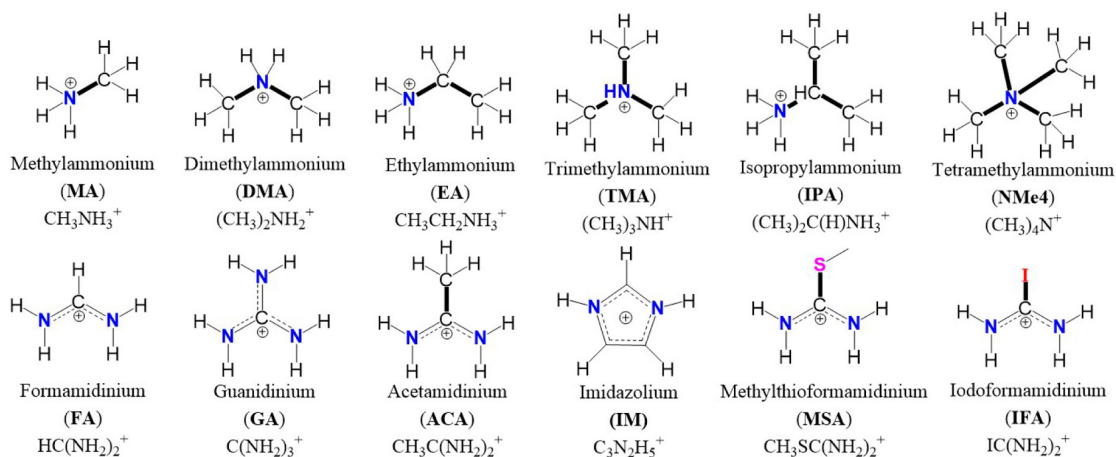


Figura 1.2: Possibilidades de moléculas orgânicas que podem ocupar o sítio de simetria X de uma perovskita<sup>5</sup>.

As duplas perovskitas ( $A_2BB'X_6$ ) são outra possibilidade de estrutura que consistem na utilização de dois metais de transição distintos ocupando os sítios de simetria B e B'. Estes materiais que apresentam uma mistura orgânico-inorgânico são conhecidos na literatura como *Metal Organic Framework* (MOF); para estes sistemas os octaedros  $BX_6$  podem estar conectados pelo vértice se átomos ocupam o sítio de simetria X ou conectados por ligantes orgânicos, se estes ocuparem o sítio de simetria X, como é o caso das perovskitas com formiato. Dependendo do tamanho do ligante orgânico que conecta a estrutura, o MOF irá apresentar maior ou menor volume disponível em sua cavidade. Esta característica é muito importante em aplicações como *drug delivery*, onde as drogas ficam encapsuladas nas cavidades dos MOF's e são transportadas pelo corpo humano até a área de atuação.

Estruturas MOF's podem pertencer a qualquer tipo de sistema cristalino e isto ocorre devido as interações entre os sistemas orgânico-inorgânico causando distorções na estrutura cristalina. Para compreender melhor a correlação entre a deformação da estrutura e o sistema cristalino ao qual o material irá pertencer foi que Goldschmidt<sup>19</sup> publicou em 1926 um estudo onde foi identificado um parâmetro, que hoje leva seu nome, conhecido como fator de tolerância de Goldschmidt  $t$ . Este fator é utilizado para identificar a estabilidade estrutural de uma perovskita e pode ser definido de acordo com a equação 1.1 onde  $r_a$ ,  $r_x$  e  $r_b$  são os raios iônicos de cada material contido nos sítios A, X e B, respectivamente.

<sup>1</sup>MA = Metil-Amônia ( $CH_3NH_3^+$ ); FA = formamidínio ( $HC(N_2)_2^+H$ )

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_a + r_x)}{(r_b + r_x)}, \quad (1.1)$$

Geralmente os sítios A são mais largos que os sítios B ( $r_a > r_b$ ) e estão dispostos periodicamente ao redor do sítio X. O fator de Goldschmidt foi utilizado por décadas no estudo de estabilidade de perovskitas, no entanto ele não consegue descrever com alta precisão sistemas que contém haletos em sua composição, sendo os materiais com Bromo os mais bem descritos (56%), seguido de materiais com Cloro (51%) e Iodo (33%)<sup>20</sup>. Em 2019 Bartel, Christopher J. et.al<sup>20</sup> reportaram uma correção no fator de tolerância (EQ.1.1) para perovskitas em geral dado pela equação 1.2:

$$\tau = \frac{r_x}{r_b} - n_a \left( n_a - \frac{r_a/r_b}{\ln(r_a/r_b)} \right), \quad (1.2)$$

Onde n é o número de oxidação do sítio A,  $r_i$  o raio iônico ( $i = a$  ou  $b$ ), sendo  $r_a > r_b$ , por definição<sup>20</sup>. Com o avanço no estudo de novas rotas de síntese de MOF's, já é possível encontrar essas estruturas em menor dimensão como 2D e 1D. A redução de dimensionalidade implica em novos efeitos físicos, no entanto o problema da estabilidade estrutural ocorre da mesma forma do que os sistemas 3D e precisam ser bem compreendidos para obtenção de estruturas cristalinas de boa qualidade. Christopher propõe uma expressão para sistemas 2D dado pela equação 1.3 a qual obteve uma precisão de 95% na previsão de estabilidade dos 576 compostos estudados na referência<sup>20</sup>.

$$\tau = \frac{|r_a r_x / r_b^2 - n_b r_a / r_b|}{|r_a r_b / r_x^2 - r_a / r_b + n_b|}, \quad (1.3)$$

Na Figura 1.3 mostramos algumas possibilidades de estruturas dos MOF's em 3,2 e 1D<sup>5</sup>. Os sistemas tri-dimensionais são formados pelo compartilhamento de vértices, faces ou ambos na mesma estrutura. A nomenclatura de Ramsdell (nY) é muito utilizada para a descrição desses compostos, onde n denota o número de empilhamentos na camada dentro da cela unitária e Y denota o tipo do sistema cristalino (R para romboedral, H para hexagonal e C para cúbico)<sup>21</sup>.

Observou-se que os sistemas bi-dimensionais tem suas propriedades otimizadas quando comparado com sistemas 3D<sup>22,23</sup> e estão organizados em uma estrutura em camadas que estão conectadas entre si através de pontes formadas por moléculas orgânicas formando arranjos do tipo *Ruddlesden-Popper* que apresenta fórmula geral  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$ , onde n representa o número de camadas formadas por octaedros  $[MX_6]^{4-}$  que estão entre duas camadas formadas por materiais orgânicos. É possível também encontrar na literatura fórmulas do tipo  $A'_2A_{n-1}B_nX_{3n+1}$  onde A e A' são sítios ocupados por materiais orgânicos, como por exemplo, a família  $(PEA)_2(MA)_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ <sup>22</sup> onde  $(PEA = C_8H_{11}N)$  ao fazer  $n \rightarrow \infty$  temos as estruturas 3D.

Estudos realizados em haleto-perovskitas (HP) mostram que estes materiais apresentam um grande potencial para aplicações fotovoltaicas sendo utilizados como base na construção de células solares. Durante a utilização do material  $MAPbI_3$  ( $MA = CH_3NH_3$ ) encontrou-se uma eficiência na conversão de energia superior a 20%, contudo este sistema se degrada muito rapidamente quando exposto a fatores externos como umidade, por exemplo, o que não o torna viável para comercialização. Buscando resolver este e outros problemas de estabilidade na utilização de painéis solares à base de perovskitas, diversos esforços

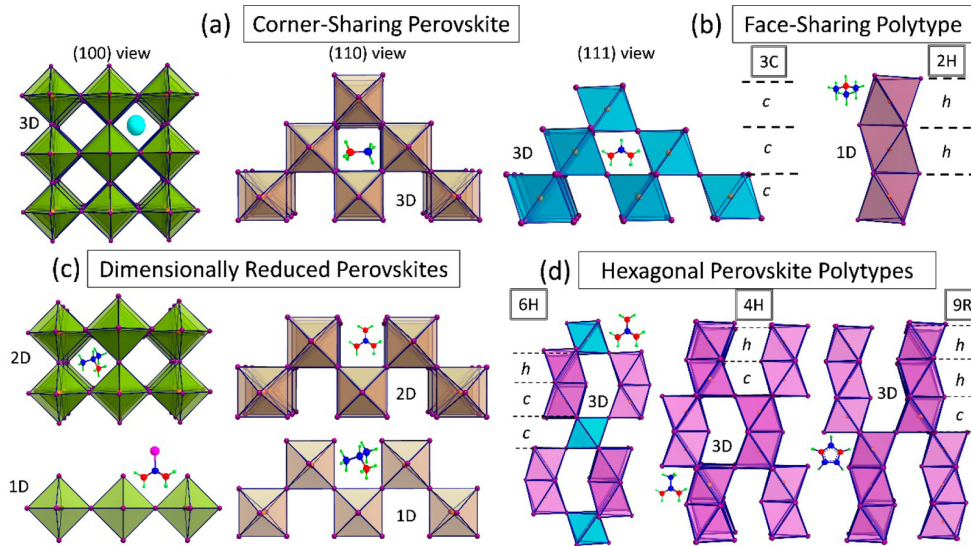


Figura 1.3: Diferentes possibilidades de crescimento de uma perovskita organo-inorgânico<sup>5</sup>.

tem sido feitos em busca de novas estruturas que sejam tão eficiente quanto o  $MAPbI_3$ . Xie, Li Qiang et al realizaram estudos em sistemas híbridos do tipo  $MAPbBr_{3-x}Cl_x$  utilizando espectroscopia Raman para entender como ocorre e, de que forma, são alteradas as propriedades da estrutura devido a interação entre os haletos Br e Cl<sup>24</sup>.

Estudos em perovskitas à base de formiatos são amplamente discutidos na literatura. Esta família de MOF's apresentam propriedades multiferróicas e fotoluminescentes, o que as torna de grande interesse para aplicações em dispositivos eletrônicos. Um estudo detalhado pode ser encontrado no trabalho de Xu, Wei Jian<sup>25</sup> onde o autor descreve as mais diversas propriedades e transições de fase para estes materiais. Diferente dos materiais com grupo Formiato, os hipofosfatos são novos e possuem poucas informações disponíveis na literatura até o momento. Sabe-se que Yue Wu<sup>26</sup> sintetizou uma família de cinco perovskitas híbridas  $ABX_3$  usando hipofosfito ( $H_2POO$ ) - como o íon do sítio X. Esses compostos adotam a fórmula geral  $[Am]Mn(H_2POO)_3$ , onde Am = guanidínio (GUA), formamidínio (FA), imidazólio, triazólio e dabcônio. O autor explora os diversos comportamentos estruturais e de transição de fase desses materiais por meio de medições de difração de monocristais e a presença de magnetismo contrastante em duas das fases, Am = GUA e FA, que surge de distorções estruturais.

# Capítulo 2

## Fundamentos Teóricos

Neste capítulo abordaremos a base teórica das técnicas utilizadas neste trabalho, buscando explicar de forma clara e didática como ocorrem as interações da luz com a matéria e as informações que podemos obter por meio dessa interação.

### 2.1 O efeito Raman

O efeito Raman foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 e verificado experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman<sup>27</sup> no ano de 1928 o que lhe rendeu o prêmio Nobel de Física em 1930. Este é o nome científico que se dá ao fenômeno de espalhamento inelástico da luz, possibilitando o estudo de rotações e vibrações moleculares, além de permitir a obtenção de informações acerca de *gaps* de energia em transições eletrônicas, no chamado efeito Raman ressonante<sup>27</sup>.

Podemos classificar o efeito Raman de duas formas: Stokes e Anti-Stokes. Estes processos são descritos em termos de absorção ou emissão de *Fônons*<sup>1</sup>, respectivamente. A espectroscopia Raman é uma poderosa ferramenta amplamente utilizada no estudo de propriedades vibracionais, seja estes na forma cristalina ou líquida, o espalhamento Raman fornece informações sobre simetria local, caracterizando os tipos de vibrações presentes na estrutura e funcionando também como um excelente indicador do grau de desordem e presença de impurezas em materiais que apresentam cristalinidade.

A técnica de espectroscopia Raman possui diversas aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento que vão desde o estudo de pinturas com objetivo de caracterizar e fazer datações acerca de obras primas, até o uso em medicina forense e perícias criminais na identificação de drogas e outros materiais ilícitos<sup>?</sup>. Podemos entender o fenômeno de espalhamento Raman de duas formas: clássica e quântica. Iniciaremos com a descrição clássica do efeito Raman e posteriormente forneceremos a descrição quântica.

---

<sup>1</sup>Ao aplicarmos as condições de contorno de periodicidade em um cristal, obtemos um espectro quantizado para a energia permitida de cada estado, os chamados *modos normais de vibração*

## 2.1.1 Descrição Clássica

A descrição macroscópica do espalhamento Raman é feita levando em consideração o espalhamento do campo elétrico e a influência da simetria dos cristais. Esta seção abordará o espalhamento Raman usando a teoria eletromagnética<sup>28</sup>.

Como já mencionado no início desta seção, o espalhamento Raman pode ser classificado em Stokes ou Anti-Stokes. Iremos obter estas componentes considerando que a radiação incidente provem de um feixe monocromático (Laser) com uma frequência e momento bem definidos ( $\omega_I$ ) e ( $\vec{K}_I$ ), respectivamente.

Vamos escrever o campo elétrico na posição  $\vec{r}$  no instante t como 2.1:

$$\vec{E}_I(\vec{r}, t) = \left[ \vec{E}_I e^{i(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega_I t)} + \vec{E}_I^* e^{-i(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega_I t)} \right] \quad (2.1)$$

O feixe de luz ao incidir sobre o material induz um deslocamento de seus componentes que pode ser descrito como uma série de Fourier dada por 2.2:

$$\vec{X}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{q}} \left[ \vec{X}(\vec{q}, t) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t)} + \vec{X}^*(\vec{q}, t) e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t)} \right] \quad (2.2)$$

onde a amplitude  $\vec{X}(\vec{q}, t)$  é uma quantidade randômica, cuja flutuação está na faixa de processos térmicos.

A polarização induzida pelo campo elétrico incidente pode ser representada de acordo com 2.3

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}(\omega_I) \vec{E}_I(\vec{r}, t) \quad (2.3)$$

onde  $\overleftrightarrow{\chi}$  é o tensor susceptibilidade em ordem zero com frequência  $\omega_I$ .

Ao considerarmos pequenas amplitudes  $\vec{X}(\vec{q}, t)$ , quando comparado com os parâmetros de rede, podemos expandir a susceptibilidade em uma série de Taylor como 2.4:

$$\overleftrightarrow{\chi} = \overleftrightarrow{\chi}_0 + \left( \frac{\partial \overleftrightarrow{\chi}}{\partial \vec{X}(\vec{q}, t)} \right)_{\vec{X}(\vec{q}, t)=0} \vec{X}(\vec{q}, t) + O^2 \quad (2.4)$$

ou de forma reduzida:

$$\overleftrightarrow{\chi} = \overleftrightarrow{\chi}_0 + \overleftrightarrow{\chi}' \vec{X}(\vec{q}, t) \quad (2.5)$$

Onde os termos de ordem mais altas são desprezados devido a pequena variação de  $\vec{X}(\vec{q}, t) \times \overleftrightarrow{\chi}'$  representa a susceptibilidade de primeira ordem.

Ao substituirmos 2.5 em 2.3 obtemos 2.6:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \left[ \overleftrightarrow{\chi}_0 \vec{E}_I(\vec{r}, t) + \overleftrightarrow{\chi}' \vec{X}(\vec{q}, t) \vec{E}_I(\vec{r}, t) \right] \quad (2.6)$$

Ao substituírmos a equação 2.1 em 2.6 obtemos 2.7:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t) = & \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}_0 \left[ \vec{E}_I e^{i(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega_I t)} + \vec{E}_I^* e^{-i(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega_I t)} \right] + \\ & + \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}' \left[ \vec{X}(\vec{q}, t) \vec{E}_I e^{i[(\vec{k}_I + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_I + \omega_q)t]} + \vec{X}^*(\vec{q}, t) \vec{E}_I^* e^{-i[(\vec{k}_I + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_I + \omega_q)t]} \right] + \\ & + \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}' \left[ \vec{X}^*(\vec{q}, t) \vec{E}_I e^{i[(\vec{k}_I - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_I - \omega_q)t]} + \vec{X}(\vec{q}, t) \vec{E}_I^* e^{-i[(\vec{k}_I - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_I - \omega_q)t]} \right] \end{aligned} \quad (2.7)$$

Podemos definir alguns termos como:

$$\vec{P}_0(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}_0 \left[ \vec{E}_I e^{i(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega_I t)} + \vec{E}_I^* e^{-i(\vec{k}_I \cdot \vec{r} - \omega_I t)} \right] \quad (2.8)$$

$$\vec{K}_{AS} = \vec{K}_I + \vec{q} \quad (2.9)$$

$$\omega_{AS} = \omega_I + \omega_q \quad (2.10)$$

$$\vec{P}_{AS}(\vec{K}_{AS}, t) = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}' \vec{X}(\vec{q}, t) \vec{E}_I \quad (2.11)$$

$$\vec{K}_S = \vec{K}_I - \vec{q} \quad (2.12)$$

$$\omega_S = \omega_I - \omega_q \quad (2.13)$$

$$\vec{P}_S(\vec{K}_S, t) = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\chi}' \vec{X}^*(\vec{q}, t) \vec{E}_I \quad (2.14)$$

Mais adiante usaremos algumas dessas informações para a definição de seção de choque entre outras coisas.

Por fim, podemos reescrever a equação 2.3 substituindo as definições feitas acima onde obtermos a seguinte equação 2.15:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \quad (2.15)$$

$$+ \left[ \vec{P}_{AS}(\vec{K}_{AS}, t) e^{i(\vec{K}_{AS} \cdot \vec{r} + \omega_{AS} t)} + \vec{P}_{AS}^*(\vec{K}_{AS}, t) e^{-i(\vec{K}_{AS} \cdot \vec{r} + \omega_{AS} t)} \right] + \quad (2.16)$$

$$+ \left[ \vec{P}_S(\vec{K}_S, t) e^{i(\vec{K}_S \cdot \vec{r} - \omega_S t)} + \vec{P}_S^*(\vec{K}_S, t) e^{-i(\vec{K}_S \cdot \vec{r} - \omega_S t)} \right] \quad (2.17)$$

Podemos observar na equação 2.15 que o termo depende apenas da frequência da radiação incidente  $\omega_I$ . Este termo é conhecido como Rayleigh e está associado ao espalhamento elástico. Já a componente 2.16 apresenta uma soma nos valores de frequência representado por  $\omega_{AS}$ , este termo está associado à componente Anti-Stokes. Por ultimo, temos a componente 2.17 que apresenta uma subtração nas frequências representada por  $\omega_S$ , este termo faz referência a componente Stokes do processo de espalhamento Raman.

Classicamente as intensidades Stokes e Anti-Stokes são iguais, porém experimentalmente observa-se que o espectro Stokes é mais intenso do que o Anti-Stokes. Esse fenômeno pode ser explicado pela Mecânica Quântica, uma vez que, os estados de menor energia são mais populosos do que os estados com maior energia (excitados). Assim, há maior probabilidade de ocorrer um processo Stokes do que um processo Anti-Stokes no espalhamento Raman. Como consequência, a intensidade do sinal Stokes é mais intensa do que o sinal Anti-Stokes.

## 2.1.2 Conservação de Energia e Momento

Para entender o fenômeno de espalhamento Raman do ponto de vista da mecânica quântica é necessário compreender como se dá a interação da radiação (fótons) com a matéria. Vamos considerar inicialmente que temos  $N(\omega_i)$  fótons com frequência  $\omega_i$ , energia  $\hbar\omega_i$ , momento  $\hbar\vec{k}_i$  e polarização  $\vec{e}_i$ . Ao interagirem com a matéria, os fótons podem ser absorvidos por elétrons do material. Para que isso aconteça, é necessário que a energia do fóton seja igual a diferença de energia entre os estados final e inicial do elétron. Os fótons incidem sobre o material formando um ângulo sólido ( $d\Omega$ ) por unidade de tempo. No processo de 1<sup>o</sup> ordem, temos um fóton excitando um elétron, gerando um par elétron-buraco (éxiton), onde este poderá interagir com as vibrações da rede, criando ou aniquilando um fônon( $\omega_j, \vec{q}_j$ ), e então decai para o estado inicial criando um fóton espalhado ( $\omega_e, \vec{q}_e$ ). Para que o processo descrito anteriormente seja possível, é necessário que haja conservação de energia e momento durante a interação elétron-fônon. Para a energia e momento temos, respectivamente:

$$\hbar\omega_i - \hbar\omega_e = \pm \sum_j \hbar\omega_j \quad (2.18)$$

$$\hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_e = \pm \sum_j \hbar\vec{q}_j \quad (2.19)$$

Para processos de primeira ordem, a conservação de energia da seguinte forma

$$\hbar\omega_e = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_j \quad (2.20)$$

Em processos onde ocorrem a criação de fônons (+) temos o espalhamento Anti-Stokes; quando o processo resulta em uma aniquilação de fônons (-) temos o chamado espalhamento Stokes.

Sabemos que a equação que relaciona o comprimento de onda ( $\lambda_i$ ) com o número de onda ( $k_i$ ) é dada por 2.21:

$$|\vec{k}_i| = \frac{1}{\lambda_i} \quad (2.21)$$

Ao aplicarmos a equação 2.21 para um comprimento de onda  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ , teremos o resultado dado por 2.22:

$$|\vec{k}_i| = 2,0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \quad (2.22)$$

Para sólidos, utilizamos a distância interatômica que é da ordem de  $2 \text{ \AA}$ . Então, o máximo valor de vetor de onda que será alcançado por um fônon será de:

$$|\vec{q}_i| = 5,0 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-1} \quad (2.23)$$

Ao compararmos os vetores de onda do fóton (2.22) e fônon (2.23), percebemos que  $|\vec{k}_i| \ll |\vec{q}_i|$ . Desta forma, apenas os fônons próximos de  $\vec{q} \sim 0$  participarão em processos de primeira ordem no espalhamento.

---

A intensidade das linhas Stokes e Anti-Stokes no espalhamento Raman é obtida por 2.24:

$$I_s = N_i(E_i)\sigma_r(i \rightarrow f)I_L \quad (2.24)$$

onde  $N_i(E_i)$  é a densidade de população de fônons;  $\sigma_r(i \rightarrow f)$  é a seção de choque de espalhamento para uma transição que ocorre de um estado com energia  $E_i$  para outro estado com energia  $E_f$  e  $I_L$  é a intensidade do laser incidente.

No equilíbrio térmico a densidade populacional segue uma distribuição estatística de Boltzmann 2.25:

$$N_i(E_i) = \frac{N}{Z} g_i \exp\left(\frac{-E_i}{KT}\right), \text{ com } N = \sum_i N_i \quad (2.25)$$

a função de partição  $Z$  é o fator de normalização do sistema e é expressa por 2.26:

$$Z = \sum_i g_i \exp\left(\frac{-E_i}{KT}\right) \quad (2.26)$$

Devido a baixa densidade populacional, o processo Anti-Stokes é menos intenso do que o processo Stokes por um fator de  $\exp\left(\frac{-\hbar\omega_v}{KT}\right)$  em temperatura ambiente.

Neste capítulo descrevemos os fundamentos da técnica de Espectroscopia Raman por meio da teoria clássica eletromagnética para compreender o processo de espalhamento inelástico da luz que tem como um resultado o espalhamento Raman. Além disso, a compreensão de processos de conservação de energia e momento se faz necessário para ir mais afundo nos detalhes da descrição da técnica. No próximo capítulo iremos entender os processos técnicos envolvidos na aquisição dos espectros Raman e aumento de pressão na amostra.

# Capítulo 3

## Instrumentação

A utilização e o desenvolvimento de ferramentas de trabalho foi um grande avanço para a espécie humana que nos tornou capazes de realizar tarefas que antes demandariam muito tempo ou, até mesmo, seriam impossíveis de serem feitas. No entanto, hoje é possível realizar as mais diversas tarefas com auxílio de computadores e outras máquinas de forma mais rápida, eficiente e com alta precisão. No estudo da espectroscopia essas ferramentas são de vital importância para a obtenção e análise de dados. Neste capítulo mostraremos os equipamentos utilizados no auxílio dos experimentos que compõem este trabalho.

### 3.1 Obtenção de um espectro Raman

A aquisição de em espectro Raman envolve diversos componentes óticos e eletrônicos que são utilizados ao longo do caminho do feixe de luz. Nessa seção faremos uma breve listagem destes componentes e como cada um contribui para uma melhor obtenção dos espectros. Neste trabalho usamos o sistema T64000 da empresa Jobin-Yvon(Horiba scientific).

#### 3.1.1 Fonte de luz

A criação do *Laser* (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) foi o evento que marcou o início da espectroscopia moderna no mundo. O *Laser* é uma fonte de luz monocromática que fornece um feixe com excelentes características, tais como: Alta intensidade, radiação colimada e estreita largura de linha. Historicamente, o *Laser* foi inventado a partir do *MASER* (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) criado por N.G. Basov and A.M. Prokhorov na antiga União das Repúblicas Socialistas Soviéticas (URSS) e pelo C.H. Townes U.S(1954), quando em 1958 Townes e A.L. Schawlow propôs estender o princípio do *MASER* para todo o regime óptico<sup>29</sup>. Existem vários tipos de *Laser* onde cada um usa como fonte de emissão de fótons um tipo de material diferente, por exemplo, o *Laser* de estado sólido que tem como sua fonte de excitação cristais. Existe também *Laser* a gás (Hélio e Hélio-Neônio, são os mais comuns) onde a emissão ocorre por meio de ionização. A introdução de *Laser* como fonte de excitação no

estudo da espectroscopia Raman ocorreu em 1962 quando Sérgio Pereira Porto e D.L.Wood utilizaram um Laser pulsado de Rubi. Kongelnik e Porto foram os primeiros a obter um espectro Raman utilizando um *Laser* contínuo de He - Ne (632,8 nm). No fim da década de 60, *Lasers* de  $Ar^+$  e  $Kr^+$ , associados com espectrômetros Raman comerciais tornaram obsoletas as técnicas anteriores<sup>27</sup>. Neste trabalho utilizamos um *Laser* de Argônio/Criptônio modelo INNOVA 70C que contém 9 comprimentos de onda diferentes que estão no intervalo entre 752.5 nm e 457.9 nm. Na Figura3.1 temos uma ilustração do INNOVA 70C.



Figura 3.1: INNOVA 70C Argônio/Criptônio *Laser*.<sup>6</sup>

### 3.1.2 Filtros

O primeiro estágio após a radiação ser emitida pelo *Laser* é a filtragem de 'impurezas' no feixe. Tais impurezas são conhecidas com Plasmas que são resultado de transições eletrônicas dentro da cavidade do *Laser* e podem ser facilmente detectados pelo sistema T64000. Aqui listaremos algumas das possibilidades de filtros que podem ser utilizados para aquisição de espectros Raman de acordo com o interesse do estudo.

#### Filtro de Linha

Para evitar que os Plasmas contaminem os espectros Raman, são utilizados os *filtros de passagem de banda de linha de laser* ou simplesmente *filtros de linha*. Estes filtros são responsáveis por permitir a passagem apenas da linha principal do Laser, filtrando quaisquer outros comprimentos de onda acima ou abaixo do principal. Se estamos utilizando um Laser com comprimento de onda de 633 nm, um filtro com este comprimento de onda se faz necessário para que os Plasmas sejam removidos do feixe de luz, possibilitando um espectro limpo de informações que não sejam modos Raman. Na Figura 3.2.a temos um exemplo de utilização do filtro de linha em 633 nm. Na Figura 3.2.b temos um gráfico de transmissão em função do número de onda, onde podemos observar que, ao incidirmos o Laser no filtro de linha, este deixa passar apenas o comprimento de onda principal.

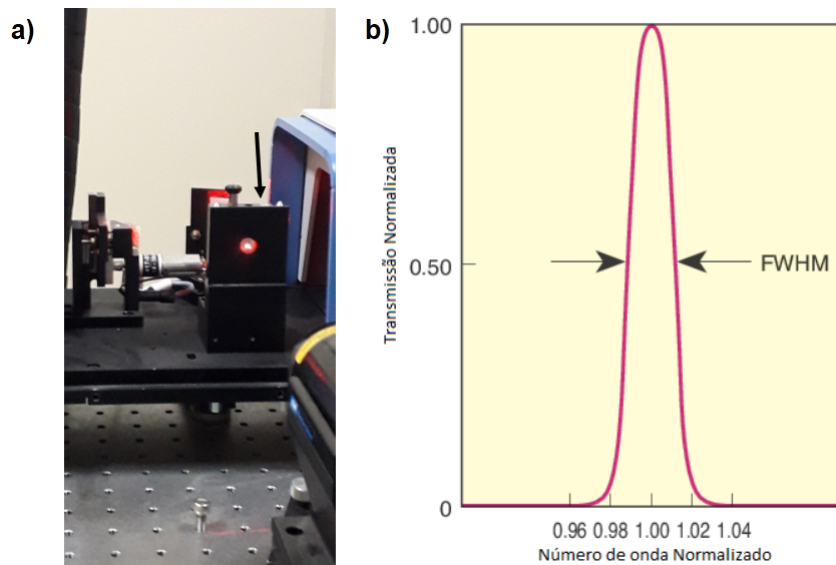


Figura 3.2: a) Filtro de linha com comprimento de onda 633 nm. b) comprimento de onda normalizado após a passagem pelo filtro de linha.<sup>7</sup>

É importante ressaltar que para cada linha de Laser que se deseja utilizar, é necessário um filtro de linha correspondente.

### Filtro Edge

Quando a região de interesse a ser estudada está acima de  $90\text{ cm}^{-1}$ , podemos utilizar os chamados *filtros edge*. Estes filtros são responsáveis por permitir a passagem de comprimentos de onda abaixo ou acima do valor principal e são classificados como *filtro de passagem de onda curta* ou *filtro de passagem de onda longa*, respectivamente. Na Figura 3.3.a temos um gráfico de transmissão por comprimento de onda onde, em azul, temos um filtro de passagem de onda curta e em vermelho onda longa. Já na Figura 3.3.b temos um exemplo de filtro edge de onda longa no 633 nm.

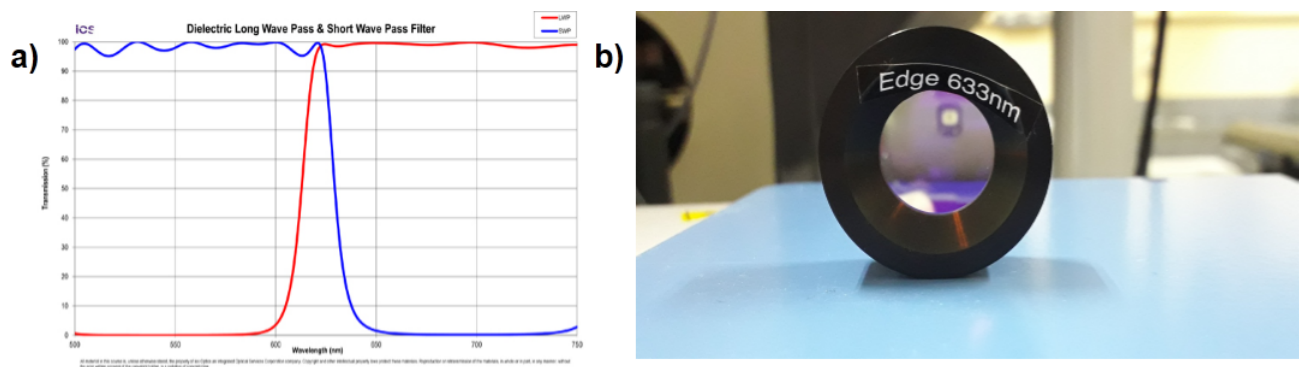


Figura 3.3: a) comparação entre os filtros de passagem de onda longa (vermelho) e onda curta (azul)<sup>8</sup>. b) Exemplo de filtro edge de onda longa centrado em 633 nm.

Vale a pena ressaltar que a utilização desse tipo de filtro permite o estudo apenas de Raman Stokes ou

anti-Stokes, separadamente.

## Filtro de Rejeição

Os filtros de rejeição ou *notch filter* são compostos pela combinação de um filtro de passagem de onda longa e outro de onda curta. Este tipo de filtro bloqueia um comprimento de onda específico, sendo muito utilizado quando se deseja realizar estudos de Raman Stokes e Anti-Stokes, simultaneamente. Na Figura 3.4 temos uma comparação entre os dois tipos de filtros edge e notch citados nesse trabalho.

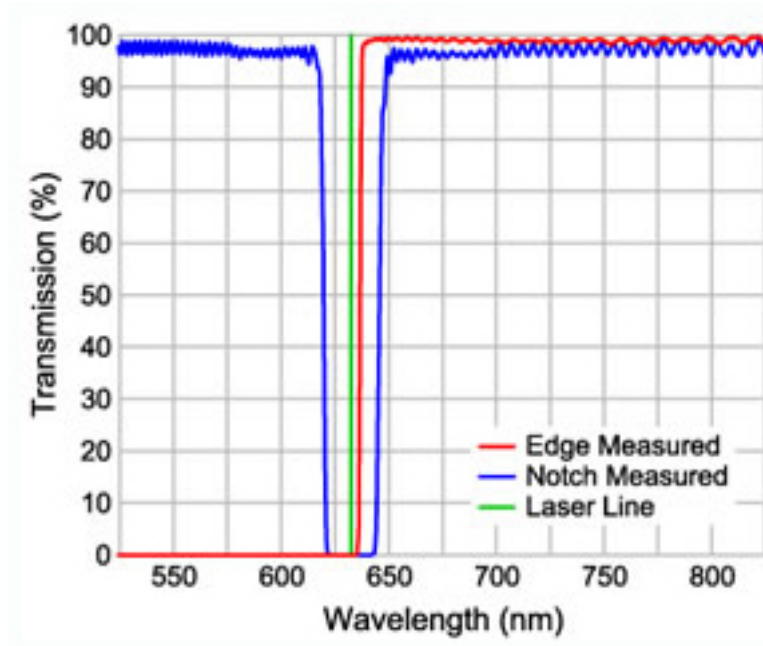


Figura 3.4: Comparação entre dois tipos de filtros citados neste trabalho<sup>9</sup>.

Uma vez conhecido a intensidade de um pico na região Stokes e Anti-Stokes podemos utilizar a equação 3.1 para determinar o valor da temperatura local da amostra por influência do spot do *Laser*, por exemplo.

$$\frac{I_S}{I_A} = \left( \frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right)^4 \cdot \exp\left(\frac{-e_v}{KT}\right) \quad (3.1)$$

Onde  $I_S$  e  $I_A$  são as intensidades Stokes e Anti-Stokes, respectivamente.

$\nu_0$  e  $\nu_v$  são as frequências da radiação incidente e vibracional da molécula, respectivamente.  $e_v$  é a energia do estado vibracional excitado.  $K$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23}$ ) e  $T$  a temperatura em Kelvin<sup>27</sup>.

Para um melhor entendimento, na referência<sup>30</sup> temos algumas imagens de espectros Raman de acordo com os filtros utilizados.

---

### 3.1.3 Grades de Difração

Após o feixe espalhado ser coletado pela lente do microscópio, este segue por um caminho ótico diferente ao de entrada onde irá passar pelas grades de difração. Estas grades atuam no sistema como um elemento dispersivo que irá separar e resolver os diferentes comprimentos de onda. Dependendo do ângulo de incidência, podemos identificar o comprimento de onda da luz de acordo com equação 3.2<sup>31</sup>

$$\theta_m = \arcsin \left( \sin \left( \theta_i - \frac{m\lambda}{d} \right) \right) \quad (3.2)$$

onde  $m$  é a ordem de difração e pode assumir valores positivos e negativos;  $\theta_i$  é o ângulo de incidência e  $\theta_m$  é o ângulo do pico de difração de ordem  $m$ .  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz e  $d$  é a distância entre as fendas.

Para  $m = 0$  temos a passagem de todos os comprimentos de onda, não havendo assim, a dispersão da luz.

A dispersão de uma grade de difração pode ser obtida por meio da equação 3.3<sup>31</sup>

$$D = \frac{m}{d \cos(\theta)} \quad (3.3)$$

observamos que a dispersão não depende do número de fendas da grade, mas sim do espaçamento  $d$  entre elas e da ordem  $m$  que estamos utilizando.

Já o poder de resolução, isto é, de distinção entre dois comprimentos de onda muito próximos é dado pela equação 3.4<sup>31</sup>

$$R = Nm \quad (3.4)$$

onde  $N$  é o número de ranhuras na grade e  $m$  a ordem da difração.

Concluimos que quanto maior for o número de fendas na grade, maior será o seu poder de resolução. Já o espaçamento entre as ranhuras está associado ao poder de dispersão junto com o comprimento do caminho ótico que é de grande importância para que seja possível alcançar dispersões ainda maiores.

O sistema T64000 utilizado neste trabalho está configurado no modo triplo monocromador, onde a luz espalhada passa por três grades de difração, sendo duas de 1800 fendas e uma de 600 fendas, antes de chegar até o detector. Isto possibilita um ganho na resolução do equipamento e permite chegarmos a valores de até  $10 \text{ cm}^{-1}$  em nossos espectros Raman.

### 3.1.4 Detectores

O espalhamento Raman é pouco intenso, quando comparado com o espalhamento Rayleigh, sendo necessário o uso de detectores de alta sensibilidade (resolução) acoplados a sistemas amplificadores de sinal para que seja possível identificar um sinal Raman. Neste trabalho utilizamos um Dispositivo de

Carga Acoplada ou CCD (*Charge-Coupled Device*) para a obtenção dos espectros Raman. Um CCD é um detector de imagem onde são utilizados fotodiodos para a captação de luz. Essa informação (fótons) é então convertida para pixel<sup>1</sup>, onde cada pixel será responsável por registrar a intensidade de luz em cada ponto da imagem (áreas mais claras e áreas mais escuras). Após esse processo, a leitura do pixel se dá por meio de sinais elétricos, quanto mais claro o ponto da imagem, mais intenso será o sinal elétrico resposta. Ao fim de todo esse processo esses sinais elétricos são codificados no sistema binário (Bits) e então convertidos em imagem que observamos na tela do computador.

Os fotodiodos podem ser classificados em PIN e Avalanche, onde o primeiro possui uma região intrínseca do tipo 'n' entre duas regiões altamente dopadas do tipo 'p' e 'n'. Já o segundo é caracterizado também pela sua estrutura do tipo PIN, porém são capazes de produzir campos elétricos altamente intensos. A região de eficiência quântica do fotodiodo é uma das características importantes que precisa ser observada na hora da compra de uma CCD, pois esta eficiência afeta fortemente o desempenho do sistema. A eficiência quântica é caracterizada pela quantidade de fótons detectados do total de fótons recebidos. Na Figura 3.5 temos a comparação entre as diversas eficiências quânticas para cada tipo de CCD.

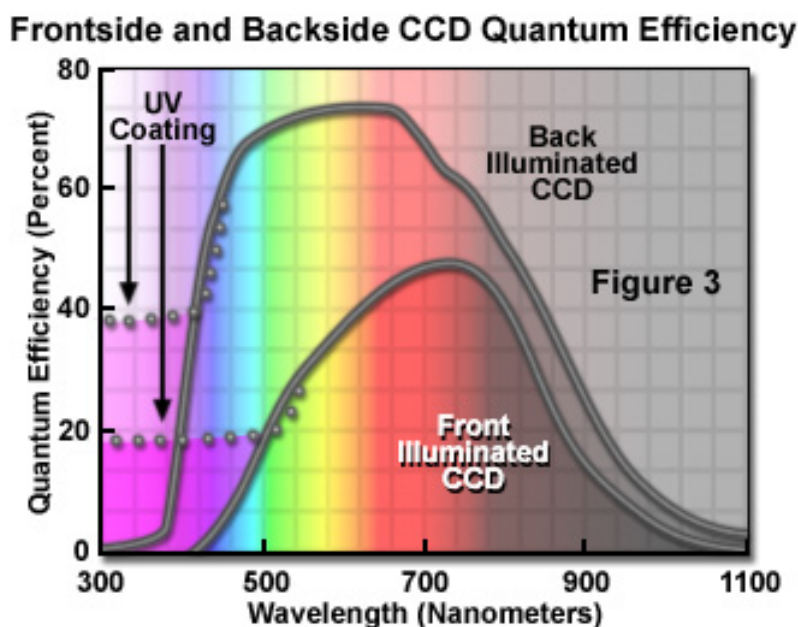


Figura 3.5: Eficiência quântica de um CCD<sup>10</sup>.

A sensibilidade radiante é outra característica que deve ser levada em consideração, pois ela mede o ganho de conversão do fotodiodo, ou seja, a corrente resultante da incidência de fótons sobre o dispositivo de uma determinada potência óptica de comprimento de onda  $\lambda$ . Estes detectores trabalham em temperaturas bem abaixo da ambiente, em torno de  $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para que seja possível atingir tal valor pode-se utilizar métodos de refrigeração como nitrogênio líquido ou Peltier<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Em computação, um pixel corresponde a menor medida de imagem digital.

<sup>2</sup>Uma descrição do efeito Peltier pode ser encontrada na referência<sup>32</sup>.

## 3.2 Acessórios

### 3.2.1 Célula de Bigorna de Diamante

Uma célula de bigorna de diamante (DAC *Diamond Anvil Cell*) é um engenhoso dispositivo que permite a obtenção de valores extremos de pressão hidrostática em laboratório. Condições extremas são aquelas que consideramos como o limite, até onde um objeto pode suportar tal situação. Com o avanço tecnológico, o que antes era considerado inacessível para condições experimentais, hoje já é realidade em laboratórios que desenvolvem pesquisas sob condições extremas de pressão e temperatura, por exemplo. Para se ter uma noção, o ponto mais fundo no oceano é a chamada *Fossa das Marianas*<sup>33</sup> que está localizada no Oceano Pacífico; a profundidade da Fossa é de, aproximadamente, 11,034 metros. Um indivíduo a esta profundidade fica sujeito a uma pressão de, aproximadamente, 0,11 GPa<sup>3</sup>. Experimentos realizados neste trabalho alcançam facilmente tal valor de pressão em um pequeno dispositivo que, literalmente, cabe na palma da mão.

A Figura 3.6 mostra como é formado o sistema diamante - gaxeta - diamante, dentro de uma célula de pressão.

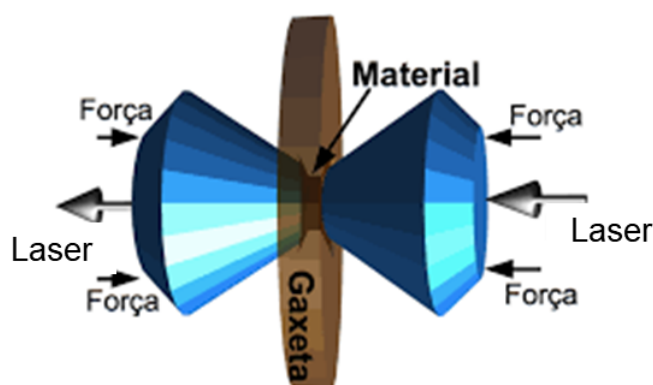


Figura 3.6: Interior de uma célula de pressão de bigorna de diamantes<sup>11</sup>.

A gaxeta possui um pequeno formato cilíndrico e é feita de aço inoxidável com uma espessura da ordem de milímetros. A gaxeta é utilizada para manter a amostra entre os culets dos diamantes. A profundidade da indentação permite que o experimento alcance valores ainda mais elevados de pressão. Em nossos experimentos, utilizamos uma indentação com profundidade de  $2/3$  do valor inicial da espessura da gaxeta. Para que seja possível depositar a amostra na gaxeta, é necessário fazer um furo utilizando uma microfuradeira *Boehler Driller* da empresa EasyLab como mostra a Figura 3.7.

A *Boehler Driller* é um sistema automatizado de máquina de descarga elétrica que permite a perfuração de furos de alta precisão em qualquer material condutor. Os furos variam de 0,05 mm a 1 mm<sup>12</sup>. Para evitar o superaquecimento durante a realização dos furos, utilizamos o álcool isopropílico como meio de

---

<sup>31</sup> 1 atm equivale a uma pressão exercida por uma coluna de água com altura de 10 metros. A relação entre atm e GPa é de 1 para 0,000101325.

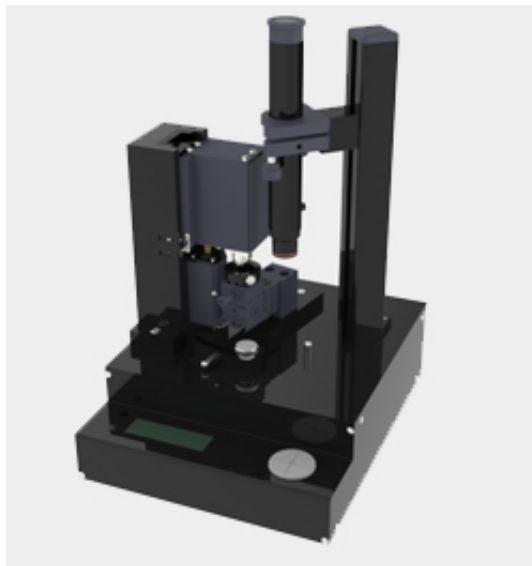


Figura 3.7: microfuradeira *Boehler DrilleAlmax-EasyLab*<sup>12</sup>.

refrigeração. O diâmetro dos furos obtidos durante o preparo de nossos experimentos são da ordem de 120 micrometros. A Figura 3.8.a mostra a célula utilizada para realizar os experimentos de pressão que serão apresentados neste trabalho. A Figura 3.8.b mostra a célula de pressão acoplada ao dispositivo com a membrana de gás responsável pela aplicação de pressão.

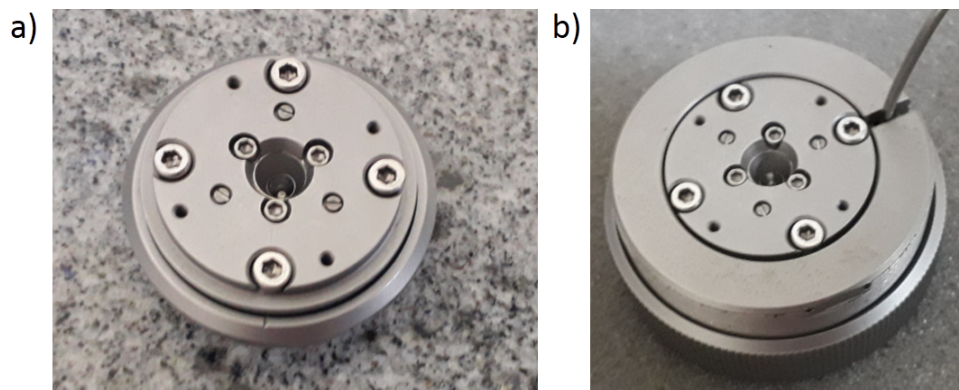


Figura 3.8: Célula de bigorna de diamante. B) Célula de bigorna de diamante acoplada ao dispositivo com a membrana de gás

A aplicação da força pode ocorrer de duas formas: a primeira, por meio da aplicação de torque em parafusos da célula. A segunda forma ocorre por meio de compressão gasosa; uma membrana é acoplada à parte superior da célula e ao injetarmos gás Argônio no sistema da membrana, esta irá se expandir, exercendo uma força praticamente uniforme na parte inferior da célula e, conseqüentemente, aumentando a pressão no interior do sistema. A utilização da membrana é muito mais eficiente nos experimentos de pressão, uma vez que podemos controlar o fluxo de gás que é injetado na membrana, tendo assim, um maior controle sob a aplicação de pressão, quando comparado com o método do torque nos parafusos. Na Figura 3.9 temos o controlador de pressão (bar) utilizado para a verificação do fluxo de gás para a membrana da

empresa EasyLab.

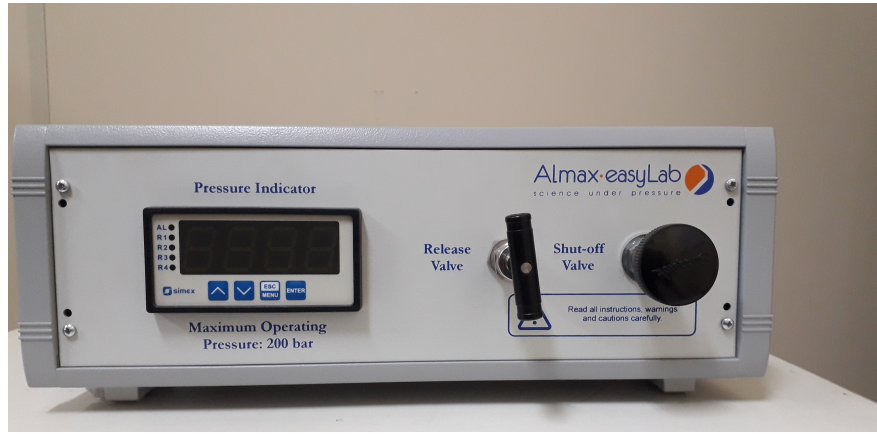


Figura 3.9: Controlador de pressão (bar) da empresa EasyLab.

### 3.2.2 Meio Transmissor

Existem diversos materiais que podem ser utilizados como meio transmissor de pressão como, por exemplo: óleo mineral (em geral utilizamos o Nujol), NaCl, solução de metanol-etanol(4:1). A escolha do meio transmissor de pressão precisa levar em conta se a amostra de interesse sofre algum tipo de reação ao entrar em contato com o mesmo. Para estimar o valor de pressão que a amostra está submetida no interior da célula de pressão utilizamos os valores de emissão  $R_1$  da fluorescência do rubi, cujo comportamento com a pressão segue a equação 3.5 que possui validade até o intervalo de 90 GPa com uma incerteza de, aproximadamente, 5%<sup>?</sup>.

$$P(\text{GPa}) = \frac{1904}{7,665} \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \right]^{7,665} - 1 \right\} \quad (3.5)$$

No estudo de espectroscopia Raman é comum utilizar o número de onda relativo ( $\bar{\nu}$ ) ao invés do comprimento de onda  $\lambda$ . Podemos então reescrever a equação 3.5 da seguinte forma 3.6:

$$P(\text{GPa}) = \frac{1904}{7,665} \left[ \left( \frac{\lambda_f}{\lambda_0} \right)^{7,665} - 1 \right] \quad (3.6)$$

onde  $\lambda_f$  e  $\lambda_0$  são os comprimentos de onda final e inicial da banda de emissão  $R_1$ , respectivamente. Usando a seguinte relação:

$$\bar{\nu} = \frac{10^7}{\lambda_i} \quad (3.7)$$

obtemos  $\bar{\nu}$  em  $\text{cm}^{-1}$ . Podemos obter o valor do número de onda relativo a linha do laser da seguinte forma:

$$\bar{\nu}_i = \frac{10^7}{\lambda_i} - \Delta\bar{\nu}_i \quad (3.8)$$

Temos que  $\bar{\Delta\nu}_i$  é o deslocamento relativo da banda de emissão  $R_1$  em relação ao  $\nu_{laser}$  e  $\lambda_{laser}$  é o comprimento de onda utilizado para excitar o rubi. De forma geral, podemos reescrever a equação 3.5 em termos destas variáveis acima, onde obtemos uma equação da seguinte forma:

$$P(GPa) = \frac{1904}{7,665} \left[ \left( \frac{\frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \bar{\Delta\nu}_i}{\frac{10^7}{\lambda_{laser}} - \bar{\Delta\nu}_f} \right)^{7,665} - 1 \right] \quad (3.9)$$

com  $\bar{\Delta\nu}_i$  e  $\lambda_{laser}$  em  $cm^{-1}$  e nm, respectivamente.

Neste capítulo entendemos um pouco qual o procedimento para a aquisição de um espectro Raman e quais elementos óticos são necessários para esta aquisição. Vimos também como é possível estimar o valor de pressão dentro da célula de bigorna de diamantes através da posição das linhas de emissão do Rubi utilizando a fórmula 3.9.

# Capítulo 4

## Resultados

Neste capítulo iremos descrever as propriedades estruturais e vibracionais do cristal  $MHyMn(H_2POO)_3$  em condições ambientes e posteriormente discutir os principais resultados obtidos sob altas pressões utilizando a técnica de espectroscopia Raman.

### 4.1 Caracterização ambiente do material $MHyMn(H_2POO)_3$

O monocristal  $MHyMn(H_2POO)_3$  ( $MHy = (NH_2)_2CH_3$ ) foi sintetizado na Polônia pelo grupo do professor Dr. Miroslaw Maczka no *Institute of Low Temperature and Structure Research* utilizando o método de evaporação descrito em detalhes na referência<sup>34</sup>. A perovskita de hipofosfato se cristaliza no sistema ortorrômbico com grupo espacial  $Pnma$  e é formada por 4 moléculas por cela unitária ( $Z$ ). As moléculas de hipofosfato podem ocupar dois sítios de simetria distintos,  $C_1$  e  $C_s$ , onde no primeiro sítio as unidades de  $H_2POO^-$  estão conectadas a íons de  $Mn^{+2}$ , enquanto que no segundo sítio as moléculas atuam como 'pontes' que conectam a estrutura do cristal. O padrão de difração de Raios-X junto com a célula unitária do cristal  $MHyMn(H_2POO)_3$  são mostrados na Figura 4.1 retirada da referência<sup>13</sup>. O padrão de difração calculado foi obtido via resolução de estrutura de monocristal pelo professor Miroslaw Maczka e colaboradores durante a realização de experimentos no Laboratório de Luz Síncrotron Europeu (ESRF). A alta capacidade de conjugação das ligações de hidrogênio neste material faz com que este apresente alta flexibilidade, o que torna esta estrutura muito diferente quando comparado com a seu análogo  $[MHy]Mn(HCOO)_3$  contendo o grupo formiato. As cavidades da estrutura em sistemas que contém o grupo formiato são mais fechadas, tornando este material mais compacto e amenizando as distorções na estrutura causadas pelos deslocamentos dos centros dos cátions  $BX_3$  quando submetidos a altas pressões. Ao contrário deste comportamento, a estrutura com hipofosfato é mais flexível e mais suscetível a sofrer distorções dos cátions devido ao maior ângulo entre os átomos P-O-Mn o que gera um maior espaço em suas cavidades, permitindo a maior acomodação do grupo MHy o que resulta em uma expansão ao longo da direção  $a$ <sup>13</sup>. Este comportamento faz com que o cristal  $MHyMn(H_2POO)_3$  seja mais propício a sofrer quebra de simetria induzidas pelo aumento da pressão no material.

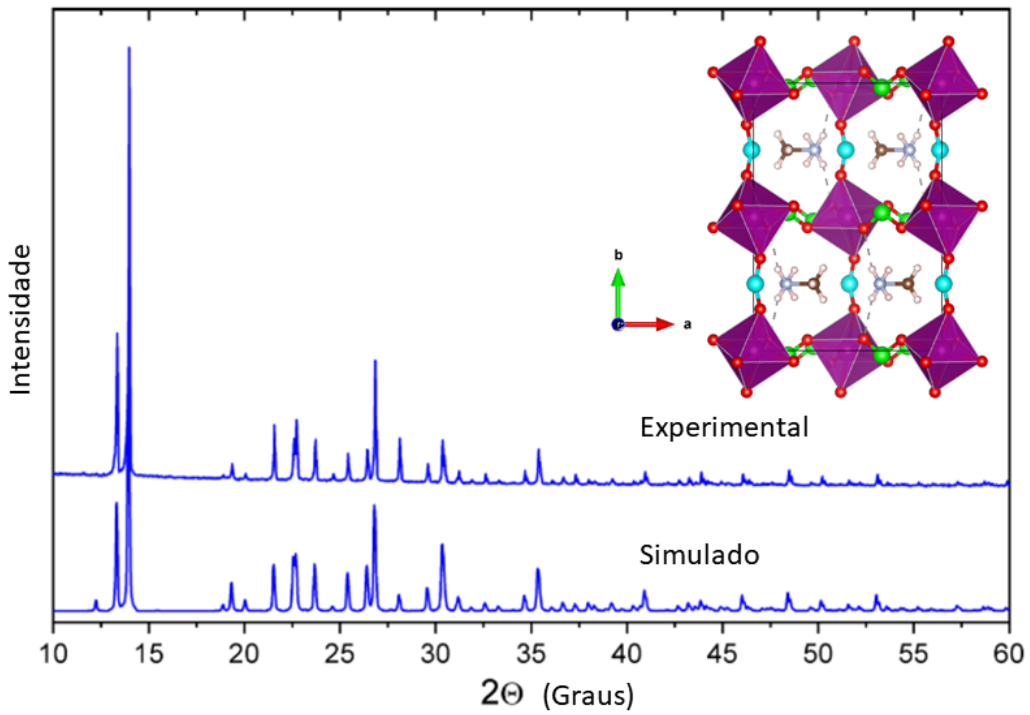


Figura 4.1: Padrão de difração de monocristal para o material  $MHyMn(H_2POO)_3$ . Célula unitária do monocristal<sup>13</sup>.

Na Figura 4.2 mostramos o espectro Raman obtido para o monocristal  $MHyMn(H_2POO)_3$  em condições ambiente utilizando a linha de excitação 514 nm no intervalo entre 30 - 2700  $cm^{-1}$ . O espectro deste cristal é formado, majoritariamente, por vibrações dos grupos orgânicos MHy e  $H_2POO^-$  que são responsáveis pelas vibrações acima de 400  $cm^{-1}$ . Já para os modos abaixo deste valor, temos bandas correspondentes as vibrações da rede. Na região espectral entre 15 e 550  $cm^{-1}$  podemos observar bandas largas e intensas, para baixos valores de ômega (entre 15 - 150  $cm^{-1}$ ), que correspondem as librações do grupo  $L(H_2POO^-)$ . Entre 160 e 450  $cm^{-1}$  não são observados modos vibracionais. Para a região entre 455 e 550  $cm^{-1}$  identificamos dois modos normais que estão associados a dobramentos do grupo  $\delta(PO_2)$ . No intervalo entre 700 e 1300  $cm^{-1}$  temos modos centrados em torno de 816,7, 824,8, 876,0 e 920,0  $cm^{-1}$  que estão relacionados as vibrações de  $\rho(PH_2)$ ,  $\rho(PH_2)$ ,  $\nu_s(CNN)$  e  $\tau(PH_2)$ , respectivamente<sup>35</sup>. Assim como vibrações mais intensas que estão centradas em torno de 1049,7, 1074,0, 1081,9, 1092,7, 1135,4, 1154,6, 1167,8 e 1235,3 e correspondem a vibrações do tipo  $\nu_s(PO_2)$ ,  $\nu_s(PO_2) + \omega(PH_2)$ ,  $\nu_s(PO_2) + \omega(PH_2)$ ,  $\nu_s(PO_2) + \omega(PH_2)$ ,  $\rho(CH_3) + \tau(NH_2^+)$ ,  $\nu_{as}(PO_2) + \delta(PH_2)$  e  $\rho(CH_3) + \omega(NH_2)$ , respectivamente<sup>35</sup>. Por fim, a região espectral compreendida entre 2220 - 2640  $cm^{-1}$  é formada pela sobreposição de modos Raman que dão origem a uma banda larga e intensa que são compostas por vibrações de estiramento simétrico e anti-simétrico do grupo  $PH_2$ , além de modos característicos do óleo mineral utilizado como meio transmissor de pressão.

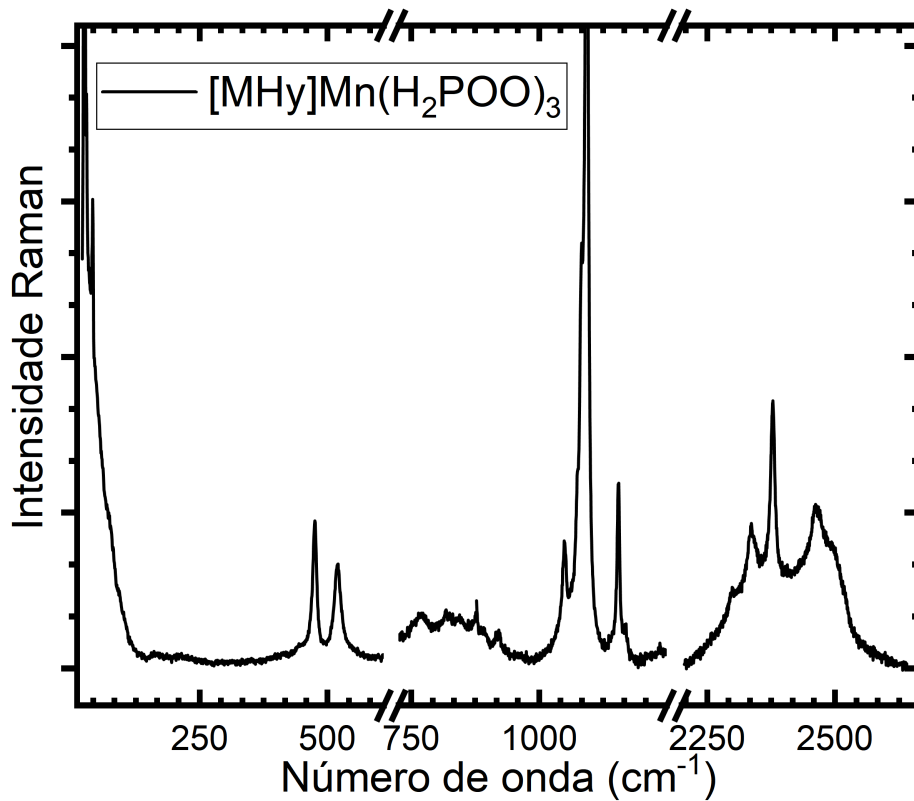


Figura 4.2: Espectro Raman do monocristal  $MHyMn(H_2POO)_3$  em condições ambiente no intervalo entre 30 - 2700  $cm^{-1}$  obtido com linha de excitação de 514 nm.

## 4.2 Espectros Raman do material $MHyMn(H_2POO)_3$ sob altas pressões

Buscando compreender o comportamento do monocristal  $MHyMn(H_2POO)_3$ , foram realizados estudos de espectroscopia Raman sob altas pressões no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (LEVAP - UFPA) no intervalo de pressão entre 1 atm e 7,9 GPa utilizando o óleo mineral Nujol como meio transmissor de pressão. Para estimar o valor de pressão dentro da célula, utilizamos as linhas de emissão R1 e R2 do Rubi através da fórmula na EQ3.6. Na Figura 4.3 mostramos a comparação dos os espectros Raman do monocristal  $MHyMn(H_2POO)_3$  sob altas pressões que estão divididos em três regiões espectrais no intervalo entre 50 - 2600  $cm^{-1}$ .

Em condições de pressão ambiente o sistema encontra-se na fase ortorrômbica ( $\alpha$ ) pertencendo ao grupo espacial  $Pnma$ . Os espectros Raman permanecem similares ao longo do intervalo de pressão entre 1 atm e 1,1 GPa com exceção do surgimento de novos modos a partir de 0,4 GPa para a região abaixo de 100  $cm^{-1}$ . O surgimento destes modos indicam o início de alterações sutis na estrutura do sistema que podem estar relacionados ao efeito de redução das distâncias interatômicas nas unidades de octaedros  $MnO_6$ . A região entre 700 e 1200  $cm^{-1}$  relacionada as vibrações dos grupos  $PO_2$ ,  $PH_2$  e  $NH_2$  permanece estável, apresentando poucas mudanças em sua assinatura espectral como o deslocamento das bandas Raman para altos valores de número de onda, similar ao observado na primeira região. A Figura 4.4 mostra o

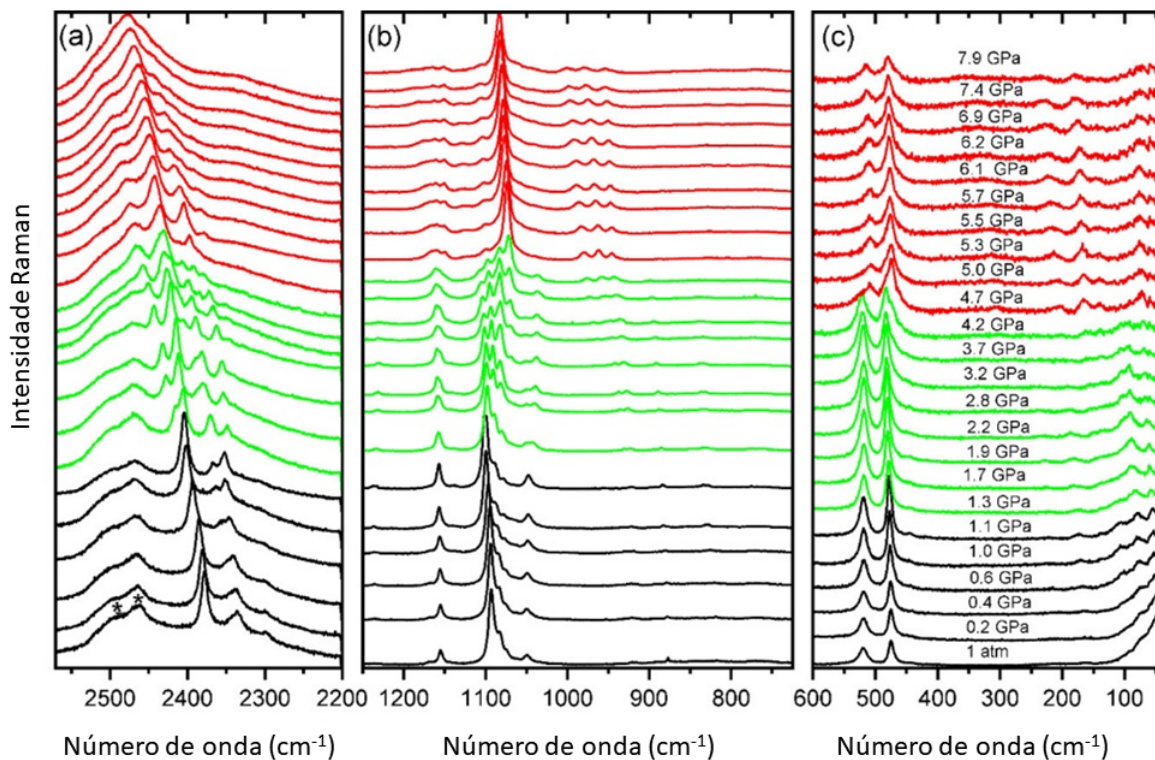


Figura 4.3: Espectro Raman do monocristal  $MHyMn(H_2POO)_3$  sob altas pressões no intervalo entre 1 atm e 7,9 GPa retirado da referência<sup>13</sup>. \*Picos do óleo mineral Nujol.

comportamento dos modos com o aumento da pressão, onde todos os modos apresentam um deslocamento para altos valores de número de onda, com exceção dos modos próximos de  $1050$  e  $519\text{ cm}^{-1}$  que exibem um taxa ( $\alpha = d\omega/dp$ ) de  $-1,77$  e  $-0,77\text{ (cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}\text{)}$ , respectivamente. Já para a região entre  $2200$  e  $2600\text{ cm}^{-1}$ , relacionada as vibrações de estiramento simétrico e anti-simétrico do grupo  $PH_2$ , temos o surgimento de uma nova banda em torno de  $2350\text{ cm}^{-1}$  em  $1,0\text{ GPa}$ , novamente sendo um forte indício de mudanças na estrutura do cristal  $MHyMn(H_2POO)_3$ . Estudos de difração de monocristal realizados por Maczka e colaboradores<sup>13</sup> mostram que nesta fase as ligações  $NH\dots O$  responsáveis pela conexão das estruturas  $H_2POO^-$  atuam de forma a estabilizar as moléculas de  $MHy$  fora das cavidades do cristal (ver Figura 4.1).

A partir de  $1,3\text{ GPa}$  identificamos a primeira transição de fase estrutural que leva o material da fase ortorrômbica (espectros em preto) para a fase monoclínica  $\gamma$  (espectros em verde) que passa a pertencer ao grupo espacial  $P2_1/n$ <sup>13</sup>. Para a região entre  $50$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  alterações nas intensidades relativas de muitas bandas são observadas, evidenciando a divisão dos modos associados aos grupos  $MnPO_2$ . Tais modificações sugerem um aumento na distorção da rede para a fase  $\gamma$ , uma vez que esta fase exibe alta rigidez nas ligações de hipofosfatos e grande compressão dos octaedros  $MnO_6$ . A ocorrência de divisão de bandas, especialmente para os modos  $\nu_s(PH_2)$ ,  $\tau(PH_2)$  e  $\nu_s(PO_2)$  em  $2404$ ,  $1048$  e  $922\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, dão indícios da ocorrência de fortes mudanças no sistema. Algumas bandas exibem maior alteração em sua intensidade como, por exemplo, a banda de  $2366\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.3) sendo estas mudanças, portanto, mais pronunciadas para as bandas Raman relacionadas as vibrações internas do grupo ligante  $H_2PO_2$  em comparação com

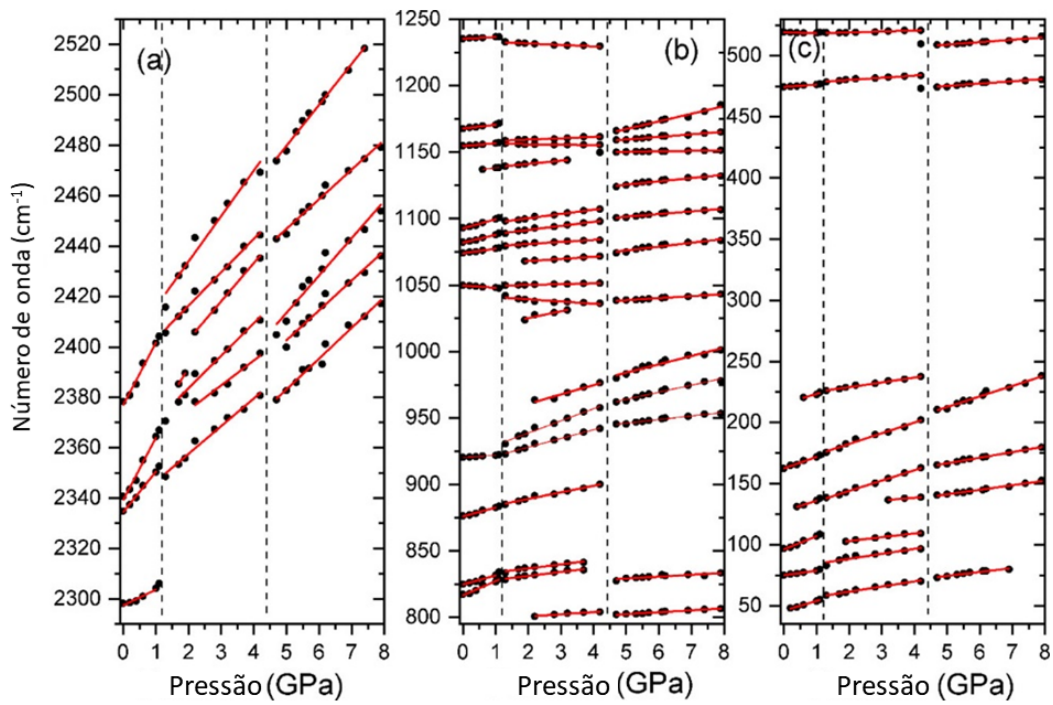


Figura 4.4: Dependência dos modos normais com a pressão (bolas pretas) ajustadas com uma função linear do tipo  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$  (curvas em vermelho) retirado da referência<sup>13</sup>.

as vibrações dos cations  $MHy^+$ . Esta divisão indica que a transição de fase acarreta na diminuição da simetria e, portanto, ao aumento do número de ligantes  $H_2POO^-$  não-equivalentes. Poucas alterações nos modos do grupo  $MHy^+$ , em comparação com os modos do grupo hipofosfato, sugerem que a fase de alta pressão permanece com apenas um cátion  $MHy^+$  independente, preservando sua estrutura durante a transição de fase. Assim, tais características são consistentes com a transição para a fase monoclinica  $\gamma$ , que de acordo com o estudo de difração de Raios-X, leva ao aumento do número de ligantes independentes  $H_2POO^-$  de dois, na fase  $\alpha$ , para três na fase de alta pressão  $\gamma$ <sup>13</sup>. Vale acrescentar que os coeficientes de pressão  $d\omega/dp$  da fase  $\gamma$  são significativamente menores para a maioria dos modos Raman, em comparação com os valores da fase de pressão ambiente, o que sugere uma menor compressão da fase  $\gamma$ . Estes valores podem ser encontrados na Tabela 4.4.

Ao atingirmos o valor de pressão de 4,7 GPa, identificamos a segunda transição de fase  $\delta$  (espectros em vermelho) responsável por novas mudanças no espectro Raman para números de ondas mais baixos (Figuras 4.3 e 4.4). Os modos  $\delta(PO_2)$  observados em 521 e 484  $cm^{-1}$  em 4,2 GPa sofrem deslocamento para 509 e 474  $cm^{-1}$  em 4,7 GPa, respectivamente. Alterações de intensidade, especialmente para a região entre 1000 - 1200  $cm^{-1}$  e para os modos da rede abaixo de 300  $cm^{-1}$ . As bandas em 1229, 900 e 238  $cm^{-1}$  (4,2 GPa) que estão relacionadas aos cations  $MHy^+$  não são mais visíveis em 4,7 GPa, indicando o início de uma transição de fase de primeira ordem entre 4,2 e 4,7 GPa que pode estar associada a um aumento da distorção na estrutura manganês-hipofosfato<sup>13</sup>. Ao compararmos estas mudanças com as observadas entre 1,1 e 1,3 GPa, percebemos a ocorrência de uma reconstrução muito grande da estrutura, uma vez que o número de modos observados é semelhante ao da fase  $\gamma$ , o número de  $H_2PO_2$  independente conectados à estrutura parece ser preservado na fase  $\delta$  de alta pressão. O desaparecimento dos modos relacionados ao

cátion  $MHy^+$  sugere a ocorrência de desordem desses cátions. Grandes valores dos coeficientes de pressão  $d\omega/dp$  (ver Tabela 4.4) indicam que a fase  $\delta$  ainda é fortemente compressível.

Tabela 4.1: *Parâmetros dos ajustes Raman*

Fase ambiente $\alpha$		Fase alta pressão $\gamma$		Fase alta pressão $\delta$		Assignment
$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	$\omega_0$	$\alpha$	
$(cm^{-1})$	$(cm^{-1} GPa^{-1})$	$(cm^{-1})$	$(cm^{-1} GPa^{-1})$	$(cm^{-1})$	$(cm^{-1} GPa^{-1})$	
2376.9	24.75	2397.8	18.03	2398.3	16.28	$\nu_s(PH_2)$
		2389.9	13.24	2388.0	11.76	$\nu_s(PH_2)$
		2372.6	15.16			$\nu_s(PH_2)$
2339.2	24.69	2347.5	22.1			$\nu_s(PH_2)$
		2357.8	12.91	2339.4	14.82	$\nu_s(PH_2)$
		2355.1	9.89	2343.3	11.86	$\nu_s(PH_2)$
2334.4	16.03	2335.6	10.98	2322.0	12.23	$\nu_s(PH_2)$
2297.5	6.22					$\nu_s(PH_2)$
1235.3	1.22	1233.8	-1.09			$\rho(CH_3) + \omega(NH_2)$
1167.8	2.76					$\nu_{as}(PO_2) + \delta(PH_2)$
1154.6	2.09	1157.4	1.02	1138.6	5.74	$\nu_{as}(PO_2) + \delta(PH_2)$
		1156.5	-0.29	1149.7	1.95	$\nu_{as}(PO_2) + \delta(PH_2)$
				1148.1	0.40	$\nu_{as}(PO_2) + \delta(PH_2)$
1135.4	2.74	1136.4	2.37	1113.1	2.48	$\rho(CH_3) + \tau(NH_2^+)$
1092.7	6.81	1093.8	3.23			$\nu_s(PO_2) + \omega(PH_2)$
1081.9	5.94	1085.5	3.02	1091.2	2.03	$\nu_s(PO_2) + \omega(PH_2)$
1074.0	3.37	1077.8	1.53			$\nu_s(PO_2) + \omega(PH_2)$
		1065.0	1.56	1061.4	2.91	$\nu_s(PO_2) + \omega(PH_2)$
1049.7	-1.77	1049.0	0.56			$\nu_s(PO_2)$
		1042.6	-1.64	1031.1	1.52	$\nu_s(PO_2)$
		1014.9	5.14			$\nu_s(PO_2)$
		946.5	7.08	952.8	6.28	$\tau(PH_2)$
		920.5	9.11	937.1	5.39	$\tau(PH_2)$
920.4	1.55	914.9	6.57	932.4	2.72	$\tau(PH_2)$
876.0	6.63	879.3	4.94			$\nu_s(CNN)$
824.8	6.79	830.8	3.05			$\rho(PH_2)$
816.7	10.70	825.2	3.00	822.06	1.44	$\rho(PH_2)$
		797.3	1.68	795.2	1.45	$\rho(PH_2)$
519.2	-0.77	517.6	0.72	499.3	1.97	$\delta(PO_2)$
474.4	2.00	476.7	1.74	465.8	1.90	$\delta(PO_2)$
215.5	7.82	221.1	3.93			$\tau(CH_3)$
162.4	9.35	164.9	8.76	169.3	8.67	$T'(H_2POO^-)$
127.4	8.50	127.0	8.46	143.6	4.58	$L'(H_2POO^-)$
		129.8	2.14	122.5	3.73	$L'(H_2POO^-)$
96.2	10.73	96.9	3.05			$L'(H_2POO^-)$
75.0	3.73	80.3	4.06			$L'(H_2POO^-) + L(MnO_6)$
46.1	7.92	53.1	4.22	58.6	3.17	$L(MnO_6)$

## 4.2.1 Descompressão

Foram tomados durante a descompressão 15 (quinze) espectros Raman no intervalo entre 7,6 GPa e 1 atm como mostra a Figura 4.5.

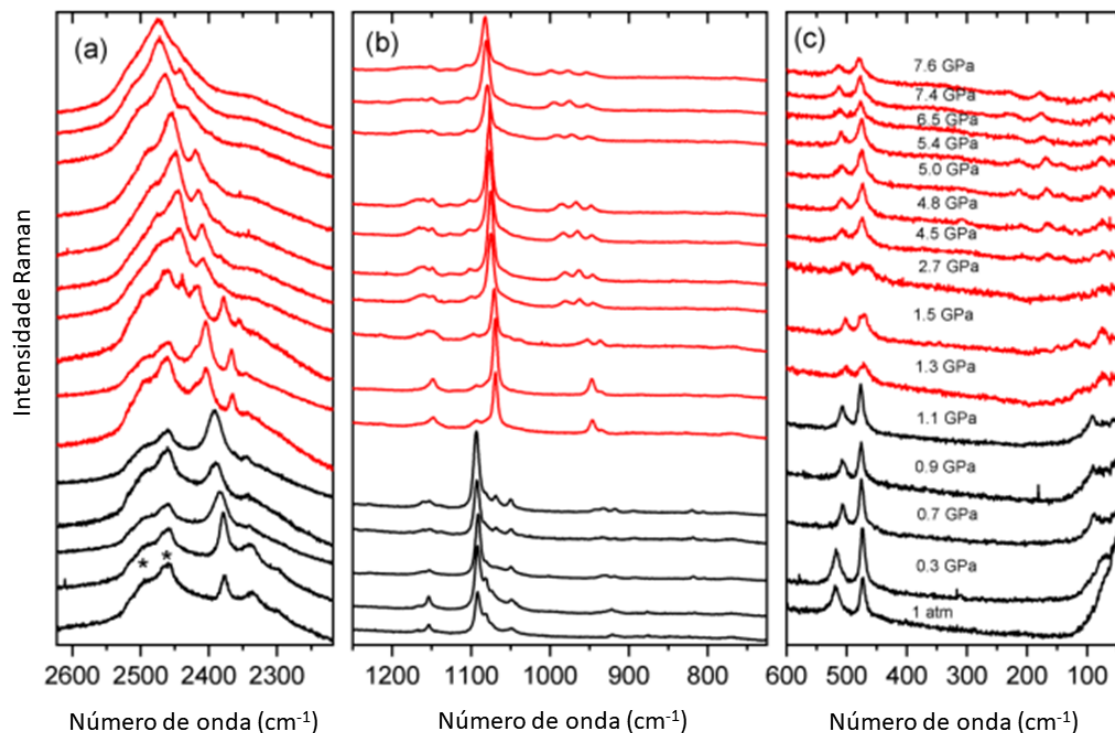


Figura 4.5: Dependência dos modos normais com a pressão (bolas pretas) ajustadas com uma função linear do tipo  $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P$  (curvas em vermelho) retirado da referência<sup>13</sup>.

Os espectros permanecem semelhantes até 1,3 GPa. Em particular, a banda mais intensa observada em  $1082 \text{ cm}^{-1}$  (em 7,6 GPa) muda para números de onda mais baixos na diminuição da pressão (para  $1069 \text{ cm}^{-1}$  em 1,3 GPa), mas sua intensidade permanece semelhante na faixa de 1,3 - 7,9 GPa. O mesmo comportamento é observado para os modos  $\delta(\text{PO}_2)$ , que mudam de  $513$  e  $478 \text{ cm}^{-1}$  a 7,6 GPa para  $500$  e  $471 \text{ cm}^{-1}$  a 1,3 GPa. Assim, os espectros Raman não mostram qualquer evidência da transformação para a fase  $\gamma$  até 1,3 GPa. É importante notar, entretanto, que em 2,7 GPa, o modo  $\tau(\text{PH}_2)$  em  $980 \text{ cm}^{-1}$  desaparece e em 1,5 e 1,3 GPa, a intensidade do modo  $\tau(\text{PH}_2)$  próximo a  $935 \text{ cm}^{-1}$  diminui. Além disso, a intensidade relativa de alguns modos de rede muda. Essas mudanças provavelmente não estão relacionadas a uma transição de fase sutil, mas a uma ligeira reorientação da amostra durante o experimento de descompressão<sup>13</sup>.

Quando a pressão diminui para 1,1 GPa e abaixo, o espectro torna-se muito semelhantes aos registrados na mesma faixa de pressão durante o experimento de compressão. Os dados Raman indicam que a fase de pressão ambiente foi recuperada. Além disso, durante o experimento de descompressão, a transição de fase parece ocorrer da fase de pressão mais alta  $\delta$  para a fase de pressão ambiente  $\alpha$ , ou seja, a transição de fase entre a fase  $\gamma$  e  $\delta$  é suprimida e a fase  $\delta$  parece estar estável abaixo para 1,3 GPa, ao passo que apareceu no experimento de compressão acima de 4,2 GPa. A ocorrência de uma histerese de pressão muito grande é

---

consistente com diferenças muito grandes na estrutura cristalina da fase  $\delta$  e nas estruturas das fases  $\alpha$  e  $\gamma$ .

# Capítulo 5

## Conclusões

Nesse trabalho mostramos o comportamento da amostra  $MHyMn(H_2POO)_3$  sob altas pressões no intervalo entre 1 atm - 7,9 GPa, onde são observadas 2 transições de fase nos valores em torno de 1,3 GPa (fase  $\alpha \rightarrow \gamma$ ) e 4,7 GPa (fase  $\gamma \rightarrow \delta$ ).

A primeira transição é marcada por alterações na região de modos da rede evidenciando a divisão dos modos associados aos grupos  $MnPO_2$  que acarreta na diminuição da simetria e aumento do número de ligantes  $H_2POO^-$  não-equivalentes. Poucas alterações nos modos do grupo  $MHy^+$ , em comparação com os modos do grupo hipofosfato, sugerem que a fase de alta pressão preserve sua estrutura durante esta transição. Durante a segunda transição de fase, as bandas em 1229, 900 e 238  $cm^{-1}$  (4,2 GPa) deixam de ser observadas em 4,7 GPa. Isto pode estar associado a um aumento da distorção na estrutura manganês-hipofosfato. É plausível supor a ocorrência de uma reconstrução na estrutura, uma vez que o número de modos observados é semelhante ao da fase  $\gamma$ , preservando o número de  $H_2PO_2$  independente conectados à estrutura na fase  $\delta$ . O desaparecimento dos modos relacionados ao cátion  $MHy^+$  sugere a ocorrência de desordem desses cátions.

Durante a descompressão temos a supressão da fase  $\gamma$ , onde o sistema  $MHyMn(H_2POO)_3$  vai da fase  $\delta$  para a fase  $\alpha$ . Uma histerese de pressão muito grande é observada e indica que a estrutura recupera as características da fase de pressão ambiente.

# Bibliografia

- [1] Weiqiang Chen, Saikat Bhaumik, Sjoerd A. Veldhuis, Guichuan Xing, Qiang Xu, Michael Gratzel, Subodh Mhaisalkar, Nripan Mathews, and Tze Chien Sum. Giant five-photon absorption from multi-dimensional core-shell halide perovskite colloidal nanocrystals. *Nature Communications*, 8, may 2017.
- [2] H. Yurtseven and A. Aslan. Calculation of the Raman frequency and the damping constant (linewidth) of the stretching modes for the metal-organic compound DMMg close to the paraelectric-ferroelectric transitions. *Ferroelectrics*, 526(1):9–15, apr 2018.
- [3] Wen Zhang and Ren-Gen Xiong. *Ferroelectric MetalOrganic Frameworks*, 2012.
- [4] Zhenhong Wei, Wei Qiang Liao, Yuan Yuan Tang, Peng Fei Li, Ping Ping Shi, Hu Cai, and Ren Gen Xiong. Discovery of an Antiperovskite Ferroelectric in  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3(\text{MnBr}_3)(\text{MnBr}_4)$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 140(26):8110–8113, 2018.
- [5] Constantinos C. Stoumpos, Lingling Mao, Christos D. Malliakas, and Mercouri G. Kanatzidis. Structure-Band Gap Relationships in Hexagonal Polytypes and Low-Dimensional Structures of Hybrid Tin Iodide Perovskites. *Inorg. Chem.*, 56(1):56–73, jan 2017.
- [6] . Nanomaterials, structures e spectroscopy. Disponível em: <http://sites.bu.edu/xling/facilities/>. Acesso em: 08 Maio 2019, 2019.
- [7] . Laser line bandpass filter - laser line optical filter. Disponível em: <https://www.newport.com/f/laser-line-bandpass-filters>. Acesso em: 08 Maio 2019, 2019.
- [8] . Laser line bandpass filter - laser line optical filter. Disponível em: <http://www.iosoptics.com/coating-services.html>. Acesso em: 06 Dezembro 2019, 2019.
- [9] . Edge filters vs. notch filters for raman instrumentation - semrock. Disponível em: <https://www.semrock.com/edge-filters-vs-notch-filters-for-raman-instrumentation.aspx>. Acesso em: 06 Dezembro 2019, 2019.
- [10] . What is the ccd? detailed explanation - photography course. Disponível em: <https://photographycourse.net/what-is-the-ccd/>. Acesso em: 06 Dezembro 2019, 2019.
- [11] . pages.cnpem.br. Disponível em: <http://pages.cnpem.br/pibic/wp-content/uploads/sites/52/2012/04/T%C3%A9cnicas-de-luz-s%C3%ADncrotron-sob-condi%C3%A7%C3%B5es-extremas.pdf>. Acesso em: 18 julho 2021, 2021.

- 
- [12] . [www.almax-easylab.com](http://www.almax-easylab.com). Disponível em: <https://www.almax-easylab.com/ProductDetails.aspx?id=42&IID=10025>. Acesso em: 18 julho 2021, 2021.
- [13] Mirosław Maczka, Szymon Sobczak, Mikolaj Kryś, Fabio Furtado Leite, Waldeci Paraguassu, and Andrzej Katrusiak. Mechanism of Pressure-Induced Phase Transitions and Structure–Property Relations in Methylhydrazinium Manganese Hypophosphite Perovskites. *J. Phys. Chem. C*, 125(18):10121–10129, apr 2021.
- [14] . [sites.unicentro.br](http://sites.unicentro.br). Disponível em: <https://sites.unicentro.br/wp/gfama/estruturas-perovskita/>. Acesso em: 17 julho 2021, 2021.
- [15] Kousuke Nakada, Yuki Matsumoto, Yukihiro Shimoi, Koji Yamada, and Yukio Furukawa. Temperature-dependent evolution of Raman spectra of methylammonium lead halide perovskites,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $X = \text{I}, \text{Br}$ ). *Molecules*, 24(3):1–10, feb 2019.
- [16] Maksym V. Kovalenko, Loredana Protesescu, and Maryna I. Bodnarchuk. Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science (80-. )*, 358(6364):745–750, 2017.
- [17] Ronald E Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(6382):136–138, 1992.
- [18] Wei Li, Zheming Wang, Felix Deschler, Song Gao, Richard H Friend, and Anthony K Cheetham. Chemically diverse and multifunctional. *Nat. Rev. Mater.*, 2(3):16099, 2017.
- [19] V M Goldschmidt. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926.
- [20] Christopher J. Bartel, Christopher Sutton, Bryan R. Goldsmith, Runhai Ouyang, Charles B. Musgrave, Luca M. Ghiringhelli, and Matthias Scheffler. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Sci. Adv.*, 5(2):1–10, 2019.
- [21] Jiyu Tian, David B. Cordes, Claudio Quarti, David Beljonne, Alexandra M.Z. Slawin, Eli Zysman-Colman, and Finlay D. Morrison. Stable 6H Organic-Inorganic Hybrid Lead Perovskite and Competitive Formation of 6H and 3C Perovskite Structure with Mixed A Cations. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2(8):5427–5437, aug 2019.
- [22] Yani Chen, Yong Sun, Jiajun Peng, Junhui Tang, Kaibo Zheng, and Ziqi Liang. 2D Ruddlesden–Popper Perovskites for Optoelectronics. *Adv. Mater.*, 30(2):1–15, 2018.
- [23] Jacky Even, Laurent Pedesseau, and Claudine Katan. Understanding quantum confinement of charge carriers in layered 2D hybrid perovskites. *ChemPhysChem*, 15(17):3733–3741, 2014.
- [24] Organic-inorganic interactions of single crystalline organolead halide perovskites studied by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(27):18112–18118, 2016.
- [25] Wei Jian Xu, Zi Yi Du, Wei Xiong Zhang, and Xiao Ming Chen. Structural phase transitions in perovskite compounds based on diatomic or multiatomic bridges. *CrystEngComm*, 18(41):7915–7928, 2016.

- 
- [26] Yue Wu, Sammy Shaker, Federico Brivio, Ramaswamy Murugavel, Paul D. Bristowe, and Anthony K. Cheetham. Mn(H<sub>2</sub>POO)<sub>3</sub>: A New Family of Hybrid Perovskites Based on the Hypophosphite Ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(47):16999–17002, nov 2017.
- [27] Oswaldo. Sala. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, volume 2. Editora Unesp;, 2011.
- [28] L.G.O.L Cançado. *Raman spectroscopy of nanographites*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- [29] . web.mit.edu. Disponível em: <http://web.mit.edu/spectroscopy/history/history-modern.html>. Acesso em: 08 Maio 2019, 2019.
- [30] . Filter types for raman spectroscopy applications - semrock. Disponível em: <https://www.semrock.com/filter-types-for-raman-spectroscopy-applications.aspx>. Acesso em: 06 Dezembro 2019, 2019.
- [31] Jearl Walker David Halliday, Robert Resnick. *Fundamentals of physics*. 2011.
- [32] Abreu,A. Efeito peltier, método, o que é efeito peltier. portal são francisco. Disponível em: <https://www.portalsaofrancisco.com.br/fisica/efeito-peltier>. Acesso em: 06 Dezembro 2019, 2018.
- [33] Redação , P., 2017. Fossa das marianas: 5 fatos sobre o lugar mais profundo dos oceanos. segredos do mundo. Disponível em: <https://segredosdomundo.r7.com/fossa-das-marianas-5-curiosidades-sobre-o-lugar-mais-profundo-dos-oceanos/>. Acesso em: 18 julho 2021, 2021.
- [34] Mirosław Maczka, Anna Gacgor, Adam Pikul, and Dagmara Stefanska. Novel hypophosphite hybrid perovskites of [CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Mn(H<sub>2</sub>POO)<sub>3</sub>] and [CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>][Mn(H<sub>2</sub>POO)<sub>2.83</sub>(HCOO)<sub>0.17</sub>] exhibiting antiferromagnetic order and red photoluminescence. *RSC Adv.*, 10(32):19020–19026, may 2020.
- [35] Mirosław Maczka, Szymon Sobczak, Mikolaj Kryś, Fabio Furtado Leite, Andrzej Katrusiak, Uniwersytetu Poznanskiego, De Fisica, and Universidade Federal. Supporting information for Mechanism of Pressure-Induced Phase Transitions and Structure- Property Relations in Methylhydrazinium Manganese Hypophosphite Perovskite § Faculty. pages 1–11.