



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Fundação instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís – MA

Agência de Inovação, Empreendedorismo, Pesquisa, Pós-Graduação e
Internacionalização

Centro de Ciências de Imperatriz – CCIIm

Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



HILTON BESERRA DA SILVA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E VIBRACIONAIS
DAS CERÂMICAS Fe_2WO_6 E $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva

Imperatriz – MA, 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO



Fundação instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís – MA

Agência de Inovação, Empreendedorismo, Pesquisa, Pós-Graduação e
Internacionalização

Centro de Ciências de Imperatriz – CCIIm

Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM

HILTON BESERRA DA SILVA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E VIBRACIONAIS
DAS CERÂMICAS Fe_2WO_6 E $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva

IMPERATRIZ – MA, 2024

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Beserra da Silva, Hilton.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E VIBRACIONAIS
DAS CERÂMICAS Fe_2WO_6 E $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ / Hilton Beserra da
Silva. - 2024.

115 p.

Orientador(a): Gilberto Dantas Saraiva.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz - Ma, 2024.

1. Fe_2WO_6 . 2. $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$. 3. Espectroscopia Raman.
4. Dft. I. Dantas Saraiva, Gilberto. II. Título.



Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno Hilton Beserra da Silva apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 29/11/2024.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof^ª. Dr^ª. Gilberto Dantas Saraiva (PPGCM/UECE - Feclesc) - Presidente e Orientador(a).

Prof. Dr. Antônio Joel Ramiro de Castro (UFC)- Avaliador externo.

Prof. Dr. Francisco Ferreira de Sousa (PPGCM/UFPA) - Avaliador interno.

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser sempre fiel comigo mesmo quando eu mesmo não consigo ser.

Agradeço secundamente aos meus pais, Antonia Ilma Bezerra da Silva e Milton Cesar Alves da Silva e ao meu irmão Willker Beserra da Silva por serem meu apoio por muito tempo.

Agradeço ao Prof. Dr. Gilberto Dantas Saraiva por toda orientação, conselho e encorajamento ao longo desta caminhada de Mestrado.

Agradeço ao Prof. Dr. Sergio Gomes pela oportunidade que tive de aprender com cada aula e cada palavra de encorajamento.

Agradeço ao Me. Raí Figueredo Jucá por toda orientação e ensino repassado ao longo deste período.

Agradeço em especial aos meus amigos, tanto durante o período de mestrado, quanto na vida: Francisco Darley Cornélio Ribeiro, Aline Alves de Freitas, Francisco Dânio Cornélio Ribeiro, Francisco Wallis Sousa Rodrigues, Francisco Nathanael Batista Domingos e a todos que estiveram comigo nesta caminhada.

Agradeço em especial também, a minha amada esposa Kauanny da Silva Nascimento, por estar comigo e me apoiar, sendo paciente, compreensiva, companheira e um porto seguro.

Agradeço também em especial aos meus pastores: Joseana Souza Silva Rodrigues e Hugo Artur Rodrigues do Nascimento que foram os primeiros a acreditarem em mim para começar essa caminhada de formação profissional.

Agradeço a instituição Universidade Federal do Maranhão - UFMA, e ao programa PPGCM.

Agradeço a Universidade Federal do Ceará – UFC, pela colaboração nas análises que foram utilizadas neste trabalho.

Agradeço a FUNCAP pelo apoio financeiro.

Agradeço a CNPq pelo apoio financeiro.

EPÍGRAFE

(...) Faltava agora aceitar que mesmo a mais vermelha das rosas, a mais especial, jamais deixará de ter espinhos.

(Livro: **A menina feita de espinhos**).

RESUMO

Nesta pesquisa, foram sintetizadas e caracterizadas as cerâmicas policristalinas Fe_2WO_6 e $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$. A cerâmica de tungstato de ferro (Fe_2WO_6) foi sintetizada na forma de pó, por reação do estado sólido. Inicialmente, a amostra foi estudada em condições ambientes (300 K) através das técnicas de difração de raios X e espectroscopia Raman. Além disso, a teoria do funcional da densidade (DFT) foi aplicada para determinar os modos vibracionais Raman, visando compreender e elucidar as propriedades vibracionais, estruturais e eletrônicas do cristal em condições ambientes. Em seguida, foi realizado um estudo das propriedades vibracionais e estruturais sob variação de pressão e temperatura, usando espectroscopia Raman. As medições experimentais de espectroscopia Raman sob altas pressões foram realizadas no intervalo de 0,0-7,0 GPa e em condições de baixas temperaturas na faixa de 300-10 K. Os resultados mostraram que o cristal de Fe_2WO_6 apresenta estabilidade estrutural para os valores de pressão e temperatura estudados. A análise de componentes principais (PCA) e a análise hierárquica de cluster (HCA) foram empregadas para avaliar as faixas de pressão e temperatura propícias às transformações conformacionais na fase do cristal de Fe_2WO_6 . A cerâmica policristalina de $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ foi sintetizada de forma semelhante por meio de reação do estado sólido. A amostra foi caracterizada por difração de raios X em pó (XRPD), espectroscopia Raman e infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), cálculos dinâmicos de rede e análises de propriedades eletrônicas. A análise de raios X mostrou que a estrutura cristalina da cerâmica pertence ao sistema tetragonal com o grupo espacial P_4/ncc e quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$). As micrografias SEM apresentaram uma morfologia de microplacas em camadas, com alguma irregularidade tanto no tamanho quanto nas formas. Em relação às propriedades vibracionais, o cálculo teórico foi realizado usando um modelo de íon rígido para atribuir os modos experimentais Raman e IR. Adicionalmente, cálculos de propriedades eletrônicas foram conduzidos usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Palavras-chave: Fe_2WO_6 ; $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$; Espectroscopia Raman; DFT.

ABSTRACT

In this research, the polycrystalline ceramics Fe_2WO_6 and $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ were synthesized and characterized. The iron tungstate (Fe_2WO_6) ceramic was synthesized in powder form by solid-state reaction. Initially, the sample was studied under ambient conditions (300 K) using X-ray diffraction and Raman spectroscopy techniques. Furthermore, density functional theory (DFT) was applied to determine the Raman vibrational modes, aiming to understand and elucidate the vibrational, structural, and electronic properties of the crystal under ambient conditions. Subsequently, a study of the vibrational and structural properties under varying pressure and temperature was conducted using Raman spectroscopy. The experimental measurements of Raman spectroscopy under high pressures were performed in the range of 0.0–7.0 GPa and at low temperatures between 300–10 K. The results showed that the Fe_2WO_6 crystal is stable for the pressure and temperature values studied. Principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) were used to evaluate the pressure and temperature ranges conducive to conformational transformations in the Fe_2WO_6 crystal phase. The polycrystalline ceramic $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ was synthesized in a similar manner through solid-state reaction. The sample was characterized by powder X-ray diffraction (XRPD), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), lattice dynamic calculations, and electronic property analyses. X-ray analysis showed that the crystal structure of the ceramic belongs to the tetragonal system with the P_4/ncc space group and four formula units per unit cell ($Z = 4$). The SEM micrographs showed a morphology of layered microplates, with some irregularity in size and shape. Regarding vibrational properties, the theoretical calculation was performed using a rigid-ion model to assign the experimental Raman and IR modes. Additionally, electronic property calculations were conducted using Density Functional Theory (DFT).

Keywords: Fe_2WO_6 ; $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$; Raman spectroscopy; DFT.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura das duas subcategorias dos tungstatos: A) Volframita e B) Scheelita.....	20
Figura 2	Diagrama representando a síntese do tungstato de ferro Fe_2WO_6 a partir de diferentes temperaturas.....	22
Figura 3	Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X.....	24
Figura 4	Representação simples de um difratômetro.....	25
Figura 5	Representação gráfica da pontuação PCA aplicado em espectros Raman de altas pressões.....	30
Figura 6	Análise Dendrograma HCA aplicado aos espectros Raman de altas pressões calculadas com base correlação da distância.....	30
Figura 7	Representação dos mecanismos de espalhamento Stokes, Rayleigh e anti-Stokes respectivamente.....	32
Figura 8	Representação dos resultados obtidos para a dependência da largura e do deslocamento no arranjo cristalino do silício em relação a temperatura.....	36
Figura 9	Deslocamento das linhas espectrais Raman do material Rubi da célula hidrostática referente ao modo longitudinal em relação a pressão.....	38
Figura 10	Exemplificação da intensidade das forças geradas sobre um dipolo a partir de um campo elétrico oscilante.....	40
Figura 11	Representação dos níveis de energia a partir da ideia de um oscilador harmônico.....	41
Figura 12	Representação dos aparatos, almofariz e um pistilo, utilizados na pulverização dos reagentes precursores.....	42
Figura 13	Representação do produto dentro de um recipiente não fundível à temperatura utilizada, dentro forno mufla à 950°C	43
Figura 14	Imagem do equipamento Rigaku D/MAX-B utilizado para difratometria de raios X do material policristalino Fe_2WO_6	44
Figura 15	Imagem do equipamento espectrômetro Horiba-Jobin Yvon T64000 equipado com um microscópio Olympus e um LN2-cooled CCD utilizado para obtenção dos espectros Raman ambiente e dependentes da mudança de temperatura e pressão do Fe_2WO_6	47
Figura 16	Imagem do aparato “dedo frio” responsável pelas análises de espectroscopia Raman a baixas temperaturas.....	48
Figura 17	Imagem de uma gaxeta através de um microscópio, no qual é possível observar o orifício onde ficam o material e o rubi submersos em um líquido transmissor de pressão.....	49
Figura 18	Imagem da célula de pressão utilizada para obter a análise do espectro Raman a altas temperaturas e a representação de um esquema da célula de pressão montada para a aplicação da pressão sobre o material.	50
Figura 19	Imagem do espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier Vertex 70v.....	52
Figura 20	Imagem do Difrátograma de Raios X referente ao material Fe_2WO_6	55
Figura 21	Imagem do espectro Raman do material Fe_2WO_6 com um range de $75 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ e os modos de rede representado em conjunto com um range de $75 - 180 \text{ cm}^{-1}$	57

Figura 22	Representação de alguns deslocamentos atômicos relacionados aos seus respectivos números de ondas calculados.....	61
Figura 23	Evolução da dependência dos modos vibracionais do espectro Raman do Fe_2WO_6 dependente da temperatura ao longo de a) $80 - 165 \text{ cm}^{-1}$ e b) $200 - 950 \text{ cm}^{-1}$	63
Figura 24	$d\omega/dT$ referente a faixa espectral: a) $80 - 145 \text{ cm}^{-1}$, b) $180 - 570 \text{ cm}^{-1}$ e c) $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$	64
Figura 25	Evolução da dependência dos modos vibracionais do espectro Raman do Fe_2WO_6 dependente da pressão ao longo de a) $80 - 160 \text{ cm}^{-1}$, b) $170 - 550 \text{ cm}^{-1}$ e c) $550 - 1000 \text{ cm}^{-1}$	66
Figura 26	$d\omega/dP$ referente a faixa espectral: a) $80 - 145 \text{ cm}^{-1}$, b) $180 - 570 \text{ cm}^{-1}$ e c) $600 - 900 \text{ cm}^{-1}$	67
Figura 27	Representação das variações relativas dos parâmetros da rede como L/L_0 em relação à pressão hidrostática externa.....	75
Figura 28	Correlações das mudanças espectrais usando as técnicas de a) PCA e b) HCA no espectro Raman dependente da variação de temperatura.....	79
Figura 29	Correlações das mudanças espectrais usando as técnicas de a) PCA e b) HCA no espectro Raman dependente da variação da pressão.....	80
Figura 30	Análises eletrônicas sobre $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$, sendo: a) estrutura de banda e b) a densidade calculada de Estados do $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$	81
Figura 31	Representação da Densidade Calculada de Estados (PDOS) de $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ selecionada por átomo.....	82
Figura 32	Célula unitária do composto $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	83
Figura 33	Análise de raios X da cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ refinado pela técnica Rietveld.....	84
Figura 34	Espectros Raman experimentais de cristais de $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ em temperatura ambiente.....	85
Figura 35	Espectro IR experimental de cerâmicas $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ em temperatura ambiente.....	86
Figura 36	Representação de alguns deslocamentos atômicos relacionados aos seus respectivos números de ondas calculados.....	94
Figura 37	Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para amostra $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ sintetizada.....	96
Figura 38	Histograma do tamanho de partícula obtido na análise de MEV.....	96
Figura 39	Estrutura de banda e densidade de estados (PDOS) do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	97
Figura 40	Representação da Densidade Calculada de Estados (PDOS) de $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ selecionada por átomo.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comparação dos parâmetros de rede obtidos do refinamento do material policristalino após a análise de difração de raios X e os dados referente ao DFT-LDA do sistema (Fe_2WO_6).	56
Tabela 2	Determinações dos modos vibracionais Raman observados e calculados do Fe_2WO_6 , juntamente com suas atribuições baseadas nos cálculos da teoria do funcional da densidade para a fase ortorrômbica, grupo espacial Pbcn (D^{14}_{2h}).	57
Tabela 3	Determinação dos modos Raman observados para o Fe_2WO_6 no range de temperatura de 300 K a 10 K.	65
Tabela 4	Modos Raman observados para o Fe_2WO_6 a 300 K e 0,0 GPa na célula interna.	68
Tabela 5	Comparação dos comprimentos de ligação obtidos em XRD e DFT-LDA para o sistema Fe_2WO_6 .	71
Tabela 6	Comparação dos ângulos de ligação obtidos por DRX e DFT-LDA para o sistema Fe_2WO_6 .	72
Tabela 7	Calculo de DFT para os parâmetros de comprimento de ligação (Å) em diversas pressões externas diferentes de 0 a 7 GPa.	74
Tabela 8	Parâmetros de ângulo de ligação (em graus) em diversas pressões externas diferentes de 0 a 7 GPa calculado a partir da DFT.	77
Tabela 9	Parâmetros de refinamento de Rietveld e coordenadas atômicas da cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$.	84
Tabela 10	Átomos e parâmetros da posição atômica.	85
Tabela 11	Modos Raman e IR observado e calculado do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ com suas atribuições baseadas na base de cálculos dinâmicos de rede.	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	17
	2.1 Materiais cerâmicos	17
	2.2 Materiais precursores das cerâmicas	18
	2.2.1 Óxidos percussores do Fe_2WO_6	19
	2.2.2 Tungstato de ferro (Fe_2WO_6)	20
	2.2.3 Precursores para o $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	22
	2.2.4 Material wesselsite $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	22
	2.3 Técnica de difração de raios X.....	23
	2.3.1 Refinamento rietveld	26
	2.4 Teoria Funcional de Densidade – DFT	27
	2.5 HCA e PCA.....	29
	2.6 Técnica de espectroscopia Raman.....	31
	2.6.1 Espectroscopia Raman no tratamento clássico.....	32
	2.6.2 Espectro Raman com variação de temperatura e pressão	34
	2.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	39
3	METODOLOGIA.....	42
	3.1 Síntese e caracterização do Fe_2WO_6	42
	3.1.1 Síntese do Fe_2WO_6	42
	3.1.2 Difração de raios X do Fe_2WO_6	43
	3.1.3 Cálculo das propriedades eletrônicas do Fe_2WO_6	45
	3.1.4 Espectroscopia Raman do Fe_2WO_6	46
	3.2 Síntese e caracterização do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	51
	3.2.1 Síntese do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	51
	3.2.2 Difração de raios X do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	51
	3.2.3 Análise morfológica do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	51
	3.2.4 Análise Raman do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	51
	3.2.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	52
	3.2.6 Cálculo computacional vibracional do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	53
	3.2.7 Cálculo das propriedades eletrônicas do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
	4.1 Resultados referente ao Fe_2WO_6	55

4.1.1 DRX do Fe_2WO_6	55
4.1.2 Espectroscopia Raman do Fe_2WO_6	56
4.1.3 Análise estrutural por estudos de DFT	71
4.1.4 HCA e PCA	79
4.1.5 Estrutura de Bandas e Densidade Parcial de estados (PDOS)	81
4.2 Resultados do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	83
4.2.1 DRX do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	83
4.2.2 Análise vibracional do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	85
4.2.3 Análise morfológica do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	95
4.2.4 PDOS do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	97
5 CONCLUSÃO	100
REFERÊNCIAS	102
APÊNDICE	115
Trabalhos Publicados	115

1 INTRODUÇÃO

Materiais semicondutores baseados em óxidos estão sendo amplamente estudados pela comunidade científica. Cerâmicas, em particular, têm atraído atenção devido à sua intrigante gama de propriedades físicas e químicas. Estas incluem fotocatalise [1,2], características estruturais e vibracionais [3–7], comportamento óptico [8,9], propriedades ferroelétricas e ferroelásticas [10], fenômenos de fotoluminescência [11,12], armazenamento de energia [13], fotoeletrocatalítica [14], supercapacitores [15], reações de evolução de hidrogênio e oxigênio [16,17], atividade antimicrobiana [18] e propriedades magnéticas [19–22], além de aplicações nas indústrias de pigmentação e corantes [23–26].

Os molibdatos e os tungstatos são materiais pertencentes a uma ampla família de compostos sólidos, podendo ser encontrada na forma de estrutura scheelita ou volframita. Essas duas estruturas podem conter cátions bivalentes de alta densidade eletrônica (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} e Sr^{2+}), que adotam uma coordenação tetraédrica, e cátions de baixa densidade eletrônica (Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}), que adotam uma coordenação octaédrica [21,22].

O tungstato de ferro (Fe_2WO_6) pertence aos compostos trivalentes (X_2WO_6 , $\text{X} = \text{Fe}^{3+}$) e exibe três fases cristalinas: α , β e γ . A formação e estabilidade desses polimorfos dependem das variações nas temperaturas de reação durante a síntese. A fase α do Fe_2WO_6 cristaliza abaixo de 800 °C, adotando uma estrutura ortorrômbica semelhante à columbita com um grupo espacial Pbcn [27]. À medida que a temperatura é elevada para 900 °C, a fase β emerge, caracterizada por uma estrutura monoclinica distorcida [28]. Acima de 900 °C, a fase γ se estabiliza, apresentando a mesma estrutura ortorrômbica observada na fase α [29]. As temperaturas citadas estão diretamente ligadas ao tempo em que o material permanece no processo de calcinação. O tungstato de ferro atrai atenção significativa em áreas tecnológicas com aplicações em fotoeletrodos [30], eletrodos pseudocapacitivos [31], atividades fotocatalíticas [32,33], armazenamento de lítio [34], atividade antibacteriana [35], defeitos e transporte de elétrons polarônicos [36], possíveis aplicações tecnológicas devido à sua natureza multiferróica [33] e propriedades estruturais polimórficas com banda proibida de 1,5-2,3 eV [36,37].

Materiais cerâmicos com identidade wesselsite, descrita por $\text{ACuSi}_4\text{O}_{10}$ (sendo $\text{A} =$ metal alcalino-terroso, como: Ca , Ba e Sr , por exemplo) pertencem à série de grupos do tipo *gillespite* $\text{ABSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{A} =$ metal alcalino-terroso; $\text{B} =$ metal de transição). A família wesselsite $\text{ACuSi}_4\text{O}_{10}$ tem uma estrutura em camadas com íons de metais alcalino-terrosos localizados internamente nas camadas do tetraedro de silicato [SiO_4]. Esses tetraedros compartilham

vértices entre si, formando uma rede bidimensional 2D estendida. O Cu^{2+} localizado no centro do complexo plano-quadrado coordenado a quatro íons de oxigênio, contribuindo para a estabilidade da estrutura [38–44].

A cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ tem sido objeto de várias investigações científicas, incluindo difração de raios X (XRD) [23,25,45–47], difração de nêutrons [48], raios X dispersivos em energia (EDX) [49] e microscopia de força atômica (AFM) [50]. Além disso, medidas de adsorção-dissorção de mesoporos de N_2 [23,24], determinação de densidade usando o método de Arquimedes [51], propriedades catalíticas [50], propriedades magnéticas [49], terapia quimiodinâmica (CDT), propriedades dielétricas [46,51], propriedades de luminescência [23] e estudo de imagens térmicas, bem como distribuição de tamanho e potencial zeta [50].

Materiais cerâmicos tem sido objeto de estudo por diferentes técnicas experimentais, dependendo das propriedades físico-químicas que foram estudadas, entre elas, a espectroscopia Raman. A análise de espectroscopia Raman trata-se de uma técnica de caracterização vibracional, apresentando uma alta resolução espectral e uma excelente sensibilidade no estudo de transição de fase nos diferentes estados da matéria [52]. A mesma possui elevada importância nos estudos de física do estado sólido, uma vez que os resultados são manifestos à medida que ocorre uma interação entre uma radiação eletromagnética e a matéria sem comprometer a amostra estudada [53,54]. Estudos vibracionais usando espectroscopia Raman com variação nos parâmetros termodinâmicos ou de pressão, apresentam ótimos resultados sobre as capacidades e transições dos materiais, tendo em vista perspectivas tanto de estabilidade quanto distorções estruturais, além de incentivar a formulação de novos padrões, no qual serão visados a partir de condições extremas para possíveis aplicabilidades [55,56], assim como um bom suporte no entendimento dos fenômenos que envolvem a junção de quase-partículas com fônons [57].

A variação de temperatura tem sido muito empregada no estudo de diversos materiais podendo ser esses, totalmente inorgânicos ou híbridos (que possui uma composição átomos de materiais orgânicos e inorgânicos), visando observar diferenças nas propriedades dessa classe de substâncias (ou compostos) [58,59]. Estudos realizados a partir de variações de temperatura controladas em dispositivos como espectroscópio Raman podem apresentar algumas variações nos espectros, como o alargamento dos modos Raman [52,54], assim como os deslocamentos espectrais das bandas no sentido de baixa frequência [52,55]. A elevação de energia térmica sobre o material provoca uma variação na elasticidade do meio cristalino, causando assim, um aumento nos espaços entre as partículas do material, necessitando assim de uma menor energia para manter a frequência vibracional atômica. O aumento nos espaços interatômicos de

equilíbrio a partir do acréscimo de colisões, causam mudanças na amplitude vibracional, gerando um alargamento nas linhas espectrais e variação na intensidade de espalhamento [52].

Em estudos acerca da capacidade de compressibilidade do material, aplicações de diferentes níveis de pressão resultam em efeitos significativos sobre vários parâmetros do cristal. Esses efeitos incluem alterações nas propriedades estruturais e ópticas, além de susceptibilidade a transições de fase e amorfização, entre outros fenômenos [58]. Distorções causadas pela aplicação de pressão, apresentam uma influência direta na sobreposição dos níveis de energia das espécies metálicas devido ao ajuste sobre o *bandgap*. Esta compressibilidade modifica o tamanho da ligação entre os átomos, ocasionando mudanças no sistema cristalino que governa a estrutura do material e, adicionalmente, afeta as propriedades luminescentes [60].

Neste trabalho, foram analisadas as propriedades estruturais, vibracionais, morfológicas, e eletrônicas sob condições ambientes dos compostos Fe_2WO_6 e $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$, usando técnicas como: Difração de Raios X em pó e refinamento Rietveld, MEV, espectroscopia Raman e infravermelho. Cálculos de primeiros princípios foram realizados nas cerâmicas, visando o estudo das propriedades eletrônicas e atribuição de modos Raman. No tungstato de ferro, foram realizadas ainda, análises vibracionais Raman sob altas pressões e baixas temperaturas, e realizado análises estatísticas (HCA e PCA) sobre os espectros com variação de pressão e temperatura. As caracterizações foram realizadas sobre os materiais de acordo com os interesses individuais.

Este trabalho de dissertação está organizado da seguinte forma: *Fundamentação Teórica*, onde são discutidos os conceitos fundamentais acerca dos materiais cerâmicos, características específicas do Fe_2WO_6 e $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$, e posteriormente é apresentado uma revisão bibliográfica sobre as fenomenologias das técnicas utilizadas para caracterizar os materiais estudados. O capítulo seguinte, referente aos *materiais e métodos*, apresenta uma descrição sobre os equipamentos utilizados ao longo da síntese e das análises realizadas sobre ambos os materiais obtidos. No capítulo de *resultados e discussão*, são mostrados os dados obtidos a partir das análises realizadas ao longo dos ensaios de caracterização do material. O capítulo final apresenta a *conclusão* acerca do trabalho aqui realizado além das perspectivas a respeito dos resultados coletados.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O desenvolvimento estrutural de novos materiais com propriedades elétricas, eletroquímicas, elásticas, magnéticas, ópticas, térmicas, voltadas para a aplicação em variados seguimentos da indústria, como os setores metalúrgico, automotivo, aeroespacial, de detecção de gás e de componentes eletrônicos, entre outros, é determinado pelas características intrínsecas de cada material em resposta a estímulos externos [61–67].

As características desses materiais são influenciadas diretamente por determinados parâmetros na sua estruturais como a organização do arranjo cristalino, o tamanho da célula unitária, a defeitos estruturais, assim também como os tipos de ligações químicas. Essas propriedades são cruciais e ajudam no direcionamento de seus campos de aplicações [68,69]. Diversos estudos experimentais e teóricos computacionais têm sido desenvolvido visando a obtenção de novos materiais com objetivos de acompanhar as demandas da sociedade. Um exemplo bastante relevante diante das atuais necessidades da sociedade moderna, são os aparelhos eletrônicos cada vez mais utilizados no cotidiano humano, possibilitando uma melhoria no estilo de vida. Essa perspectiva apresenta um motivo com embasamento para a busca por sínteses de materiais semicondutores, sendo esses, a matéria prima crucial para diversas aplicabilidades, no qual dentre esses os componentes eletrônicos [61,68,69].

2.1 Materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos são compostos formados por elementos metálicos e não metálicos, caracterizado por arranjos atômicos que possuem uma característica marcante quanto a associação de ligações químicas, como iônica, covalente e algumas vezes até mesmo metálicas. A formação desses materiais ocorre em sua maioria por materiais nitretos, carbetos e óxidos [70].

As cerâmicas possuem uma boa dureza, rigidez e resistência quando levado em consideração as propriedades mecânicas, em contrapartida, sempre apresentaram limitações em sua ductilidade, exibindo assim uma elevada taxa de fragilidade, sendo propicio a fraturas. A nova leva de materiais com ligações mistas tem demonstrado bastante potencial para diversas aplicabilidades em ambientes industriais, como componentes eletrônicos, sistemas de comunicação e no setor aeroespacial. [11,13,23,25,26]. Além disso, as cerâmicas tradicionais

continuam sendo amplamente utilizadas em construções civis, utensílios de cozinhas e decorações [68,70].

Os materiais cerâmicos apresentam estruturas cristalinas específicas, definida de acordo com a quantidade de cátions e ânions contidos dentro do composto. Algumas estruturas básicas podem ser classificadas em três tipos: Tipo AX, A_mX_p ou $A_mB_nX_p$, onde A e B são representações dos cátions (podendo ser metais ou metalóides), e X representa os ânions no material (geralmente oxigênio) [68,70,71].

Nos materiais cerâmicos mais simples, com uma estrutura do tipo AX, os números de íons com carga negativa são equivalentes aos íons de carga positiva no arranjo cristalino. De acordo com esse tipo estrutura, podem ser apresentados: Carbetto de silício (SiC), Óxido de ferro II (FeO), Sulfeto de zinco (ZnS), Nitreto de titânio (TiN) e as respectivas variações referentes a estrutura e ao número de coordenação [68]. Havendo variação na quantidade relativa de cátions em relação a de ânions, uma estrutura do tipo A_mX_p pode ser formada, assumindo que m e/ou $p \neq 1$. Exemplos de materiais que apresentam essa organização são: Fluorita (CaF_2), óxido de ferro III (Fe_2O_3), óxido de tungstênio (WO_3) [68]. A estrutura cristalina do tipo $A_mB_nX_p$ é possível nos materiais cerâmicos que possuem mais de um cátion presente no arranjo cristalino, denominado de perovskitas para estruturas do tipo $A_mB_mX_p$ ($p = 3$), ou ainda do tipo espinélio que assume a estrutura do tipo $A_mB_nX_p$ ($p = 4$). Além das estruturas cerâmicas citadas, existem muitas possibilidades de arranjos cristalinos no qual em sua maioria apresentam ótimas propriedades eletromecânicas [68,70,71].

O tungstato de ferro estudado neste trabalho apresenta a característica de uma cerâmica com um arranjo derivado da estrutura com fórmula $A_mB_mX_p$. Devido aos seus parâmetros estruturais e sua organização em zigue-zague [1], tornam possível algumas aplicabilidades pontuais como foto e eletrocalíticas [1,72], eletrônicas [73] e adsorção de moléculas [74–76].

2.2 Materiais precursores das cerâmicas

Nesta seção será descrito brevemente sobre os materiais precursores utilizados para a síntese dos retículos cristalinos obtidos e apresentados ao longo do trabalho. Inicialmente será descrito sobre o Fe_2WO_6 e em seguida sobre o $SrCuSi_4O_{10}$.

2.2.1 Óxidos percussores do Fe_2WO_6

O ferro na tabela periódica, pode ser encontrado no conjunto dos metais de transição, com um ponto de fusão por volta de 1538 °C. Este elemento possui dois estados de oxidação (+2 e +3), que permitem a formação dos óxidos de ferro II (FeO) e III (Fe_2O_3) ao interagir com o oxigênio.

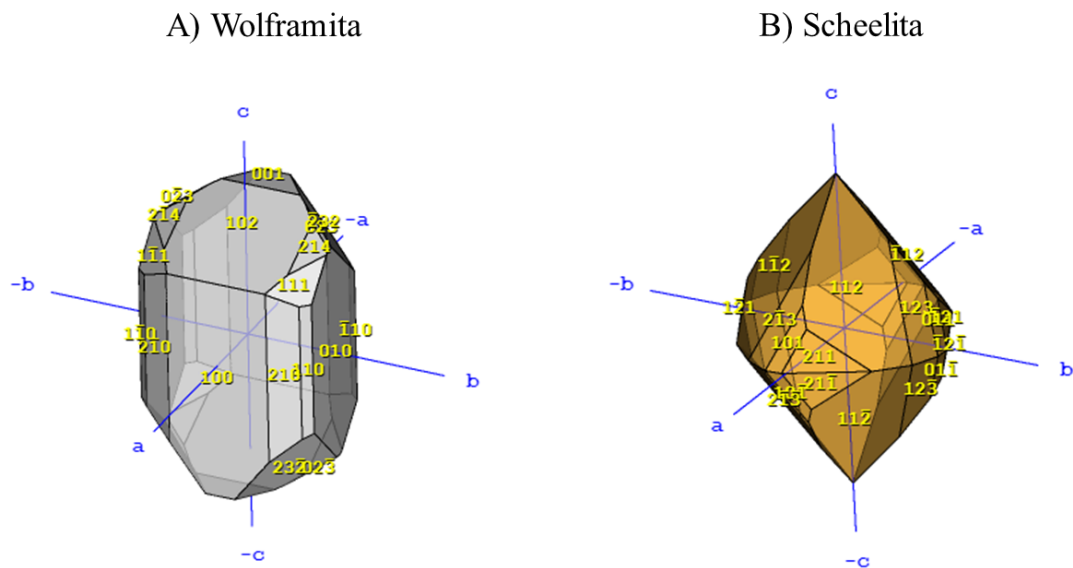
A hematita trata-se de um óxido de ferro Fe_2O_3 , de cor vermelha ou marrom-avermelhada, semicondutor do tipo-N com o *bandgap* de 2,1 eV, com uma estrutura cristalina hexagonal estável, no qual é formada por pares octaédricos de $\text{Fe}(\text{O})_6$, que tem apresentado determinado interesse por parte da comunidade científica devido a efetiva aplicabilidades na solução de problemas ambientais e eletrônicos [62,77–79].

O anídrico túngstico por sua vez, possui em sua composição química de três oxigênios e o metal de transição tungstênio. O trióxido de tungstênio tem sido exponencialmente estudado devido a versatilidade em diferentes polimorfos (monoclínico, triclínico, ortorrômbico, tetragonal) [11], além da aplicabilidade como solução para questões ambientais [80]. O WO_3 é um semicondutor do tipo-N e possui um *bandgap* que de 2,5 eV, podendo apresentar variações de acordo com sua estrutura e dopagem [80–82].

O tungstênio metálico, localizado no sexto período da tabela periódica, apresenta maior ponto de fusão conhecido entre os elementos, aproximadamente 3.422 °C. Esse elemento pode ser encontrado no espaço reservado para os metais de transição, apresentando uma característica singular quanto aos seus raios atômicos e iônicos devido ao fenômeno de contração dos lantanídeos assim como ocorre com o seu elemento vizinho molibdênio [83].

Os materiais tungstatos (Scheelita ou Volframita como também são conhecidos) apresentados na Figura 1, possuem características como um elevado ponto de fusão além da possibilidade da formação de ligas, visando aplicações pontuais em desenvolvimento de materiais que possuem elevada dureza e alta resistência mecânica [84,85]. As Scheelitas possuem em sua maioria uma cristalografia característica do sistema cristalino tetragonal, enquanto que os Volframatos encontram-se normalmente no sistema cristalino monoclínico, podendo apresentar variações [86–88].

Figura 1. Estrutura das duas subcategorias dos tungstatos: A) Wolframita e B) Scheelita.



Fonte: [86,87].

Representações comuns da composição atômica dos tungstatos, podem ser os compostos de estruturas do tipo Scheelita ($r_{\text{catiônico}} > 0,99 \text{ \AA}$) AWO_4 ($A = \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) e do tipo Wolframita ($r_{\text{catiônico}} < 0,77 \text{ \AA}$) M_2WO_6 ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{2+}, \text{Sb}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) de acordo com o tamanho relativo dos cátions divalentes [85,87–89]. A matriz de tungstatos possuem uma boa estabilidade em parâmetros químicos, físicos e térmicos, sendo assim uma boa alternativa para possíveis futuras dopagens e as aplicabilidades que necessitem de uma característica mais estável com baixa energia de fônon causado pelas perdas de energia devido as transições vibracionais, possuindo assim, uma maior eficiência quântica [90,91].

2.2.2 Tungstato de ferro (Fe_2WO_6)

Os óxidos semicondutores com uma estrutura Wolframita pertencem ao grupo trivalente do tipo M_2WO_6 , já o tungstato de ferro é um material com o cátion M divalente ($r_{\text{catiônico}} = 0,63 - 0,78 \text{ \AA}$). A estrutura Fe_2WO_6 é organizada em compartilhamentos de octaedros em zigue-zague, no qual cada uma das cadeias presentes na estrutura é organizada no estilo MO_6 , sendo

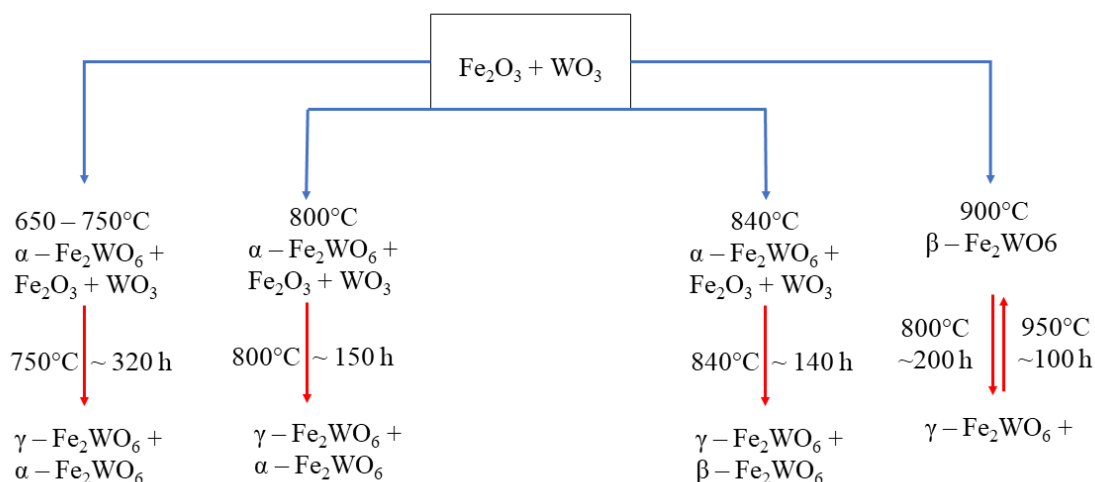
M = Fe ou W, com as arestas distribuídas comumente entre as cadeias de ferro de as de tungstênio [33,37,92–94].

O tungstato de Ferro Fe_2WO_6 possui três estruturas cristalinas diferentes: α , β , γ , referente a cristalização ortorrômbica columbita – Pbcn (sintetizada até de 800°C), monoclinica distorcida (sintetizada entre 800°C e 900°C) e estável em tri- α - PbO_2 (sintetizada acima de 900°C) respectivamente. O tungstato de ferro apresenta um estreito *bandgap* que varia em aproximadamente 1,5 – 1,8 eV, tornando-o um material ativo receptivo a luz visível, utilizado em aplicações ambientais [33,36,37,92–95].

O sistema do Fe_2WO_6 foi estudado quanto a sua síntese, variando alguns parâmetros como: método de obtenção, temperatura de calcinação e o período de permanência no forno. O material é obtido em diferentes morfologias a partir da energia térmica fornecida para a formação, sendo essas realizadas por volta de 650, 750, 800 e maiores que 900°C, no qual valoriza-se as de maiores temperaturas devido a proporção da taxa de reação [93].

A Figura 2 adaptada do trabalho de Walczak [93] apresenta um diagrama esquematizando a síntese do tungstato de ferro Fe_2WO_6 , enfatizando o polimorfismo do material de acordo com a variação de temperatura e o tempo de exposição do composto. Para o primeiro caso do lado esquerdo, no qual a síntese ocorre entre 650 e 750 °C é formado a estrutura α com o $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$, e posteriormente, após permanecer por 320h a 750°C apresentou uma mistura de fases α e γ . No segundo caso, que ocorre por volta de 800 °C, foi identificado inicialmente a estrutura α com o $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3$, no qual, após permanecer nessa faixa de temperatura por 150 horas formou-se a mesma mistura de fases encontrada na anterior. No terceiro caso, ocorreu logo no início o mesmo processo que as duas primeiras sínteses, porém, a uma temperatura de 840° durante 140 h, formando uma mistura de fases β e γ . Por fim, o último caso apresentado no diagrama mostra um material β que após 200 h à 800 °C de calcinação sofre uma mudança de fase para tipo γ , enquanto que o $\gamma - \text{Fe}_2\text{WO}_6$ migra para a estrutura $\beta - \text{Fe}_2\text{WO}_6$ novamente após permanecer no forno à 950° C por 100 h [93].

Figura 2. Diagrama representando a síntese do tungstato de ferro Fe_2WO_6 a partir de diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de [93].

2.2.3 Precursores para o $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

O cobre (Cu) possui dois estados de oxidação bem conhecidos, que são Cu^{1+} e Cu^{2+} . O óxido cúprico foi utilizado para a síntese, onde o metal de transição liga-se a um átomo de oxigênio. CuO possui uma estrutura cristalográfica monoclinica e um ponto de fusão em aproximadamente 1200 °C [96].

O silício é um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, onde liga-se a dois oxigênio e forma a sílica, material este, que é estudado em diversas aplicações, principalmente em eletro-eletrônica. O SiO_2 pode ser encontrada em diferentes estruturas cristalinas e um ponto de fusão por volta de 1720 °C [97].

O carbonato de estrôncio SrCO_3 é um sal de coloração branca, e foi utilizada na síntese do composto $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$. O SrCO_3 é encontrado na estrutura cristalina do tipo ortorrômbica, detentor de um ponto de fusão aproximado de 1500 °C [98].

2.2.4 Material wesselsite $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

O material $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$, também chamado de Wesselite devido ao formato $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ (M = Ca, Sr, Ba), possui uma estrutura organizada em camadas devido ao silicato de cobre,

organizado de acordo com o sistema cristalográfico tetragonal, sendo assim, denominado de estrutura gillespite [99].

Materiais caracterizados com o tipo de estruturas gillespites foram determinadas pela primeira vez durante os estudos de Pabst, onde foi analisado inicialmente por método de filme. Estruturas do tipo $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) possuem camadas de silicato sem ramificação e apresentam uma determinada coloração azul devido ao Cu^{2+} interligados de modo planar com quatro oxigênios [100–102].

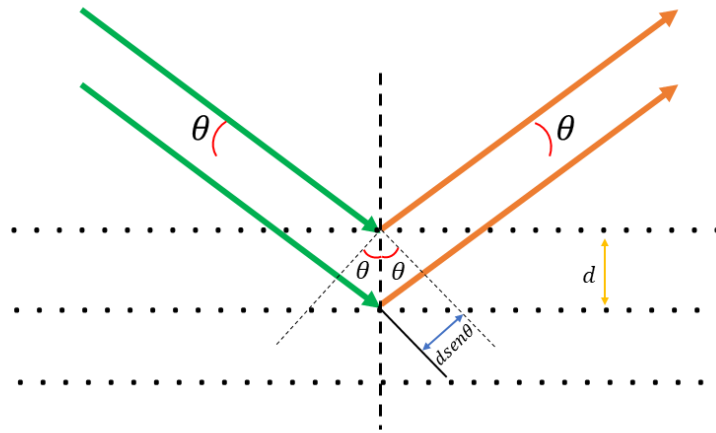
2.3 Técnica de difração de raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas de altas energias e que apresentam um comprimento de onda pequeno, no range de espectro eletromagnético, valores de magnitude que pertencem ao intervalo entre 0,1 e 10 nanômetros, sendo classificado dessa forma como uma luz não visível. Para que ocorra o fenômeno de difração de raios X, são necessários dois parâmetros [56,67]:

1. Ao ter um encontro dentre a energia eletromagnética (onda) e um conjunto de obstáculos separados de uma forma regular, que é o caso de um material cristalino (que possui um arranjo periódico ordenado).
2. Nesse arranjo periódico ordenado, possuir um espaçamento de acordo com a magnitude da onda incidida sobre o material.

A técnica de difração de raios X trata-se de um método que se baseia na interação da radiação eletromagnética com a matéria gerando padrões de difração a partir de fases singulares, estabelecidas entre duas ou mais ondas que foram incididas e posteriormente espalhadas devido aos obstáculos encontrados durante o arranjo da rede cristalina em materiais que possuem determinada cristalinidade. Os resultados desse fenômeno são obtidos através da relação da lei de Bragg, onde são associados o comprimento de onda incidente (λ), o ângulo de incidência (θ) e o espaçamento entre os “obstáculos” encontrados nos planos cristalinos (d_{hkl}). A lei de Bragg pode ser deduzida a partir da ilustração apresentada na Figura 3 [68,69,103]:

Figura 3. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X.



Fonte: Adaptado de [53].

A Figura 3 representa um conjunto de planos ao longo da rede cristalina (linhas pretas) separados por um espaço de tamanho d . A divergência observada nos percursos dos raios eletromagnéticos espalhados por planos adjacentes é de $2d \sin \theta$, sendo que θ , é o ângulo de incidência. A energia refletida durante o processo, pelos diversos planos ao longo da rede, pode sofrer interferências construtivas ou destrutivas. Para que a interferência desejada (construtiva) seja obtida, é necessário que a diferença de percursos seja igual a um número inteiro n de determinado comprimento de onda λ específico, ou seja,

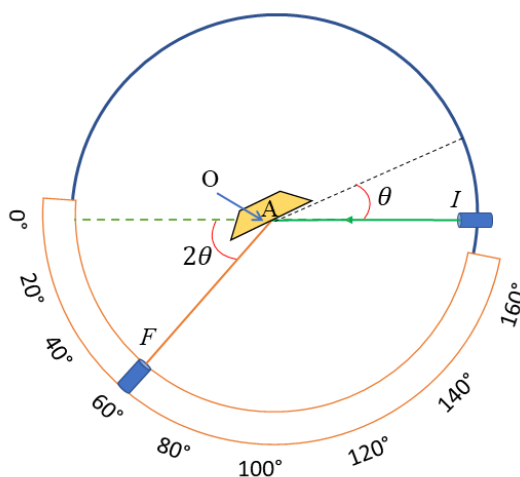
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

A equação (1) descreve a lei de Bragg, satisfatória somente para comprimentos de ondas com magnitude menor ou igual a $2d$, além de ter um determinado restringimento, no qual somente para certos valores de θ que ocorre as reflexões de todos os planos, visando uma soma de fases para formar um feixe difratado intenso. Essa equação é uma implicação da periodicidade da rede cristalina [68,69,103].

Durante o método de difração, o material é colocado no porta amostras e são expostas a uma radiação monocromática. O fato do material está disposto de forma aleatória proporciona a segurança de alguns cristais estarem adequadamente com seus planos orientados para que seja possível o fenômeno de difração no material sob estudo [68,69,103]

O equipamento difratômetro é comumente utilizado para identificar e estabelecer os ângulos em que ocorre a difração em amostras policristalinas. De modo bem simples, o aparato pode ser representado como apresenta a Figura 4 [68].

Figura 4. Representação simples de um difratômetro.



Fonte: Adaptado de [68].

Algumas características dos difratômetro são representadas de forma ilustrativa na Figura 4. A amostra A, localizada no centro com o formato de um trapézio é posicionada de tal forma que possui rotações ao redor de um eixo identificado por O, sendo esse eixo perpendicular $\perp$ ao plano da página. A radiação incidente monocromática parte do ponto I de modo que a intensidade resultante da difração no espalhamento é detectada por um aparato contador no ponto F.

A compreensão dos arranjos atômicos e moleculares nos estudos da matéria condensada, resulta diretamente e consequentemente de investigações desenvolvidas pela técnica de Raios X, sendo que umas das principais aplicações do método seja a determinação estrutural do sólido cristalino. Atribuições como a geometria de uma célula primitiva de determinado material, assim como o seu tamanho do cristalino (por meio da equação de Scherrer), são resultados válidos obtidos a partir das posições angulares em que se encontram os picos de difração [104,105].

2.3.1 Refinamento rietveld

O difratograma obtido a partir da análise de DRX é submetido a ajustes, seguidas vezes, através do refinamento Rietveld, afim de que haja uma melhor aproximação possível entre os difratogramas calculado e experimental [106,107]. No método é utilizado um ajuste empírico com funções como: Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt entre outras. Este refinamento parte do princípio metodológico dos mínimos quadrados, no qual, o processo de minimização ocorre a partir da seguinte equação 2:

$$M_p = \sum_i w_i (I_{oi} - I_{ci})^2 \quad (2)$$

A equação 2, é a função de minimização. Nesta equação, o termo M_p representa a função de minimização, o w_i é o peso. I_{oi} e I_{ci} são os parâmetros para as intensidades observada e calculada de forma respectiva, para a posição i-ésimo.

À medida que o refinamento está sendo realizado com o *software* escolhido pelo usuário, é emitido um retorno com o grau de qualidade do refinamento, chamados de taxa residual [108]. A avaliação do ajuste para a taxa residual é apresentada pela equação 3.

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum_i w_i I_{oi}^2}} \quad (3)$$

A partir da equação 3, é possível obter a função de minimização (M_p), o somatório do valor ponderado das intensidades ($\sum_i w_i$) e as intensidades observadas (I_{oi}^2) no i-ésimo ponto do difratograma. A equação da taxa residual esperada $R_{wp}(esperado)$ é dada por:

$$R_{wp}(esperado) = \frac{R_{wp}}{\sqrt{X^2}} \quad (4)$$

sendo o $\sqrt{X^2}$ o fator de qualidade do ajuste. Para que o refinamento Rietveld seja tido como um bom ajuste, não deve mais haver variações nos valores de R_{wp} durante as tentativas de refinamento posteriores, procurando obter os menores valores possíveis, próximos a menor ou igual 10% [104,109].

2.4 Teoria Funcional de Densidade – DFT

A importância dos estudos acerca das interações químicas nos corpos apresenta um grau de importância indiscutível, uma vez que as reações decorrentes das interações entre elementos podem ser tanto essenciais quanto perigoso para vida, como é o caso da água (que é formada a partir de gases inflamáveis: hidrogênio e do oxigênio) ou do monóxido de carbono (que é um gás tóxico formado por carbono e oxigênio) respectivamente [110].

A DFT (do inglês *density functional theory*), trata-se de uma análise teórica que visa apresentar aproximações em previsão de propriedades de modo quantitativos ou qualitativas de materiais cristalinos ou sistemas moleculares, além de fornecer explicações da natureza química ao longo das interações internas nos corpos [110,111].

As análises de DFT em sua forma mais básica (que é a teoria de Thomas-Fermi), foram apresentadas pouco tempo após a publicação realizada pelo físico Schrödinger sobre a mecânica ondulatória, como uma ideia alternativa para a teoria da estrutura eletrônica com vários elétrons com a utilização da entidade da distribuição de densidade eletrônica. Os estudos de DFT foram publicadas por volta de 1964 com Pierre Hohenberg (Hohenberg e Kohn) e posteriormente com Sham em 1965 (Kohn e Sham) [110,112,113].

A partir da ideia de uma alternativa divergente aos métodos tradicionais da função de onda multieletrônica de Schrödinger, visando apresentar uma resolução observável mecânico-quântica ao sistema de muitos corpos, a DFT está presente em um range bem abrangente de aplicabilidades em materiais tanto orgânicos quanto inorgânicos, tais como: previsões de alto calibre referente a estrutura, composição, resposta mecânica e estabilidade, além das propriedades eletrônicas e vibracionais. Devido a essa e outras razões, essa nova alternativa tem sido abrangentemente utilizada pela comunidade científica desde áreas biológicas à química moleculares, da astrofísica à física nuclear, estando presente em indústrias farmacêuticas, biotecnológicas e até mesmo agroquímicas [110,111,113].

Diante da ideia apresentada pelo estudo mecânico-quântico da interação de muitas partículas podem ser mostradas a partir de uma descrição hamiltoniana ($\hat{H}$) de uma variedade de corpos compostos por elétrons e núcleos, podendo ser introduzido da seguinte forma [37]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i,I} \nabla_i^2 \quad (5)$$

Cada elétron possui uma energia cinética ∇ , no qual é representado pela hamiltoniana (equação 5). A expressão ∇_i^2 é uma laplaciana que pode ser estendida de modo que $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$. Nessa mesma equação, o $\hbar$ é a contração de $h/2\pi$ que é a constante de Planck e m_e que é a massa do elétron.

Após considerar a energia cinética dos elétrons, faz-se necessário uma dedução da energia potencial do núcleo exercida sobre o elétron, que pode ser mostrada a partir da equação de Schrödinger independente do tempo (equação 6), assim como a interação elétron-elétron (equação 7) que mostra um sistema com mais de um elétron a partir da aproximação de Born-Oppenheimer:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} \quad (6)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (7)$$

Assim como foi apresentado parâmetros para o elétron, faz-se necessário observar a interação núcleo – núcleo, de modo que podemos expressar da seguinte maneira:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|R_l - R_j|} + constante \quad (8)$$

Devido a força eletrostática de Coulomb, é adicionado uma constante à medida que é considerado a posição dos núcleos.

É necessário também que outros parâmetros sejam considerados e deduzidos como; atuação de forças externas ao sistema, função de onda para cada estado em uma coordenada espacial, entre outros, no qual tornam o seguimento no desenvolver do problema de muitos corpos uma dificuldade significativa.

O estudo de DFT depende de duas perspectivas cruciais para que seja possível o seu desenvolvimento. Inicialmente, é necessário que considere a entidade observável, no qual é um funcional da função de onda de muitos corpos que permite analisar e observar em diferentes maneiras no sistema. Um outro tópico não menos importante, trata-se da ideia de um funcional, no qual mapeia funções como argumentos, sendo que quando em estudos de Teoria Funcional de Densidade, busca-se focar um pouco mais nas densidades eletrônicas [110–118].

2.5 HCA e PCA

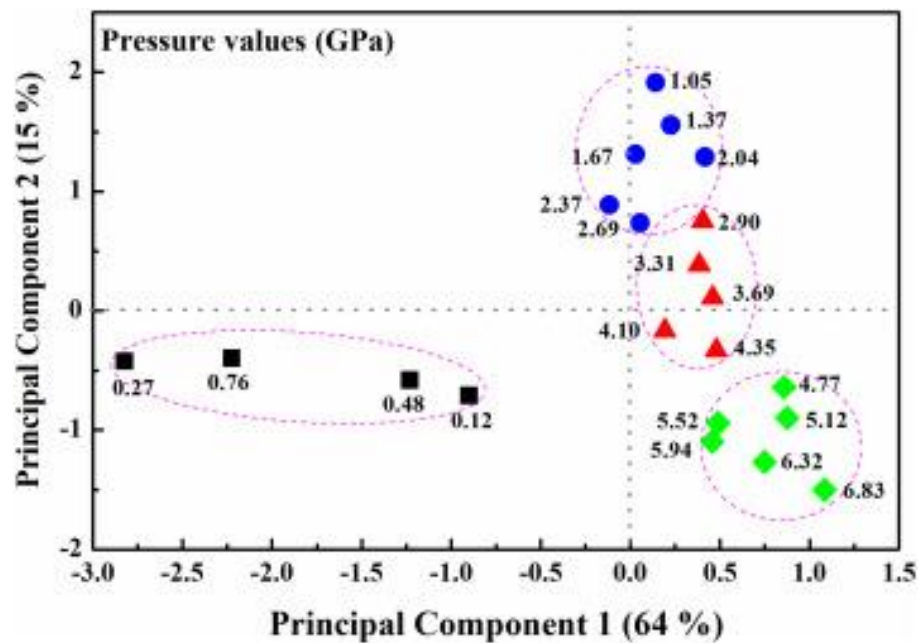
A quimiometria trata-se de um campo que permeia e combina as áreas da estatística e outras áreas, como a química, biologia ou a física, por exemplo. As raízes do termo quimiometria se encontra por volta de 1971, utilizado “limitadamente” em descrições de modelos matemáticos e estatísticos visando particularidades da química analítica [119].

Técnicas de estatísticas multivariadas como Análise de Componentes Hierárquicos (HCA) e Análise de Componentes Principais (PCA), são métodos exploratórios que buscam mostrar perspectivas semelhantes nas amostras por meio de uma representação gráfica. As análises de HCA e PCA apresentam objetivos de reduzir e organizar os dados analíticos obtidos a partir do conjunto como um todo, facilitando dessa forma a interpretação dos resultados de padrões estatísticos [120,121].

A PCA se utiliza de uma metodologia de redução de dimensionalidade, no qual é utilizada para transformar um determinado conjunto de variáveis, que podem apresentar correlações, em informações resolutivas, baseadas em padrões lineares multivariados, desenvolvidos a partir da utilização de vetores de base ortogonal, conhecidos como componentes principais. A PCA possui objetivos significativos dentro do campo das análises estatísticas, uma vez que auxilia na redução dos componentes associados ao ruído, provocando assim, um decaimento significativo nos propiciadores dos erros de medição e uma diminuição nas dimensões dos problemas complexos. A análise apresenta resultados em uma construção de gráficos projetados de *scores* [119–125], como é mostrado no exemplo da Figura 5.

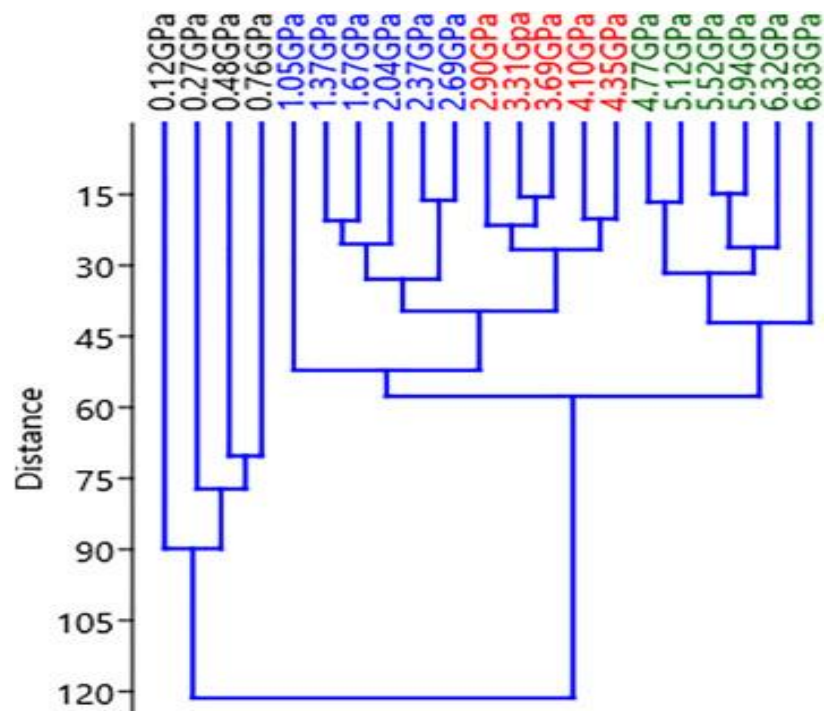
Quanto a HCA, são utilizadas combinações de pares semelhantes de forma hierárquica, no qual a matriz segue uma sequência de minimização de dimensão por meio da reunião dos dados analíticos, até que todos os pontos sejam agrupados em um único sistema. Assim como a PCA, a HCA trata-se de uma análise estatística que busca organizar as amostras em classes de acordo com suas singularidades e diferenças, representando-os graficamente em duas dimensões, que independe do número de variáveis, conhecido como dendrograma. A distância no ordenamento dos pontos ao longo do dendrograma (HCA), se dá devido as semelhanças nas características das amostras que estão sendo analisadas [120–125]. Um exemplo de dendrograma é mostrado no exemplo da Figura 6.

Figura 5. Representação gráfica da pontuação PCA aplicado em espectros Raman de altas pressões.



Fonte: [125].

Figura 6. Análise Dendrograma HCA aplicado aos espectros Raman de altas pressões calculadas com base correlação da distância.



Fonte: [125].

2.6 Técnica de espectroscopia Raman

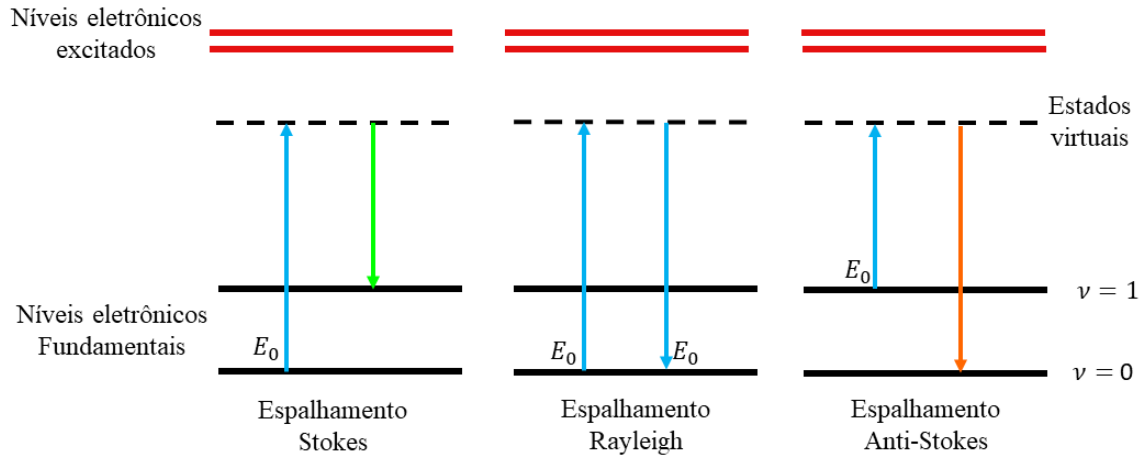
O fenômeno de espectroscopia Raman, observado experimentalmente pela primeira vez em 1928 por K. S. Krishnan e C. V. Raman, é um método baseado no espalhamento inelástico da luz, utilizado para caracterizar materiais. Esse fenômeno se fundamenta nas interações entre a radiação eletromagnética incidente e a matéria. A primeira menção a dispersão não elástica de luz foi feita por Smekal em 1923, com contribuições adicionais de Grigory Landsberg e Leonid Mandelstam em estudos envolvendo quartzo [126–129].

Durante a incidência de uma emissão eletromagnética sobre a matéria, a energia incidente poderá ser dispersa ou absorvida, além de poder passar direto pelo material. Se a radiação eletromagnética for absorvida, ou seja, quando existe um sistema que interage com radiação de determinada frequência, haverá uma transição de nível de energia mais baixo para um mais alto, ou seja, a matéria estará em um estado de excitação. Se as ondas de energia forem dispersas, ou seja, não haja absorção de quaisquer transições eletrônicas que tenham radiação semelhantes às da luz incidente, os fótons espalhados formarão um ângulo em relação a luz incidente e serão coletados [110,127,129,130].

A luz ao ser incidida em um material, pode sofrer fenômenos de reflexão, transmissão e espalhamento. A interação da luz com o material, no processo de excitação ou deformação da matéria, pode gerar dois tipos de espalhamentos caracterizados como espalhamento elástico ou inelástico. No espalhamento elástico, a molécula atingida pelo fóton da radiação incidente não possui uma transição eletrônica e há a conservação de energia total por parte do fóton espalhado, enquanto que no espalhamento inelástico, o fóton incidente tem parte de sua energia inicial absorvida pela molécula o qual passa por uma alteração na transição eletrônica, gerando assim uma maior vibração na molécula que foi alvo da exposição eletromagnética, diminuindo a energia do fóton espalhado [55,103,127,129].

Durante a análise, como mostra a Figura 7, o espalhamento elástico também conhecido como espalhamento Rayleigh, os resultados apresentam picos de radiação bastante intensos, quando observados nos espectros Raman, uma vez que a energia incidente e a energia espalhada são a mesma. Já no processo de dispersão inelástica, ocorre uma distinção entre as radiações que incidem e as que são dispersadas, sendo estas conhecidas como espalhamento Raman [103,127].

Figura 7. Representação dos mecanismos de espalhamento Stokes, Rayleigh e anti-Stokes respectivamente.



Fonte: Adaptado de [71].

2.6.1 Espectroscopia Raman no tratamento clássico

A propriedade de polarizabilidade α é parâmetro utilizado para determinar o grau de espalhamento quando a radiação incide sobre a matéria, sendo esse fenômeno a proporção de afastamento entre o núcleo e a eletrosfera, além de apresentar uma propriedade anisotrópica, ou seja, a capacidade peculiar de α possuir diferentes valores para a análise de diferentes direções [126–129].

A radiação incidente sobre determinado material no espalhamento Raman, possui um determinado momento de dipolo relacionado com o campo elétrico, dado pela seguinte equação:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (9)$$

onde α é polarização e $\vec{E}$ é o vetor campo elétrico decorrente da radiação lançada sobre a matéria.

Por meio da série de Taylor, expande-se a expressão de modo que:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)q + (\dots) \quad (10)$$

onde desprezamos os termos de ordem superior, ou seja, os termos que envolvem derivadas de ordem alta, que possuem as potências mais altas da variável, uma vez que a coordenada espacial q sofre variações pequenas [127].

Considerando que o campo elétrico assim como a coordenada q oscilam de forma harmônica, é possível deduzir as suas equações da seguinte forma:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (11)$$

no qual ν_v é a expressão utilizada para a frequência vibracional lançada sobre a matéria, e

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (12)$$

em que ν_0 é a frequência da radiação.

Tomando a expansão e as equações 11 e 12, e substituindo na equação 9, teremos a seguinte expressão:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{da}{dq}\right) q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (13)$$

Reorganizando,

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{da}{dq}\right) q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (14)$$

Observando a equação 13, além de notar em particular o produto dos cossenos, é possível utilizar a identidade trigonométrica de produto para a soma para os cossenos. Dessa forma, a equação 14 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\vec{P} = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Espalhamento Rayleigh}} + \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{da}{dq}\right) q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}}_{\text{Espalhamento Raman}} \quad (15)$$

Espalhamento Rayleigh

Espalhamento Raman

No qual, o primeiro termo da equação 15 refere-se ao espalhamento elástico (Rayleigh), onde a radiação espalhada é mesma que a incidente, e o segundo termo refere-se as radiações espalhadas com diferentes frequências em relação a radiação incidente, como mostrado na equação 15 pela expressão: $\nu_0 + \nu_v$ e $\nu_0 - \nu_v$. Estas diferentes frequências são relacionadas ao espalhamento Stokes e anti-Stokes. Dessa forma, o segundo termo, referente ao espalhamento Raman só será útil de forma efetiva quando [126,131]:

$$\frac{da}{dq} \neq 0 \quad (16)$$

Ou seja, é necessário que haja uma variação na polarizabilidade devido o deslocamento na coordenada q ao redor da posição de equilíbrio, como bem afirmou SALA [126].

2.6.2 Espectro Raman com variação de temperatura e pressão

A espectroscopia Raman possui uma importância significativa em discussões sobre análises vibracionais dos grupos de materiais cristalinos. A partir do espalhamento inelástico da radiação eletromagnética, o espectro obtido permite a observar o comportamento dos fônons no arranjo cristalino do material quando este é submetido a variações de pressão e temperatura. A mudança nesses parâmetros permite a identificação de fenômenos como transições de fase, variação na estrutura cristalina, movimentação das bandas espectrais, mudança nas orientações cristalográficas, dependendo da magnitude à qual é submetida o material.

2.6.2.1 Espectro Raman com variação de temperatura

O espalhamento Raman revela informações fundamentais sobre os modos ópticos de vibração no centro da zona de Brillouin de um cristal. A partir da aplicação de variação na temperatura sobre um material, normalmente é possível observar mudanças na largura da banda espectral, assim como na intensidade relativa do centro da linha do espectro (sendo essas linhas ajustadas com a Lorentziana, como neste trabalho). Essa relação com a variação de temperatura

pode ser referida aos conhecimentos da energia potencial vibracional do fenômeno de anarmonicidade dos fônons [57,132].

Durante o estudo realizado por BALKANSKI [132], é discutido sobre o processo de decaimento dos fônons ópticos a partir da análise de espalhamento Raman com variação de temperatura, observa-se que uma forma mais sucinta de representar esse processo pode ser descrito a partir do efeito anarmônico de três fônons, conhecido como “processo de três fônons”. É possível representar as linhas da dispersão inelástica da seguinte maneira:

$$\Gamma(T) = \Gamma(\Omega_k, 0) \left[1 + \frac{2}{e^{(\hbar\Omega_0/2k_B T)} - 1} \right] \quad (17)$$

$$\Omega_k(T) = \Omega_0 + A \left[1 + \frac{2}{e^{(\hbar\Omega_0/2k_B T)} - 1} \right] \quad (18)$$

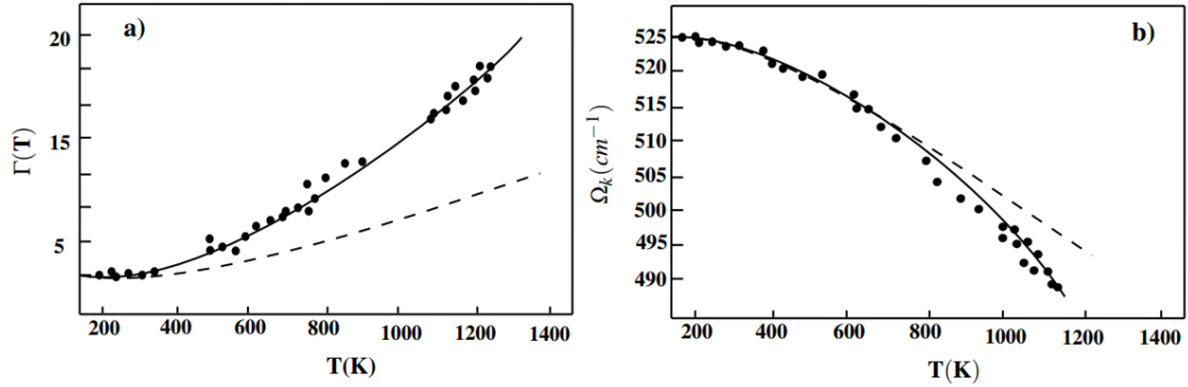
Onde, Γ e Ω são a largura a meia altura e o deslocamento da linha Raman, respectivamente. Para quatro fônons no processo, é possível representar da seguinte forma:

$$\Gamma(T) = A \left[1 + \frac{2}{e^{(\hbar\Omega_0/2k_B T)} - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^{(\hbar\Omega_0/3k_B T)} - 1} + \frac{3}{(e^{(\hbar\Omega_0/3k_B T)} - 1)^2} \right] \quad (19)$$

$$\Omega_k(T) = \Omega_0 + C \left[1 + \frac{2}{e^{(\hbar\Omega_0/2k_B T)} - 1} \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^{(\hbar\Omega_0/3k_B T)} - 1} + \frac{3}{(e^{(\hbar\Omega_0/3k_B T)} - 1)^2} \right] \quad (20)$$

Trabalhos como de PEIXOTO [57] e BALKANSKI, et. al. [132], indicam que propriedades como largura e a intensidade das bandas espectrais de materiais cristalinos, apresentam uma forte dependência em relação a temperatura, no qual podem ser observados nos modos longitudinais dentro dos arranjos cristalinos do silício por exemplo, como é apresentado na Figura 8.

Figura 8. Representação dos resultados obtidos para a dependência da a) largura e b) deslocamento no cristal do silício em relação a temperatura. A linha sólida representa o processo de três fônons (equações 16 e 17) e a linha tracejada representa o processo de quatro fônons (equações 18 e 19).



Fonte: [57].

Quando ocorre uma transição de fase como consequência de uma variação de temperatura no material, e os fônons possuem uma dependência muito forte, as linhas espectrais ficam sujeitas a uma forte alteração. Uma relação para essa dependência é obtida a partir da teoria de Landau, como segue:

$$\hbar \Omega_k \propto \frac{(T_c - T)^\beta}{T_c} \quad (21)$$

sendo T_c a temperatura crítica, no qual não há um modo nesse patamar de energia térmica. O expoente β é o ponto crítico do modo *soft* [57].

2.6.2.2 Espectro Raman com variação de pressão

A aplicação de uma pressão sobre um arranjo cristalino para um estudo dos sólidos apresenta resultados significativos e comprovados, no qual é possível observar variações nos parâmetros iniciais do material como: volume da célula unitária do material [133], arranjo estrutural [134,135], estruturas eletrônicas e magnéticas [135], modos vibracionais [136] entre outros.

Para discutir os efeitos da aplicação de pressão em um material, que resultam em mudanças no deslocamento das bandas no espectro Raman, é interessante introduzir o conceito dos parâmetros de Grüneisen (PG). Os parâmetros de Gruneisen ganharam esse nome em homenagem ao físico alemão Eduard Gruneisen. Os PG são parâmetros termodinâmicos sem dimensão e baseada em formulações não-lineares do fônon, no qual dentro do âmbito da física do estado sólido deu-se início em estudos sobre o efeito da mudança volumétrica da rede cristalina nas frequências vibracionais [137].

A partir dos parâmetros de Gruneisen observa-se que os valores individuais estão interligados diretamente por meio de uma mudança na frequência Ω_i de um modo i com a variação no volume da célula unitária V devido a magnitude da pressão aplicada. Desse modo, temos:

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \Omega_i}{\partial \ln V} \quad (22)$$

Desse modo, levando em consideração alguns parâmetros, como pressão, volume e a propriedade de reduzir o volume de um material submetido a um gradiente de pressão, temos a seguinte expressão:

$$\gamma_i = \frac{B_0}{\Omega_i} \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial P} \right) \quad (23)$$

no qual o termo B_0 é o módulo de Bulk e o termo P representa a pressão no meio (hidrostático) na equação 23. Referente aos valores de γ_i , nota-se que em sua maioria são sempre positivos, uma vez que geralmente quando a compressão aumenta, o mesmo ocorre na frequência observada.

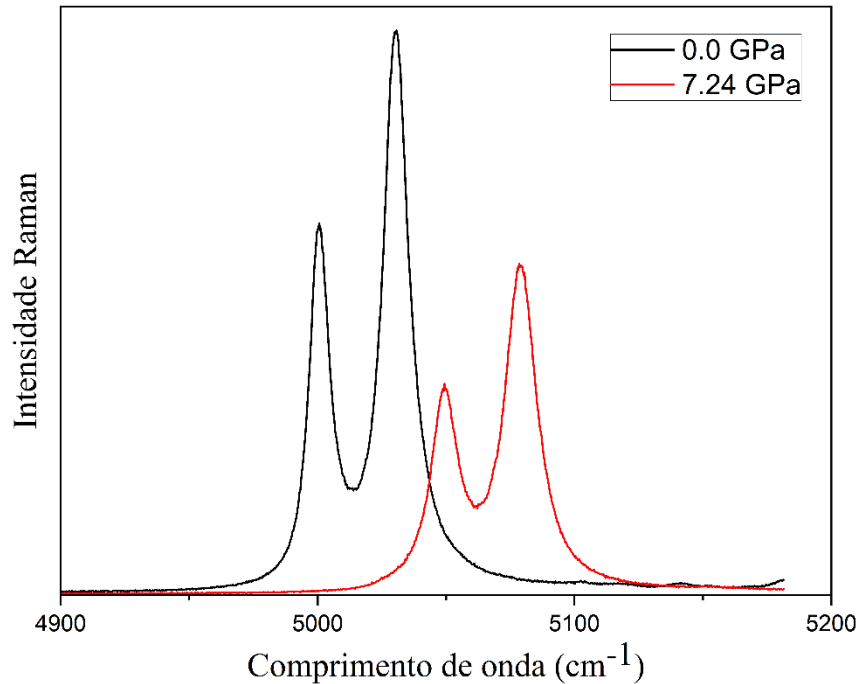
Quanto ao módulo bulk B_0 , está relacionado com a inclinação de um material a sofrer uma deformação diante de uma determinada compressão, ou seja, o módulo de bulk é inversamente proporcional a compressibilidade do material estudado. A expressão que descreve essa tendência é obtida a partir da equação de Birch Murnaghan referente ao estado isotérmico [138] como segue:

$$P(V) = \frac{3}{2} B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (24)$$

os termos B_0 e B'_0 referem-se ao módulo *bulk* e a derivada em relação ao volume respectivamente, enquanto que V_0 refere-se ao volume inicial da célula unitária.

A Figura 9 representa o deslocamento espectral Raman referente ao gradiente de pressão submetido sobre o material Rubi, no qual é possível observar a movimentação do espectro no sentido de um maior comprimento de onda de acordo com o aumento da pressão aplicada sobre o material.

Figura 9. Deslocamento das linhas espectrais Raman do material rubi da célula hidrostática referente ao modo longitudinal em relação a pressão. A linha contínua negra corresponde ao material sem pressão externa adicional. A linha contínua vermelha corresponde ao material submetido a uma pressão de 7.24 GPa.



Fonte: Própria Autoria.

2.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (IR) trata-se do princípio de absorção ou emissão de radiação eletromagnética de um determinado conjunto de moléculas, devido ao processo de oscilação periódica do momento de dipolo elétrico do sistema, sendo que, a energia absorvida ou retransmitida coincide com a oscilação do dipolo magnético das moléculas. Dessa forma, se uma radiação incidida sobre determinado sistema provocar oscilação no momento de dipolo μ na mesma frequência da radiação incidente, haverá uma absorção da energia por parte da molécula [126].

Durante a espectroscopia IR observa-se o fenômeno de transição direta entre níveis de energia vibracionais, no qual esse processo ocorre com mais frequência entre o estado fundamental ($\nu = 0$) e o estado excitado mais próximo ($\nu = 1$). O momento de transição é um processo simples fóton – fóton, que pode ser compreendido como a mensuração do dipolo associado com a movimentação dos elétrons durante a transição entre os estados eletrônicos. Ao longo desse processo, o fóton sofre uma absorção por parte da molécula à medida que causa uma mudança no momento de dipolo na vibração da molécula [110,126].

O momento de dipolo é determinado por uma configuração nuclear, uma vez que está diretamente relacionado ao movimento vibracional da molécula que ocasiona a variação no dipolo; esse fenômeno é uma consequência direta entre a quantidade de carga nas extremidades do dipolo (δ) e a distância entre as mesmas (d) da seguinte maneira:

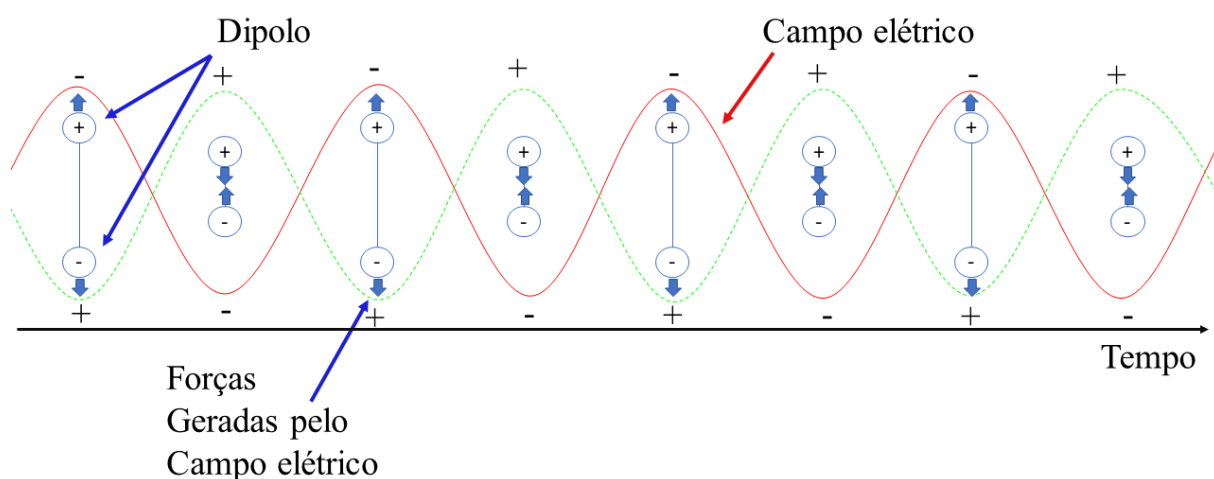
$$\mu = \delta \cdot d \quad (25)$$

Para moléculas diatômicas, as coordenadas internas da ligação q são as únicas normais no sistema, dessa forma, é possível expandir o momento de dipolo através de uma série de Taylor da coordenada q para as componentes μ_x, μ_y, μ_z ou com uma organização condensada do tipo:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + (\dots) \quad (26)$$

sendo μ_0 o vetor do momento de dipolo permanente, no qual a derivada coincide com a posição de equilíbrio. A Figura 10 apresenta a força de um campo elétrico oscilante atuando sobre cargas moleculares.

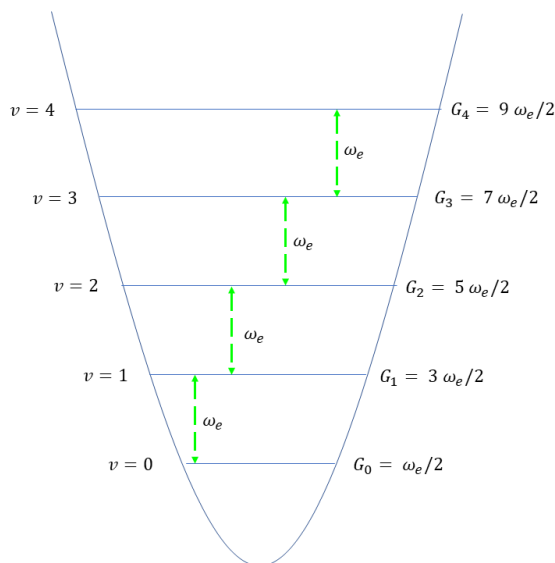
Figura 10. Exemplificação da intensidade das forças geradas sobre um dipolo a partir de um campo elétrico oscilante.



Fonte: Adaptado de [110].

À medida que as cargas da molécula se assemelham com a carga do campo ocorre o processo de repulsão, sendo que, quando as cargas são opostas ocorre o processo de atração durante a interação do dipolo com o campo elétrico oscilante. A oscilação observada ao longo do comprimento da ligação, assim como, no centro das cargas elétricas moleculares, provoca alterações pontuais na polaridade da molécula causando uma indução no momento de dipolo, gerando uma oscilação na frequência do fóton [110]. É possível observar a partir da representação do esquema da Figura 11, que os níveis de energia se encontram igualmente espaçados por um intervalo que corresponde à frequência vibracional.

Figura 11. Representação dos níveis de energia a partir da ideia de um oscilador harmônico.



Fonte: Adaptado de [126].

Quando a radiação emitida pelo fóton incidido sobre o material coincide com a diferença de energia entre o estado fundamental e excitado da molécula, ocorre o processo de absorção do fóton por parte da molécula, causando assim uma elevação no nível vibracional, promovendo-a para um estado excitado de maior energia. Desse modo, a partir da perda dessa energia absorvida pela molécula, é possível mensurar por meio da espectroscopia de absorção [110,126].

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, é descrito a síntese e a caracterização do Fe_2WO_6 e $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$. Esta seção está dividida em duas partes:

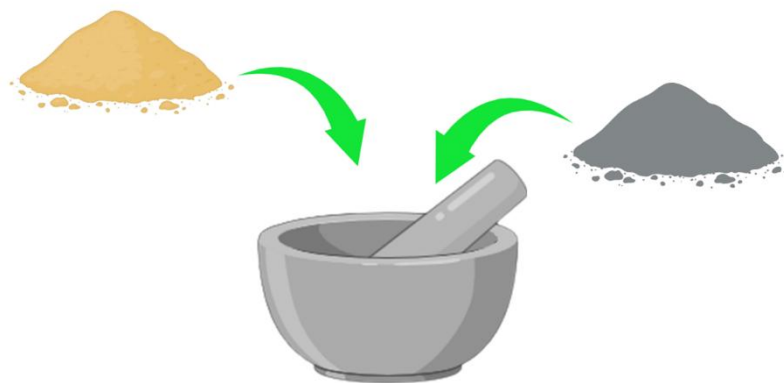
1. Síntese e caracterização do Fe_2WO_6 ;
2. Síntese e caracterização do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$.

3.1 Síntese e caracterização do Fe_2WO_6

3.1.1 Síntese do Fe_2WO_6

Para a síntese do material policristalino de tungstato de ferro (Fe_2WO_6) utilizou-se a metodologia de reação do estado sólido. Inicialmente foram mensuradas as massas dos materiais precursores, no qual foi utilizado o óxido de ferro III - Fe_2O_3 (99,99 % - Aldrich Chemicals Ltd) e óxido de tungstênio - WO_3 (99,99 % - Aldrich Chemicals Ltd) utilizando a proporção de razão molar de 1:1. Os materiais precursores, após a pesagem, foram levados para um processo de pulverização manual com um almofariz e pistilo (como é apresentado na Figura 12) por aproximadamente 30 minutos.

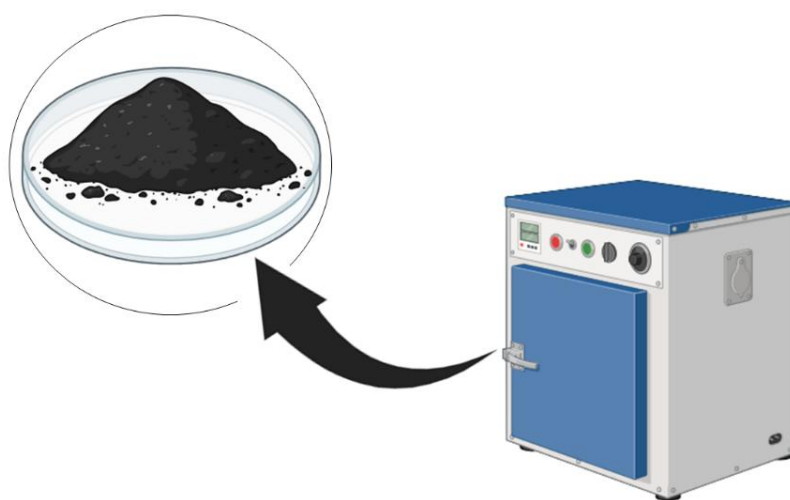
Figura 12. Representação dos aparatos, almofariz e um pistilo, utilizados na pulverização dos reagentes precursores.



Fonte: Própria autoria.

Em seguida, com a misturas dos óxidos já homogeneizada, o produto foi submetido a um processo de calcinação em um forno resistivo do tipo mufla (EDG), no qual foi programado para aquecer a uma taxa de 10°C/min até que fosse alcançada uma temperatura de 950°C. Ao chegar na temperatura desejada (de 950°C), o material permaneceu por 24h e então começou a esfriar. Uma representação da ideia do material dentro do forno é mostrada na Figura 13.

Figura 13. Representação do produto dentro de um recipiente não fundível à temperatura utilizada, dentro forno mufla à 950°C.



Fonte: Própria autoria.

Após a calcinação por 24h, o sistema do forno foi desligado e aguardou-se que a temperatura diminuísse naturalmente até alcançar temperatura ambiente. O material foi retirado do cadinho e levado para um *eppendorf*, no qual foi encaminhado para as centrais de caracterização estruturais e vibracionais como será descrito a seguir.

3.1.2 Difração de raios X do Fe_2WO_6

A medida de difração de raios X do Fe_2WO_6 foi realizada no laboratório de raios X, no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Para a análise em laboratório, foi utilizado um aparato de difratometria convencional de raios X para amostras de cristalitos Rigaku D/MAX - B equipado com um tubo de cobre (Cu) e uma geometria Bragg-Bretano com raios goniômetros de 185 mm e passo de 0,02 graus.

O equipamento de difratometria é composta por: uma fenda de espalhamento de 1 grau, uma fenda receptora de 0,3 mm, uma fenda de divergência de 1 grau e duas fendas *soller*. A contagem dos fótons espalhados durante a análise é realizada por meio de um detector de cintilação (NaI). O difratômetro utilizado possui uma tensão com potência de aceleração de 40kV e uma corrente com 25 mA, gerando por meio do tubo de raios X, uma radiação $K\alpha_1$ com comprimento de onda de 1,54050 Å.

No aparato apresentado na Figura 14, os raios X são produzidos através um tubo selado, no qual os feixes divergentes são incididos sobre o material policristalino organizada de forma plana em uma porta amostra montada verticalmente. O feixe refletido é então convergido em um monocromador de feixe difratado que desfaz da radiação com comprimento de onda diferente da energia do $K\alpha$, sendo então, cotado pelo cintilador. De forma conseguinte, a amostra e o detector são girados em relação ao feixe emitido em ângulos teta e 2-teta de forma respectiva, obtendo assim uma varredura DRX de 2-teta versus intensidade difratada.

Figura 14. Imagem do equipamento Rigaku D/MAX-B utilizado para difratometria de raios X do material policristalino Fe_2WO_6 .



Fonte: Própria autoria.

3.1.3 Cálculo das propriedades eletrônicas do Fe₂WO₆

Neste estudo, utilizamos dados cristalográficos de Pinto et al. [139] para realizar cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) na estrutura ortorrômbica Fe₂WO₆. Os cálculos foram realizados usando o código QUANTUM-ESPRESSO [140], empregando especificamente a abordagem DFT polarizada por *spin* [141]. A aproximação de densidade local (LDA) com parametrização padrão [142] foi empregada no cálculo.

Após a realização de estudos de convergência, uma energia de corte de 100 Ry foi selecionada para os pseudopotenciais conservados pela norma. Para determinar os modos vibracionais, foi empregada a teoria da perturbação funcional da densidade (DFPT), e a matriz dinâmica foi calculada para a estrutura convergente da pressão ambiente [143–146]. Este cálculo também foi realizado utilizando o pacote de *software* QUANTUM-ESPRESSO [140], produzindo informações adicionais, incluindo uma atribuição correta de simetria para os modos vibracionais Raman ativos.

As propriedades eletrônicas do Fe₂WO₆ foram computadas usando a DFT implementada no *Cambridge Serial Total Energy Package* (CASTEP) [147], um *software* baseado em mecânica quântica de primeiros princípios projetado para modelagem de materiais, utilizando conjuntos de ondas planas e pseudopotenciais, no qual podem ser usados na conservação de normas [148] empregadas para contabilizar efeitos de troca e correlação de elétrons. A aproximação de Gradiente Generalizada (GGA) com a funcional *Perdew Burke e Ernzerhof* (PBE) [149] foi aplicada, utilizando uma grade *Monkhorst-Pack* 3x1x3, para o Fe₂WO₆ [143]. Um ponto de ajuste médio K foi selecionado com um corte de energia de 700 eV e uma tolerância de energia por átomo.

Além disso, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) aumentada com o parâmetro Hubbard U (DFT + U) [137, 138] foi empregada para explicar a repulsão de Coulomb entre elétrons fortemente localizados, especialmente dentro dos orbitais d e f. A otimização da geometria foi realizada utilizando o algoritmo Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [150], com critérios de convergência específicos: uma mudança máxima de energia de $1,0 \times 10^{-5}$ eV/átomo, uma força máxima de 0,05 eV/Å, uma tensão máxima de 0,1 GPa e um deslocamento de 0,001 Å. A função de onda eletrônica propagou-se através da rede recíproca ao longo do caminho de alta simetria na Zona de Brillouin (BZ) do cristal ortorrômbico, para o Fe₂WO₆, seguindo os pontos G(0,000, 0,000, 0,000) – Z(0,000, 0,000, 0,500) – T(-0,500, 0,000, 0,500) – Y(-0,500, 0,000, 0,000) – S(-0,500, 0,500, 0,000) – X(0,000, 0,500, 0,000) – U(0,000,

0,500, 0,500) - R(-0,500, 0,500, 0,500). Os cálculos foram conduzidos para um total de 36 íons em uma célula ortorrômbica (grupo espacial *Pbcn*) no tungstato de ferro.

3.1.4 Espectroscopia Raman do Fe_2WO_6

A análise de espectroscopia Raman ambiente dos materiais cerâmicos Fe_2WO_6 foi realizada no departamento de Física da Universidade Estadual do Ceará. Para a realização da medida vibracional, foi utilizado um espectrômetro Horiba-Jobin Yvon T64000 equipado com um microscópio Olympus e um LN2-cooled CCD para detectar a luz espalhada. A amostra foi excitada com uma linha de laser de íons de argônio/criptônio de $\lambda = 514 \text{ nm}$. Uma lente Olympus com fator de ampliação de 20x, distância focal de 20,5 mm e abertura numérica de 0,35 foi usada para focar o laser na superfície da amostra.

Visado a obtenção dos espectros dependentes da variação de temperatura do tungstato, o controlador de temperatura manteve o material em ambiente a vácuo em um criostato com Hélio comprimido. Dentro do dispositivo, a temperatura foi controlada por um aparato Lakeshore 330 capaz de manter uma precisão por volta de 2K.

Para os espectros Raman dependentes da variação de pressão para o Fe_2WO_6 , o material foi posto sobre juntas de aço inoxidável da câmara de uma bigorna de diamante de aproximadamente $200\mu\text{m}$ da *National Bureau of Standard* (NBS). Como líquido hidrostático transmissor de pressão foi utilizado o óleo Nujol. Para medir a relação de pressão aplicada no material, foi empregue o método de medição da pressão do rubi, no qual analisa-se o deslocamento da linha de emissão característico do material à medida que varia a pressão aplicada na célula. O espectrômetro é mostrado na Figura 15.

Figura 15. Imagem do equipamento espectrômetro Horiba-Jobin Yvon T64000 equipado com um microscópio Olympus e um LN2-cooled CCD utilizado para obtenção dos espectros Raman ambiente e dependentes do gradiente de temperatura e pressão do Fe_2WO_6 .



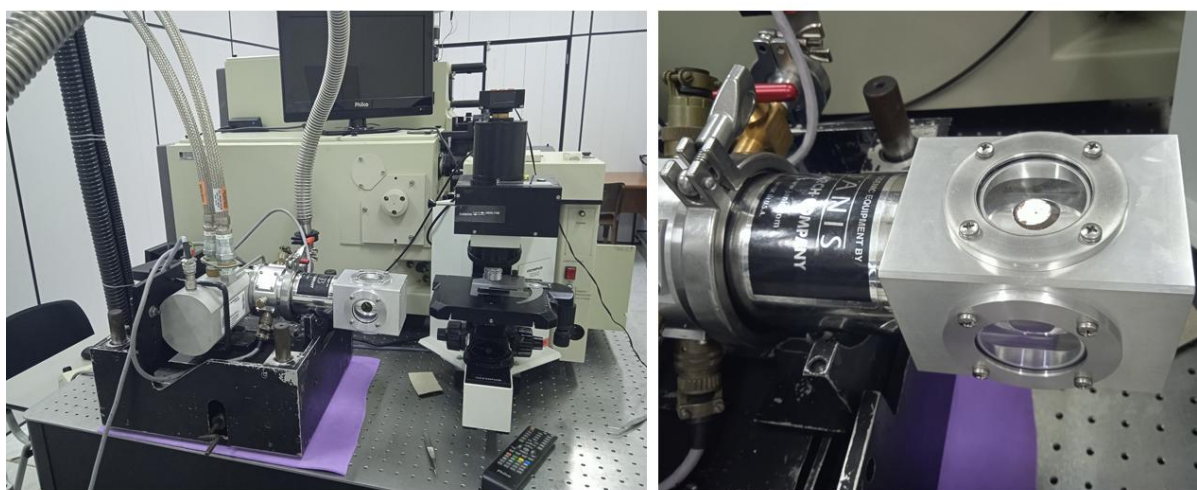
Fonte: Própria autoria.

Para as análises de espectroscopia Raman com baixas temperaturas e altas pressões no tungstato de ferro (Fe_2WO_6), foram utilizados equipamentos que são acoplados ao sistema do espectrômetro Horiba-Jobin Yvon T64000 da Universidade Estadual do Ceará, sendo esses, respectivamente os dispositivos: “dedo frio” e uma célula de pressão de rubi.

3.1.4.1 Espectroscopia Raman a baixas temperaturas

Para as medidas de baixas temperaturas, foi utilizado um aparato nomeado de “dedo frio” acoplado a uma bomba de vácuo na extremidade de uma haste metálica (formando um sistema fechado) que recebe o material para incidência da luz de um laser, no qual é gerado o vácuo no espaço onde a amostra se encontra, afim de evitar a condensação do ar sobre a amostra. A outra extremidade da haste se encontra isolada da primeira, onde é introduzido gás hélio, causando uma diminuição progressiva e controlada na temperatura, onde o espaço em que o material se encontra seja submetido a um gradiente de energia térmica por meio do fenômeno de condução através do contato entre a haste e o material [151]. O aparato “dedo frio” é mostrado na Figura 16.

Figura 16. Imagem do aparato “dedo frio” responsável pelas análises de espectroscopia Raman a baixas temperaturas.



Fonte: Própria autoria.

3.1.4.2 Espectroscopia Raman a altas pressões

Para as medidas de altas pressões no policristalino de Fe_2WO_6 foi utilizado uma célula de pressão a extremos do tipo membrana de bigorna de diamante. Inicialmente o dispositivo foi carregado com o tungstato de ferro, um fluido transmissor de pressão (óleo mineral *nujol*) e um pedaço de rubi (que serve como parâmetro de pressão aplicada) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, no qual são

inseridos numa gaxeta metálica que possui um orifício de aproximadamente 20 mm. A imagem da gaxeta com um orifício no centro é apresentada na Figura 17.

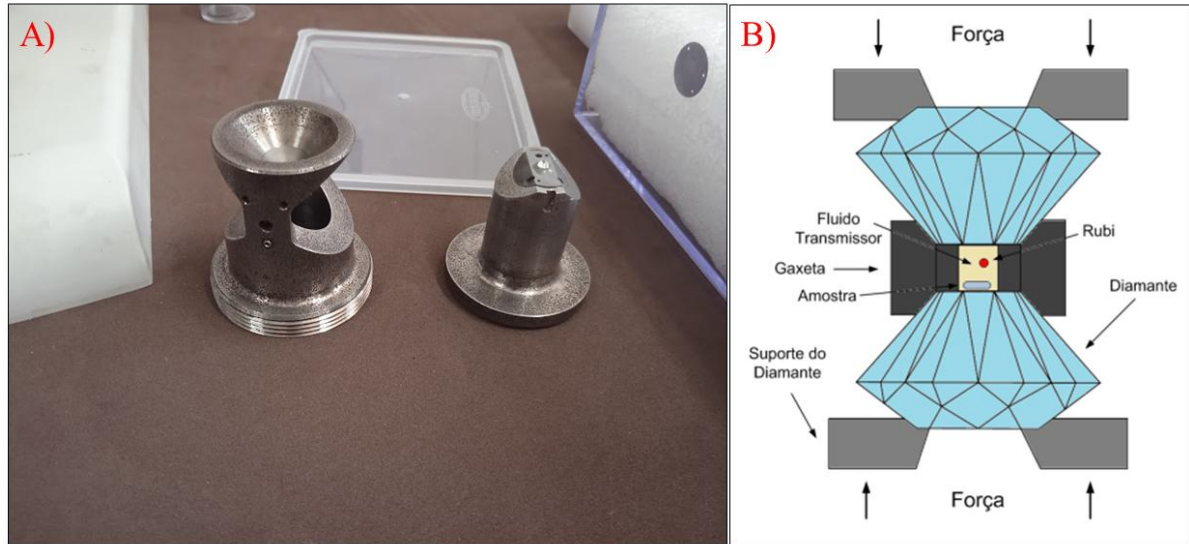
Figura 17. Imagem de uma gaxeta através de um microscópio, no qual é possível observar o orifício onde ficam o material e o rubi submersos em um líquido transmissor de pressão.



Fonte: Própria autoria.

Os anéis de vedação são posicionados precisamente entre dois diamantes, sendo um deles fixo e o outro móvel de acordo com a aplicação da pressão. O funcionamento deste ocorre quando se aplica uma força externa com um pistão sobre os dois extremos dos diamantes, e esses transmitem a energia ao material que por sua vez está submerso em um líquido hidrostático (nujol) juntamente com o rubi. A célula de pressão é mostrada na Figura 18.

Figura 18. A) Imagem da célula de pressão utilizada para obter a análise do espectro Raman a altas temperaturas e B) a representação de um esquema da célula de pressão montada para a aplicação da pressão sobre o material.



Fonte: A) Própria autoria; B) adaptado de [145].

Após a montagem da célula de pressão, emprega-se uma técnica de luminescência a partir do rubi presente para calibrar a pressão interior do dispositivo. A técnica apresenta um resultado de linhas R_1 e R_2 que sofrem um deslocamento à medida que é aplicado pressão no sistema, podendo assim, ser mensurado a pressão aplicada sobre o material a partir da seguinte expressão:

$$P = \frac{\omega_{R_i} - \omega_{R_i}^0}{7,535} \quad (27)$$

Sendo P a pressão aplicada, ω_{R_i} o número de onda de uma das duas linhas apresentadas a partir do rubi, dada em cm^{-1} , e $\omega_{R_i}^0$ a expressão referente ao número de onda à pressão ambiente da respectiva linha utilizada de ω_{R_i} .

3.2 Síntese e caracterização do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

3.2.1 Síntese do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

Para obter a cerâmica cristalina $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ em pó, foi utilizada a rota sintética em estado sólido, empregando os seguintes reagentes químicos: CuO (pureza $\geq 99\%$, Vertec), SiO_2 (pureza $\geq 99,6\%$, Aldrich) e SrCO_3 (pureza $\geq 98\%$, Aldrich). Os compostos foram misturados em um moinho de bolas com esferas de zircônia, por 3 horas de moagem, intercaladas com 30 minutos de moagem e 15 minutos de pausas. Após a moagem, a amostra em pó foi submetida à calcinação à temperatura de 1000°C em um forno mufla resistivo *Jump Mark* por 6 horas. Uma pastilha de cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ foi produzido a partir dos cristais em pó, seguindo estas etapas: 500°C por duas horas (para dispersar o PVA usado na compactação do pó para formação da pastilha) e 4 horas à temperatura de 1100°C com velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. A peça da cerâmica formada foi usada para obtenção de micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.2 Difração de raios X do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

A cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ foi caracterizada por difração de raios X do pó (Rigaku XRD, Miniflex II) com radiação $\text{Cu-K}\alpha 1$ ($1,5406 \text{ \AA}$) registrando dados a cada $0,02$ com uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$, à temperatura ambiente. O método de Rietveld foi empregado para refinar o padrão XRD dos dados do cristal.

3.2.3 Análise morfológica do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

No cristal de $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ foram realizadas análises morfológicas, no qual foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução (FEG-SEM FEI-Quanta 450), que possui uma resolução nominal de 1 nm , operando a 20 kV com mais de um detector ao mesmo tempo.

3.2.4 Análise Raman do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

Semelhantemente a análise realizada sobre o tungstato de ferro, foi utilizado o espectro T64000, com grade tripla acoplado a um CCD, resfriado com nitrogênio líquido. A linha de $514,5 \text{ nm}$ de um laser de íons de argônio foi usada para excitação da amostra. As fendas foram definidas para 2 cm^{-1} .

3.2.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

As medidas de infravermelho do tungstato de ferro foram realizadas no laboratório de materiais funcionais de avançados/UFC (departamento de Física). Na análise de FT-IR foi utilizado um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier Vertex 70v (Figura 19), que cobre as regiões do infravermelho distante, médio e próximo, com uma potência nominal de 1 mW e equipado com laser de HeNe com um comprimento de onda $\lambda = 633 \text{ nm}$.

Para a análise foram utilizados uma pequena quantidade de amostra (2 mg) juntamente com um complemento de KBr (198 mg), no qual ambos foram prensados formando uma pastilha. A pastilha é levada para a lâmina do vertex 70v e submetidos inicialmente a uma atmosfera a vácuo e posteriormente foi expurgado com gás inerte nitrogênio. A partir do resultado obtido foi realizado o *background* do KBr da peça e realizado o ajuste da linha de base do espectro da cerâmica pelo *software* OPUS.

Figura 19. Imagem do espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier Vertex 70v utilizado para obter espectro de FT-IR.



Fonte: Própria autoria.

3.2.6 Cálculo computacional vibracional do SrCuSi₄O₁₀

Sobre a eletrocerâmica SrCuSi₄O₁₀ foram realizados cálculos dinâmicos de rede (*lattice dynamic calculation* - LDC), no qual foi aplicado para prever as atribuições dos modos Raman e infravermelho do material, no qual foi realizado a partir de um conjunto de potenciais iônicos, que é baseado em um modelo que trata o material como uma coleção de sistemas centrais, interagindo entre si por meio de potenciais clássicos de curto alcance. Para as interações O-O, usamos o potencial de Buckingham $U_{ij}(r)$ relatado anteriormente [152]. Para as interações entre M-O (M = Sr, Cu, Si) na primeira vizinhança, consideramos um modelo parcialmente covalente, representado por uma linha de forças interatômicas da forma

$$f_{ij}(r) = f_2 - f_3 r \quad (28)$$

que se refere ao potencial anarmônico da seguinte forma:

$$U_{ij} = f_0 + f_2 \frac{r^2}{2} - f_3 \frac{r^3}{3} \quad (29)$$

onde f_2 e f_3 são constantes refinadas pelo ajuste dos dados experimentais. As constantes de força de interação são derivadas usando a seguinte relação:

$$f_{ij} = -\frac{1}{r} \frac{\partial U_{ij}(r)}{\partial r} \quad (30)$$

onde f_{ij} e U_{ij} são a constante de força e o potencial relacionado de interação entre as espécies i e j , onde r é a distância entre as espécies que interagem. Os parâmetros de rede e posições atômicas para SrCuSi₄O₁₀, usados como parâmetros de entrada, foram retirados da referência [153]. Dado que o poliedro CuO₄ exibe uma configuração planar, foi necessário introduzir uma força fora do plano para levar em conta os modos de flexão fora do plano. As forças iniciais foram refinadas usando o método da matriz FG de Wilson e um pacote de *software* VIBRATZ desenvolvido por Dowty [7], e as forças finais usadas no cálculo são mostradas na Tabela 1. É

importante mencionar que este modelo foi usado com sucesso para uma série de molibdatos e tungstatos [7,154–156].

3.2.7 Cálculo das propriedades eletrônicas do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$

Durante as análises computacionais das propriedades eletrônicas do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ foram utilizados os mesmos parâmetros do tungstato de ferro, apresentando especificamente, variação na grade do funcional e na propagação da função onda. Para a cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ foi utilizado o funcional de *Perdew Burke e Ernzerhof* (PBE) e uma grade *Monkhorst-Pack* 2x2x1. A função de onda eletrônica propagou-se através da rede recíproca ao longo do caminho de alta simetria na Zona de Brillouin (BZ) do cristal monoclinico para o $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$, ao longo dos seguintes pontos: Z(0,000, 0,000, 0,500) – A(0,500, 0,500, 5,000) - M(0,500, 0,500, 0,000) - G(0,000, 0,000, 0,000) – Z(0,000, 0,000, 0,500) R(0,000, 0,500, 5,000) - X(0,000, 0,500, 0,000) - G(0,000, 0,000, 0,000) e 64 íons em uma fase tetragonal (grupo espacial P_4/ncc) para o $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo destina-se a apresentar os resultados adquiridos ao longo da pesquisa realizada sobre as cerâmicas obtidas. Visando uma melhor distinção dos seguimentos, esta seção está dividida em duas principais subseções:

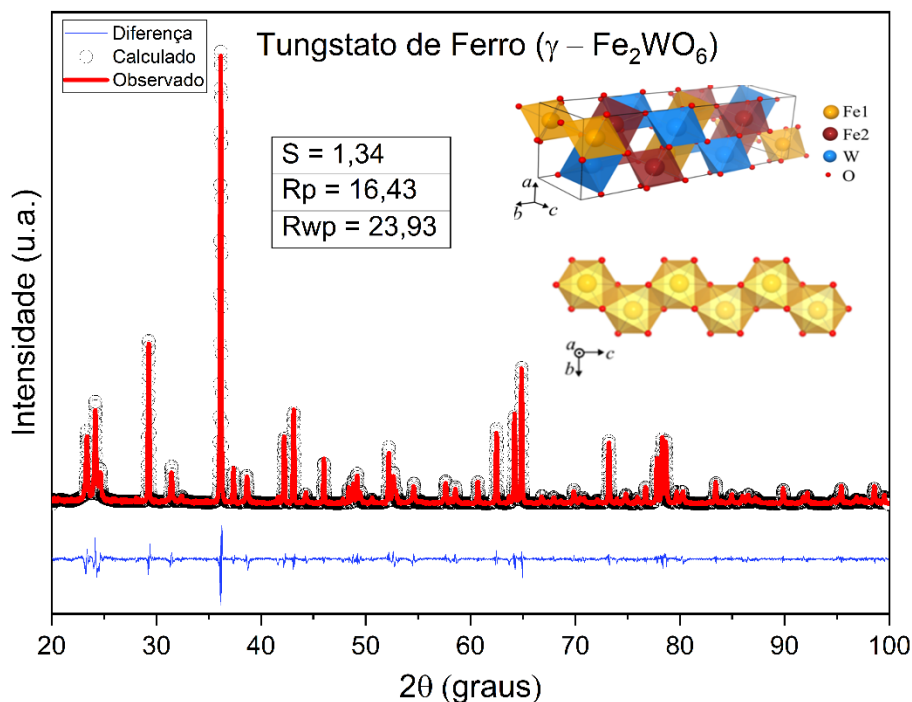
1. Resultados referentes ao Fe_2WO_6 ;
2. Resultados referentes ao $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$.

4.1 Resultados referente ao Fe_2WO_6

4.1.1 DRX do Fe_2WO_6

À temperatura ambiente, a análise de difração de raios X do pó (XRDP) apresentou uma boa concordância com os dados padrão obtidos na plataforma *Crystallography Open Database*, cartão de numeração 2310464. O padrão XRD da estrutura cristalina do Fe_2WO_6 obtido foi refinado com o *software* de refinamento Rietveld expo2014 e identificado que possui uma estrutura de simetria ortorrômbica com grupo espacial $Pbcn$ (D_{2h}^{14}), como mostrado na Figura 20.

Figura 20. Imagem do Difratoograma de Raios X referente ao material Fe_2WO_6 .



Fonte: Própria autoria.

A estrutura obtida, foi identificada como γ - Fe_2WO_6 . De acordo com a Figura 2, o diagrama de fases montado com diferentes temperaturas mostra que o material deveria migrar de γ - Fe_2WO_6 para a estrutura β - Fe_2WO_6 após 100h de calcinação à 950°C . Para a formação do material estudado aqui neste trabalho, houve a calcinação pelo período de 24 horas a 950°C , sendo possivelmente o motivo pelo qual não ocorreu a mudança de fase citada no diagrama da Figura 2.

Os parâmetros de rede do cristal Fe_2WO_6 são fornecidos na Tabela 1. Este cristal apresentou quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$) e a estrutura da célula unitária da fase γ - Fe_2WO_6 consiste em cadeias em zigue-zague de octaedros de FeO_6 e/ou WO_6 , compartilhando arestas paralelas ao eixo c , sendo uma constituída apenas por octaedros de Fe1 e outra formada por octaedros alternados de Fe_2 e W mostrados a partir da célula unitária juntamente com o difratograma na Figura 20.

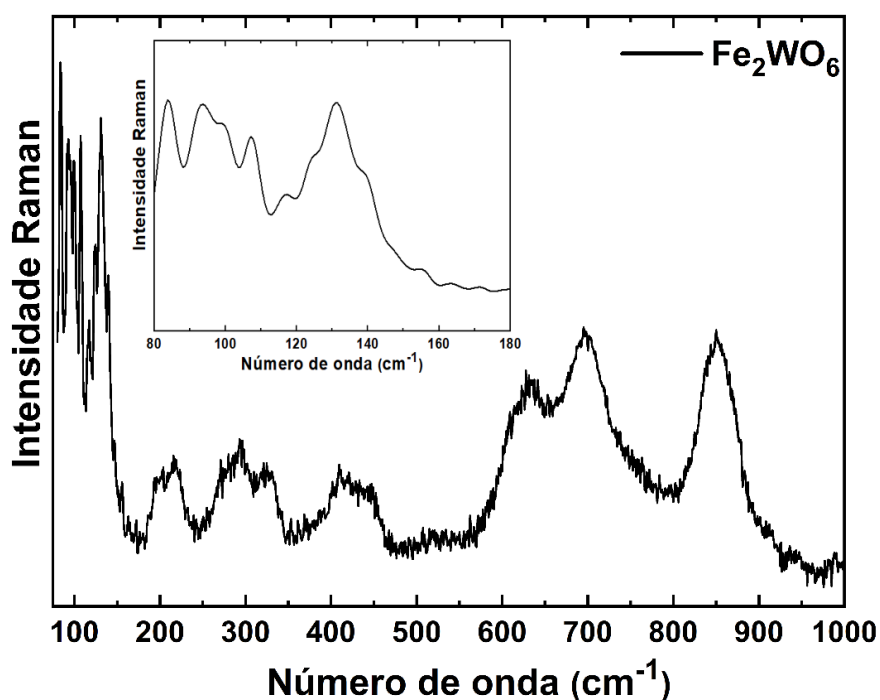
Tabela 1. Comparação dos parâmetros de rede obtidos do refinamento do material policristalino após a análise de difração de raios X e os dados referente ao DFT-LDA do sistema (Fe_2WO_6).

Titulo	Tungstato de ferro – Fe_2WO_6		
Tipo de rede	P		
Nome do grupo espacial	$Pbcn$		
Número do grupo espacial	60		
Parâmetros de rede da difração	$a = 4.56$	$b = 16.75$	$c = 4.94$
	$\alpha = 90.00$	$\beta = 90.00$	$\gamma = 90.00$
Parâmetros de rede DFT-LDA	$a = 4.23$	$b = 15.93$	$c = 4.67$
Volume da célula	$381.07 \text{ \AA}^3$		

4.1.2 Espetroscopia Raman do Fe_2WO_6

A Figura 21 mostra o espectro Raman experimental em condições ambientes da amostra policristalina de Fe_2WO_6 ao longo da faixa espectral de $75\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, sendo os modos de rede identificados no range de 75 a 180 cm^{-1} .

Figura 21. Espectro Raman da amostra policristalina de Fe_2WO_6 em um range de 75 – 1000 cm^{-1} e os modos de rede inserido no gráfico com um range de 75 – 180 cm^{-1} .



Fonte: Própria autoria.

A atribuição dos modos Raman está listada na Tabela 2. Os modos teóricos foram calculados utilizando a teoria da perturbação funcional da densidade (DFPT) e uma boa concordância foi obtida quando comparados os dados experimentais com os dados teóricos.

Tabela 2. Atribuições dos modos vibracionais Raman observados e calculados do Fe_2WO_6 , juntamente com suas atribuições baseadas nos cálculos da teoria do funcional da densidade para a fase ortorrômbica, grupo espacial Pbcn (D_{2h}^{14}).

Raman ω_{obs} (cm^{-1})	Raman ω_{cal} (cm^{-1})	Simet.	Atribuições dos modos
83	79.01	B_3g	$T_b [(\text{WO}_6) + (\text{Fe1O}_6) + (\text{Fe2O}_6)]$
99	103.93	B_2g	$T_a [(\text{Fe2O}_6)] + T_b [(\text{WO}_6) + (\text{Fe1O}_6)]$
139	145.00	B_3g	$T_b [(\text{WO}_6) + (\text{Fe2O}_6)] + T_{ab} [(\text{Fe1O}_6)]$
	148.42	B_2g	$T_{ab} [(\text{WO}_6) + (\text{Fe1O}_6)] + T_a [(\text{Fe2O}_6)]$
	177.74	B_1g	$T_{ab} [(\text{WO}_6) + (\text{Fe1O}_6)] + T_b [(\text{Fe2O}_6)]$

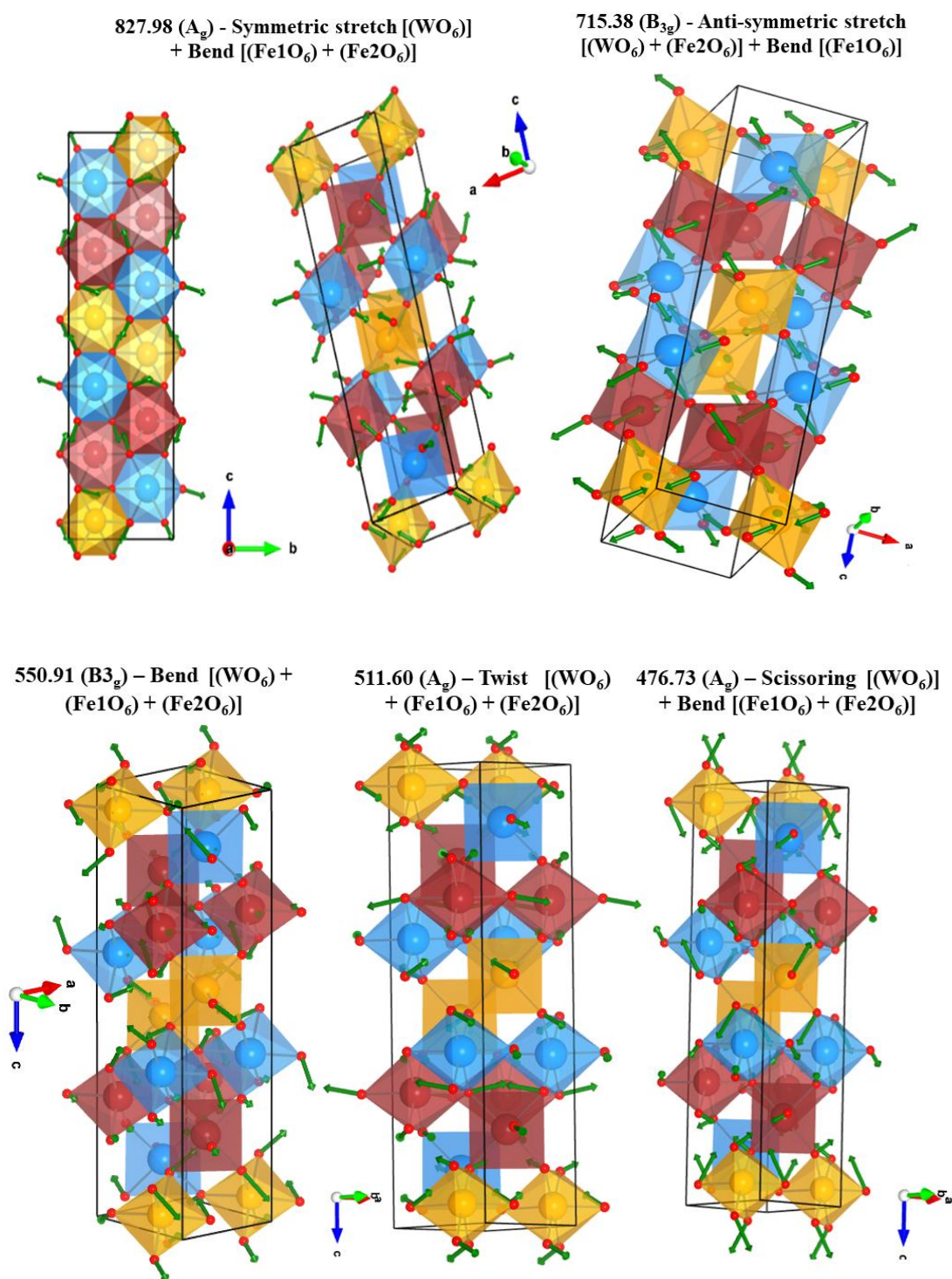
192	189.55	A_g	$T_c [(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$
198	203.27	B_3g	$T_a [(WO_6)] + T_{ab} [(Fe2O_6) + (Fe1O_6)]$
211	205.06	B_2g	$T_a [(WO_6)] + T_{ab} [(Fe2O_6) + (Fe1O_6)]$
	251.00	B_3g	$T_a [(WO_6)] + L_{ab} [(Fe2O_6) + (Fe1O_6)]$
	261.16	B_1g	$T_c [(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$
274	270.26	B_2g	Libração $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$
288	289.50	B_2g	Libração $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$
304	303.34	A_g	Libração $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$
312	310.79	B_3g	Libração $[(WO_6) + \text{Dobramento} [(Fe1O_6) + (Fe2O_6)]]$, vibração do átomo Fe1.
	318.41	B_2g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$: vibração dos átomos de Fe.
325	322.42	B_3g	Libração $[(WO_6) + \text{Dobramento} [(Fe1O_6) + (Fe2O_6)]]$, vibração dos átomos de Fe.
341	337.11	B_2g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$: Demonstração de vibração moderada dos átomos de Fe e W.
	346.34	A_g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$: átomo de Fe exibe uma forte vibração.
	364.28	B_1g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$: átomos de Fe demonstram uma forte vibração, enquanto o átomo de W apresenta vibração moderada.
	373.38	B_1g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$
	377.99	A_g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$
	385.60	B_3g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$: átomos de W e Fe1 demonstram vibração moderada, enquanto o átomo de Fe2 sofre forte vibração.
394	396.11	A_g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$
401	403.00	B_2g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$: Baixa vibração nos átomos de Fe e W.
407	405.72	B_3g	Dobramento $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$
	430.29	B_3g	Libração $[(WO_6) + (Fe1O_6) + (Fe2O_6)]$ no plano ac: átomos de W e Fe2 demonstram uma vibração moderada, enquanto o átomo de Fe1 apresenta uma vibração forte.

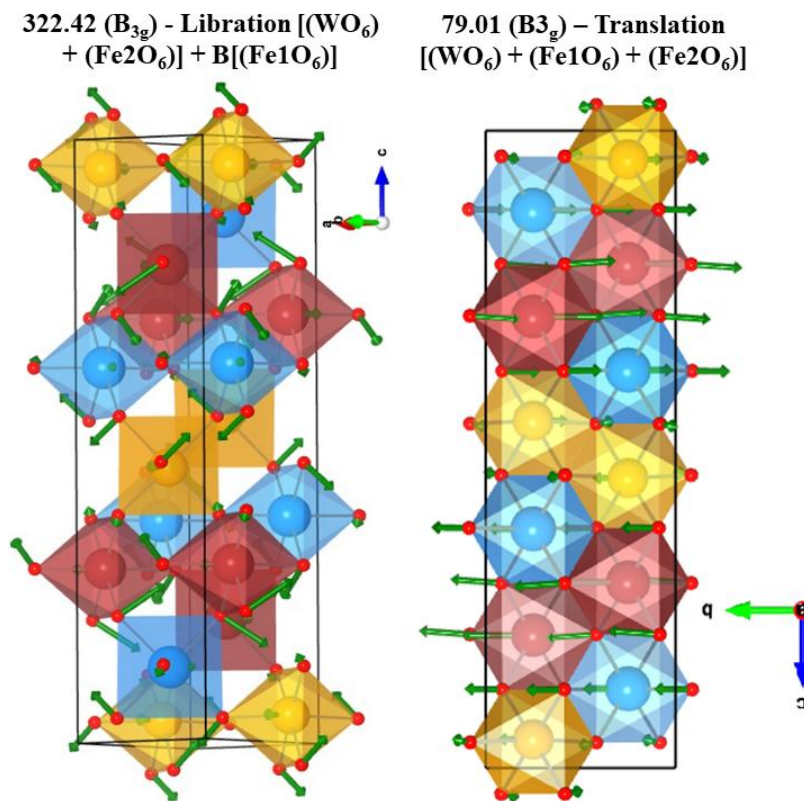
426	430.39	B_2g	Libração [(Fe1O ₆)] + Dobramento[(WO ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: átomo de Fe1 expõe uma forte vibração.
438	435.04	B_1g	Tesoura [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: átomo de Fe2 vibra moderadamente.
485	476.73	A_g	Tesoura [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: Forte vibração no átomo de Fe1.
492	495.55	B_3g	Abano [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)] fora do plano ac: vibração moderada dos átomos de Fe.
	498.15	B_2g	Dobramento [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: átomo de Fe2 exibi baixa vibração, enquanto o átomo de Fe1 apresenta uma moderada vibração.
501	502.98	B_1g	Tesoura [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)] no plano ac.
507	511.60	Ag	Torção [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)].
	513.45	B_3g	[(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)].
	516.39	B_1g	Dobramento [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: Forte vibração dos átomos de oxigênios localizados nas bandas de W-O- Fe1 e W-O-Fe2.
524	527.46	Ag	Torção [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)].
529	528.21	B2g	Dobramento [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: Vibração moderada no átomo de Fe2.
538	533.14	B_1g	Dobramento [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)].
549	550.91	B_3g	Dobramento [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: Forte vibração dos átomos de oxigênios localizados nas bandas de W-O- Fe1 e W-O-Fe2.
	553.17	B_2g	Dobramento [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: Forte vibração dos átomos de oxigênios localizados nas bandas de W-O- Fe1 e W-O-Fe2.
593	589.58	Ag	Dobramento [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: Forte vibração dos átomos de oxigênios localizados nas bandas de W-O- Fe1 e W-O-Fe2. Estiramento do O-Fe2-O dos átomos superiores do octaedro.
	599.54	B1g	Dobramento [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe ₂ O ₆)]: Forte vibração dos átomos de oxigênios localizados nas bandas de W-O-

			Fe1 e W-O-Fe2. estiramento do O-Fe2-O dos átomos superiores do octaedro.
632	629.81	B _{3g}	Dobramento [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe2O ₆)]: Forte vibração dos átomos de oxigênios localizados nas bandas de W-O-Fe1 e W-O-Fe2. Estiramento do O-W-O dos átomos superiores do octaedro.
644	636.56	B _{2g}	Estiramento Antissimétrico [(WO ₆)] + Dobramento [(Fe _a O ₆) + (Fe _b O ₆)]: Intensa vibração do átomo de oxigênios localizados na banda W-O-Fe1.
677	674.52	B _{1g}	Estiramento Antissimétrico [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe2O ₆)]
686	681.07	A _g	Estiramento Antissimétrico [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe2O ₆)]
710	715.38	B _{3g}	Estiramento Antissimétrico [(WO ₆) + (Fe2O ₆)] + Dobramento [(Fe1O ₆)]
719	719.35	B _{2g}	Estiramento Antissimétrico [(WO ₆)] + Dobramento [(Fe2O ₆) + (Fe1O ₆)]
736	733.53	B _{2g}	Estiramento Antissimétrico [(WO ₆) + (Fe1O ₆)] + Dobramento [(Fe2O ₆)]
745	740.81	B _{3g}	Estiramento Antissimétrico [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe2O ₆)]
761	766.41	A _g	Estiramento Antissimétrico [(WO ₆) + (Fe1O ₆) + (Fe2O ₆)]
	783.98	B _{1g}	Estiramento Antissimétrico [(WO ₆) + (Fe1O ₆)] + Dobramento [(Fe2O ₆)]
	818.12	B _{1g}	Estiramento simétrico [(WO ₆)] + (Fe1O ₆) + Dobramento [(Fe2O ₆)]
	827.98	A _g	Estiramento simétrico [(WO ₆)] + Dobramento [(Fe1O ₆) + (Fe2O ₆)]

A Figura 22 apresenta alguns dos números de ondas calculados e a representação de seus respectivos deslocamentos atômicos relacionados para os seus modos Raman no sistema cristalino Fe₂WO₆. Os deslocamentos atômicos são vistos ao longo do eixo na célula unitária do modo vibracional referentes aos números de onda: 827,98 (A_g), 715,38 (B_{3g}), 550,91 (B_{3g}), 511,60 (A_g), 476,73 (A_g), 322,42 (B_{3g}) e 79,01 (B_{3g}) cm⁻¹.

Figura 22. Representação de alguns deslocamentos atômicos relacionados aos seus respectivos números de ondas calculados.





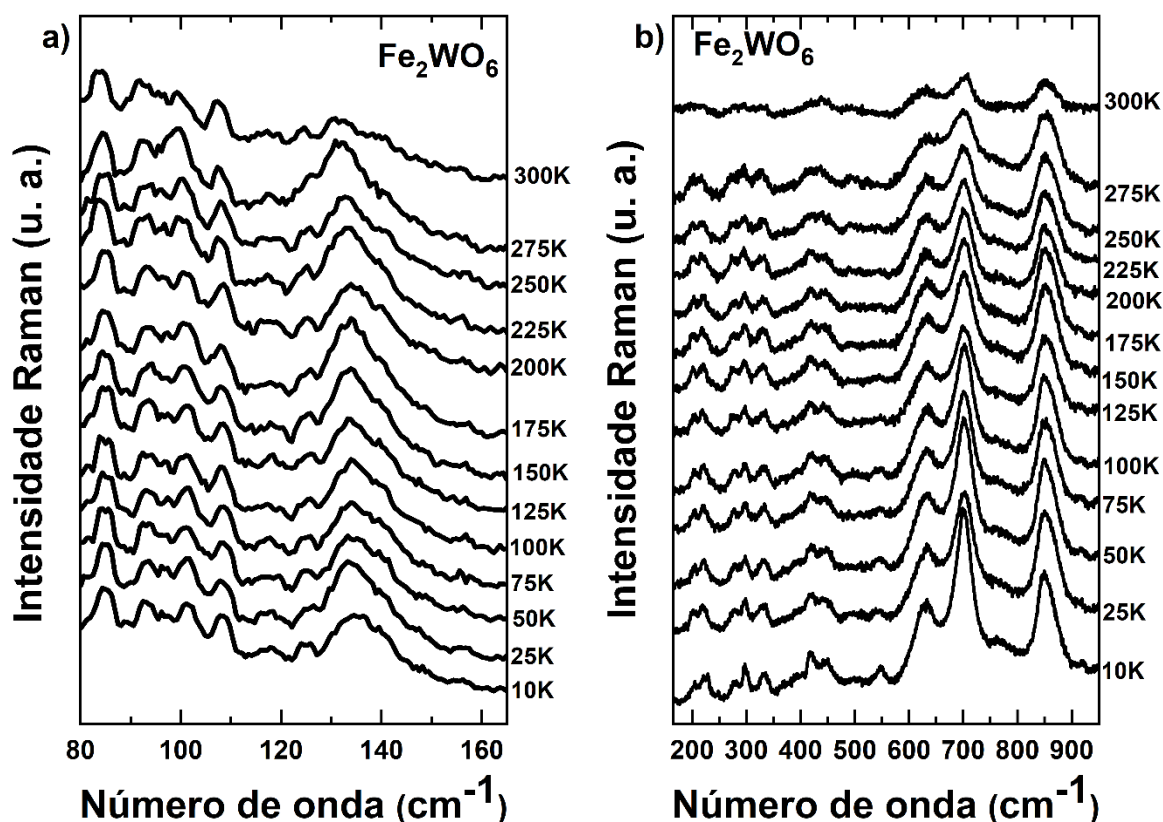
Fonte: Própria autoria.

4.1.2.1 Estudo da dependência de temperatura dos modos de vibração Raman

A Figura 23 apresenta a evolução da dependência de temperatura dos modos vibracionais Raman do cristal Fe_2WO_6 variando de 300 a 10 Kelvin ao longo das seguintes regiões espectrais: $80 - 165 \text{ cm}^{-1}$ e $200 - 950 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. O espectro Raman em 300 K apresenta uma menor intensidade comparado ao espectro Raman na temperatura de 275 K. Nota-se também que há um aumento de intensidade à medida que ocorre o decaimento da temperatura, além de ser possível observar um estreitamento das bandas espectrais.

Figura 23. Evolução do espectro Raman do Fe_2WO_6 dependente da temperatura ao longo de

a) $80 - 165 \text{ cm}^{-1}$ e b) $200 - 950 \text{ cm}^{-1}$.



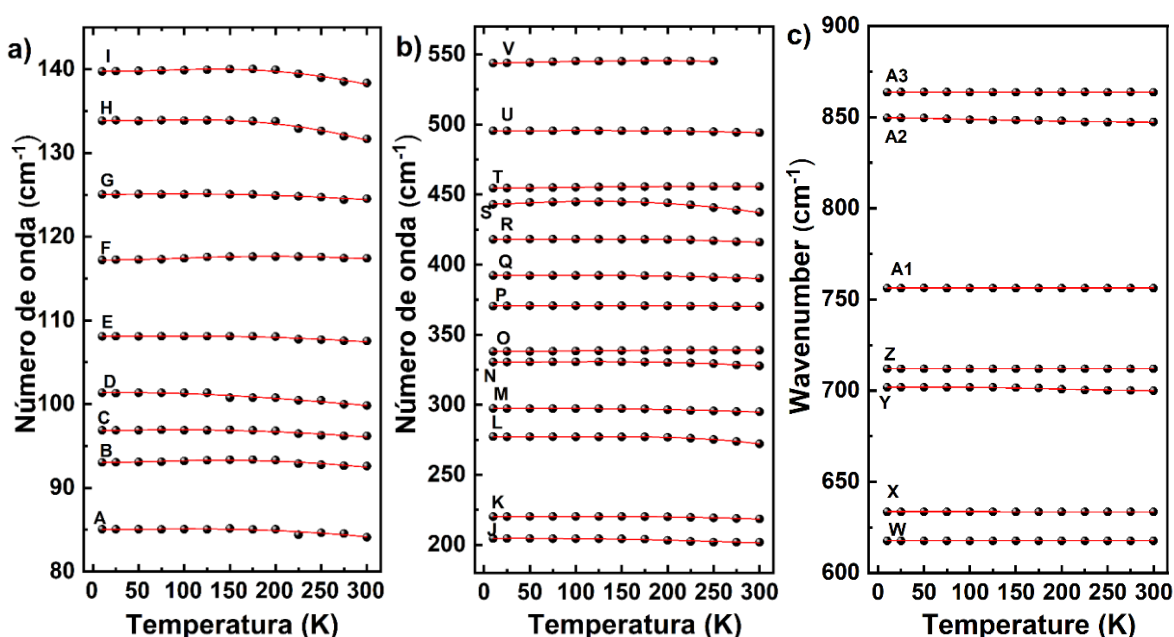
Fonte: Própria autoria.

Como pode ser notado, nenhum aparecimento e desaparecimento de modos é observado abaixo de 275 K. É notável que uma banda por volta de 550 cm^{-1} tenha apresentado uma melhor resolução quanto a sua intensidade em 250 K, porém, sem indicação de transição de fase estrutural no cristal na faixa de temperatura de 300 – 10 K. No entanto, embora os modos Raman não tenham sofrido descontinuidades quando houve as diminuições de temperatura, eles apresentam um comportamento não linear para alguns modos Raman ($84, 133, 137 \text{ cm}^{-1}$), o que se supõe estar relacionado às mudanças conformacionais, afetando o comprimento e o ângulo de ligação nas unidades poliédricas.

Além disso, a análise Raman da Figura 23a, relativa aos modos de vibração associados aos movimentos translacionais e de libração das unidades poliédricas, mostra que não ocorrem transições de fase. A região espectral abaixo de 200 cm^{-1} é sensível sob determinados parâmetros termodinâmicos, o que não ocorreu para o cristal de Fe_2WO_6 durante o processo de resfriamento. Portanto, as alterações nos espectros Raman da Figura 23b indicam que o cristal Fe_2WO_6 sofre alterações conformacionais.

A Figura 24 mostra o gráfico de números de onda versus temperatura para os modos Raman na faixa de 80 - 145 cm^{-1} (Figura 24a), 180 - 570 cm^{-1} (Figura 24b) e 600 - 900 cm^{-1} (Figura 24c). De acordo com a Tabela 3, observou-se que seis modos Raman denominados P (Figura 24b) e W, X, Z, A1 e A3 (Figura 24c), apresentaram um comportamento linear, enquanto os demais modos Raman, mesmo após ajustes, revelam comportamento não linear.

Figura 24. $d\omega/dT$ referente a faixa espectral: a) 80 – 145 cm^{-1} , b) 180 - 570 cm^{-1} e c) 600 - 900 cm^{-1} .



Fonte: Própria autoria.

As mudanças na inclinação $d\omega/dT$ dos modos Raman indicam uma transformação conformacional relacionada ao comprimento da ligação na distorção das unidades poliédricas no cristal ocorre nesta faixa de temperatura. O resultado encontrado indica que os octaedros ficam menos distorcidos e os modos Raman assumem uma boa resolução quando a temperatura diminui. O comportamento de dependência da temperatura dos números de onda Raman mostra os seguintes aspectos: i) os números de onda ajustados com uma função linear diminuem com o aumento da temperatura ($d\omega/dT < 0$); ii) e os modos ajustados com uma função não linear apresentam coeficiente B negativo (exceto o modo A2). Em geral, o comportamento de modos Raman mostra que os valores do número de onda diminuem com o aumento da temperatura ($d\omega/dT < 0$).

Tabela 3. Determinação do ω_{obs} (cm⁻¹) que representa os modos Raman observados para Fe₂WO₆ no intervalo de 300 K a 10 K. As equações (26) e (27) descrevem respectivamente os modos com comportamentos lineares e anarmônicos do número de onda em relação à temperatura, onde ω_0 é o número de onda do fônon, k_B é a constante de Boltzmann, $\hbar$ é a constante de Planck, T é a temperatura absoluta e A e B são constantes.

$$\omega(T) = \omega_0 + \alpha T \quad (26)$$

$$\omega(T) = \omega_0 + A \left(1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right) - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right) - 1} + \frac{3}{[\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}\right) - 1]^2} \right) \quad (27)$$

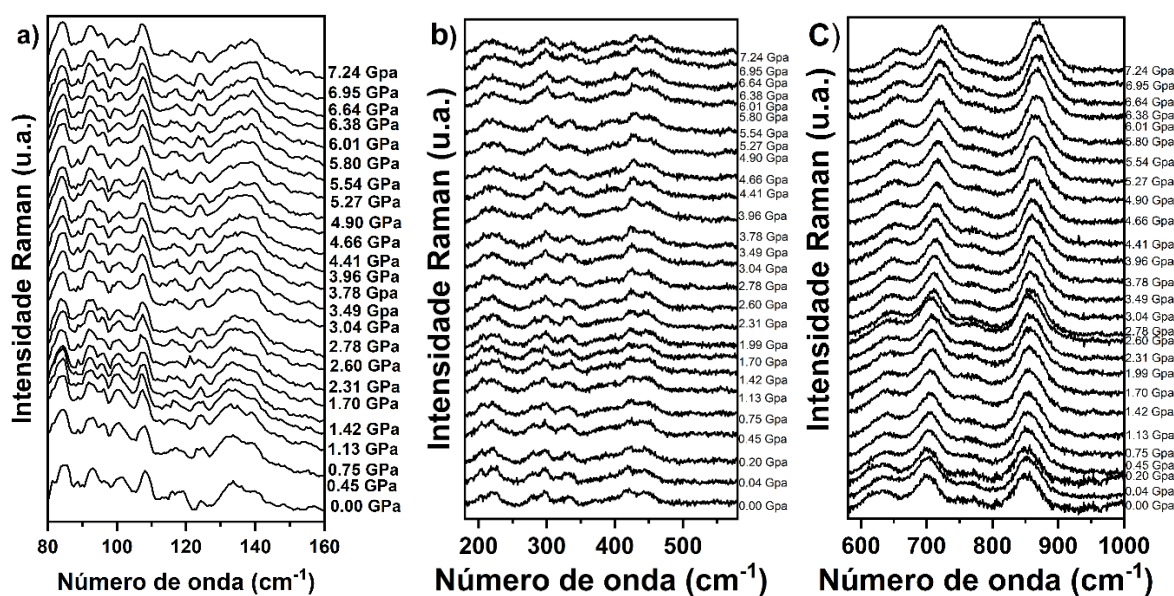
MODE	Ω_{OBS} (cm ⁻¹)	ΔT (K)	PARÂMETROS
A	85	10 to 300K	A= 0.80; B=-0.38; ω_0 = 84.62
B	93	10 to 300K	A= 0.68; B=-0.19; ω_0 = 92.55
C	96	10 to 300K	A= 0.16; B=-0.05; ω_0 = 96.74
D	101	10 to 300K	A= 1.41; B=-0.16; ω_0 = 102.92
E	108	10 to 300K	A= 0.21; B=-0.08; ω_0 = 107.96
F	117	10 to 300K	A= 0.84; B=-0.21; ω_0 = 116.60
G	124	10 to 300K	A= 0.14; B=-0.04; ω_0 = 124.95
H	133	10 to 300K	A= 2.71; B=-1.36; ω_0 = 132.50
I	140	10 to 300K	A= 2.59; B=-1.11; ω_0 = 138.27
J	204	10 to 300K	A= 0.003; B=-0.0001; ω_0 = 204.54
K	223	10 to 300K	A= 1.13; B=-0.45; ω_0 = 219.51
L	278	10 to 300K	A= 98.62; B=-64.67; ω_0 = 243.22
M	298	10 to 300K	A= 0.31; B=-0.10; ω_0 = 297.01
N	329	10 to 300K	A= 6.03; B=-3.22; ω_0 = 327.69
O	338	10 to 300K	A= 1.35; B=-0.31; ω_0 = 336.99
P	369	10 to 300K	α = -0.001; ω_0 = 370.63
Q	392	10 to 300K	A= 1.21; B=-0.51; ω_0 = 391.45
R	417	10 to 300K	A= 2.78; B=-1.33; ω_0 = 416.64
S	442	10 to 300K	A= 2.41; B=-0.43; ω_0 = 441.37
T	453	10 to 300K	A= 0.82; B=-0.11; ω_0 = 453.87
U	494	10 to 300K	A= 2.55; B=-1.40; ω_0 = 494.35
V	544	10 to 250K	A= 0.28; B=-0.01; ω_0 = 543.43

W	618	10 to 300K	$\alpha = -0.002$; $\omega_0 = 617.63$
X	634	10 to 300K	$\alpha = -0.004$; $\omega_0 = 633.54$
Y	701	10 to 300K	$\alpha = -0.008$; $\omega_0 = 702.24$
Z	710	10 to 300K	$A = -1.13$; $B = -0.07$; $\omega_0 = 703.09$
A1	758	10 to 300K	$\alpha = -0.001$; $\omega_0 = 756.18$
A2	843	10 to 300K	$A = -0.89$; $B = 0.08$; $\omega_0 = 850.34$
A3	863	10 to 300K	$\alpha = -0.0001$; $\omega_0 = 863.60$

4.1.2.2 Estudo da dependência de pressão dos modos de vibração Raman

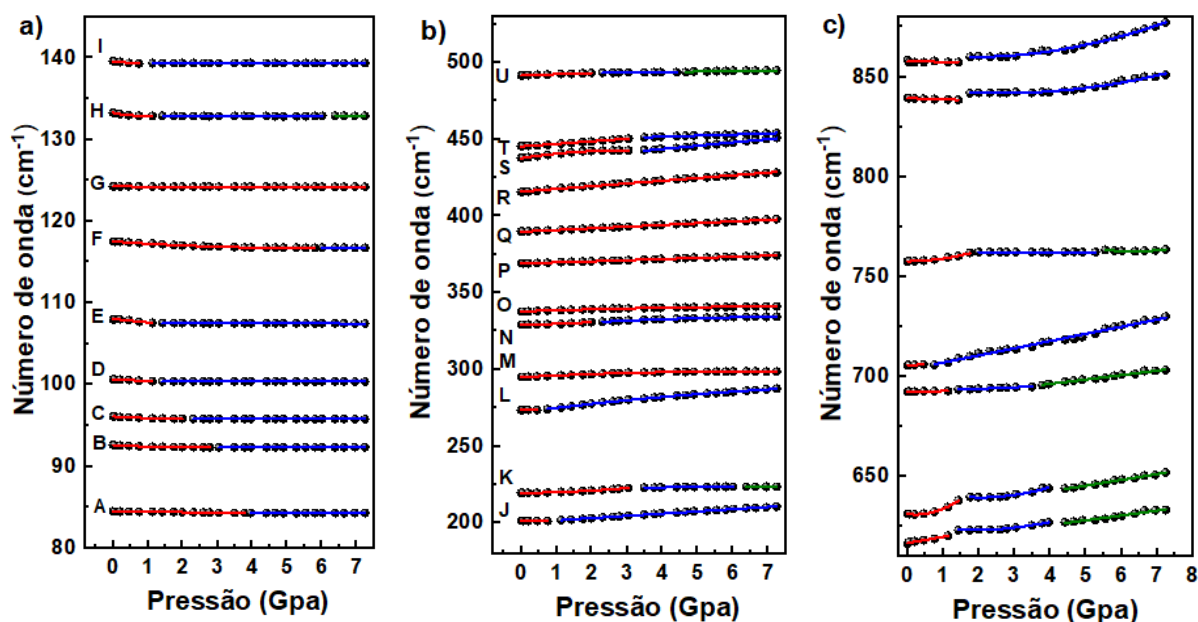
A Figura 25 mostra a evolução dos espectros Raman dependente da pressão para o cristal de Fe_2WO_6 variando a partir de 0,00 até 7,24 GPa, nas seguintes regiões espectrais: 80 - 160 cm^{-1} (Figura 25a), 170 - 550 cm^{-1} (Figura 25b) e 550 - 1000 cm^{-1} (Figura 25c), enquanto a Figura 26 apresenta os coeficientes $d\omega/dP$ para a faixa de modos Raman de 80 - 170 cm^{-1} (Figura 26a), 180 - 570 cm^{-1} (Figura 26b) e 600 - 900 cm^{-1} (Figura 26c).

Figura 25. Evolução da dependência dos modos vibracionais do espectro Raman do Fe_2WO_6 dependente da pressão ao longo de a) 80 – 160 cm^{-1} , b) 170 – 550 cm^{-1} e c) 550 – 1000 cm^{-1} .



Fonte: Própria autoria.

Figura 26. $d\omega/dP$ referente a faixa espectral: a) 80 – 145 cm^{-1} , b) 180 - 570 cm^{-1} e c) 600 - 900 cm^{-1} .



Fonte: Própria autoria.

Os espectros Raman dependentes da pressão da Figura 25 apresenta um sinal baixo e a mudança nas intensidades das bandas é ligeiramente afetada quando a pressão aumenta. É importante mencionar que as características da dependência da pressão dos modos de rede (ver Figuras 25a e 26a) mostram que todos os números de onda entre 80 e 160 cm^{-1} exibem um comportamento linear e diminui o número de onda com o aumento da pressão (derivada de pressão negativa, $d\omega/dP < 0$), ver Tabela 4.

Tabela 4. O ω_{obs} (cm^{-1}) representa os modos Raman observados para o Fe_2WO_6 a 300 K e 0,0 GPa do material. A equação $\omega(P) = \omega_0 + \alpha P + \beta P^2$ representando o comportamento do número de onda com a pressão, enquanto os coeficientes da equação, ω_0 (cm^{-1}), α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) e β [$\text{cm}^{-1}/(\text{GPa})^2$] significa modos observados em determinada faixa de pressão (ΔP).

<i>Modo</i>	ω_{exp} (cm^{-1})	<i>Faixa</i> (GPa)	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	β ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)	<i>Faixa</i> (GPa)	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	β ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)	<i>Faixa</i> (GPa)	ω_0 (cm^{-1})	α ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	β ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)
A	84	0-3.96	84.47	-0.05		4.41-7.24	84.27	- 5×10^{-4}					
B	92	0-2.78	92.61	-0.24	0.05	3.04-7.24	92.31	- 2×10^{-3}					
C	96	0-1.99	96.10	-0.24	0.05	2.35-7.24	95.80	- 4×10^{-3}					
D	100	0-1.03	100.65	-0.19	-0.04	1.42-7.24	100.40	- 5×10^{-3}					
E	108	0-1.03	108.03	-0.42		1.42-7.24	107.54	-0.01					
F	117	0-5.80	117.53	-0.31	0.03	6.01-7.24	116.75	- 2×10^{-3}					
G	124	0-7.24	124.24	- 4×10^{-3}									
H	133	0-1.13	133.27	-0.84	0.45	1.42-6.01	132.87	- 4×10^{-3}		6.38-7.24	132.94	- 7×10^{-3}	
I	139	0-0.75	139.58	-0.41		1.13-7.24	139.33	- 3×10^{-3}					
J	201	0-0.75	201.37	-0.02		1.13-7.24	200.22	1.46					
K	219	0-3.04	219.54	0.21	0.28	3.51-6.01	219.76	1.31	-0.11	6.38-7.24	223.52	3×10^{-3}	
L	273	0-0.45	273.60	0.06		0.75-7.24	272.14	2.97	-0.12				
M	294	0-7.24	294.94	1.21	-0.10								
N	329	0-1.99	329.30	2×10^{-3}	0.40	2.35-7.24	328.10	1.53	-0.09				
O	337	0-7.24	337.76	0.81	-0.50								
P	369	0-7.24	369.01	0.73									

<i>Q</i>	389	0-7.24	389.77	1.11									
<i>R</i>	415	0-7.24	415.90	1.77									
<i>S</i>	437	0-3.04	437.66	3.52	-0.61	3.51-7.24	435.03	2.15					
<i>T</i>	445	0-3.04	445.29	1.67		3.51-7.24	448.69	0.74					
<i>U</i>	491	0-1.99	491.56	0.82		2.35-4.41	492.98	0.16		4.41-7.24	486.86	2.21	-0.15
<i>V</i>	617	0-1.13	616.56	3.01		1.42-3.96	625.51	-2.92	0.83	4.41-7.24	615.73	2.44	
<i>W</i>	631	0-1.42	631.10	-2.41	4.98	1.75-3.96	645.01	-5.54	1.35	4.41-7.24	630.89	2.87	
<i>X</i>	692	0-1.13	692.30	0.29		1.42-3.49	692.36	0.70		3.78-7.24	687.31	2.22	
<i>Y</i>	705	0-0.45	705.55	0.75		0.75-7.24	703.30	3.59					
<i>Z</i>	758	0-1.75	757.54	0.11	1.27	1.99-5.27	762.13	0.01		5.54-7.24	801.61	-12.32	0.97
<i>AA</i>	842	0-1.42	839.27	-0.63		1.75-7.24	844.85	-2.38	0.46				
<i>BB</i>	858	0-1.42	857.61	-0.18		1.75-7.24	861.51	-1.97	0.57				

Esse fenômeno apresenta um comportamento interessante para a discussão, uma vez que a pressão comprime a célula unitária do cristal, espera-se que pelo menos alguns modos na região da rede apresentem uma derivada de pressão positiva, $d\omega/dP > 0$, o que não ocorreu para o Fe_2WO_6 nesta faixa de pressão. No entanto, a atribuição dos modos de rede presentes nesta região (mostrados na Tabela 2), são atribuídos como vibração translacional ao longo dos eixos “a e b”, e plano “ab”, exceto para o modo localizado em cerca de 189 cm^{-1} , que foi atribuído como modo translacional ao longo do eixo “c”. As cadeias octaédricas MO_6 ($M = \text{Fe}$ ou W) são orientadas paralelamente ao eixo c do cristal. O empacotamento destas cadeias dá origem a uma rede de vazios vista ao longo do eixo b, localizado no plano “ac”. Desta forma, foi observado que a maior compressibilidade do material ocorreu ao longo dos eixos “a e c”. Portanto, a diminuição linear dos modos Raman com o aumento da pressão é supostamente atribuída as vibrações das cadeias de octaedros que se movimentam de forma seletiva em diferentes sentidos e direções, contribuindo para a diminuição dos números de onda dos modos da rede.

Este resultado pode explicar a derivada de pressão negativa ($d\omega/dP < 0$), uma vez que a compressibilidade ocorreu ao longo do eixo “c” e não afetou os modos translacionais ao longo da direção “a e b”.

Em relação aos modos Raman variando de 170 a 950 cm^{-1} (Figuras 25b e 25c, 25c e 25c), observa-se um comportamento oposto para o coeficiente derivativo $d\omega/dP$ (a derivada de pressão $d\omega/dP > 0$), onde a maioria dos modos foram ajustados com função não linear (ver Tabela 4). Esta região é rica em modos de flexão e, em geral, esses modos de vibração são responsáveis pela compressibilidade, afetando comprimentos e ângulos de ligação. De fato, o cálculo computacional mostrou que entre todos os comprimentos de ligação analisados, a ligação Fe1-O2 apresenta a redução absoluta mais pronunciada, diminuindo de $1,805\text{ Å}$ ($0,0\text{ GPa}$) para $1,7882\text{ Å}$ em ($7,0\text{ GPa}$).

As mudanças na estrutura devido à pressão aplicada no material, levam os modos Raman a um aumento nos números de onda quando a pressão aumenta, conhecido como *blue shift* [130]. Porém, o estudo Raman de dependência de pressão não mostrou a mudança de inclinação (descontinuidades), aparecimento e desaparecimento na evolução do número de onda para a região espectral variando de 80 a 950 cm^{-1} (Figuras 25b, 25c, 26b e 26c). Este comportamento de não descontinuidade indica que não houve transição de fase durante experimento induzido por pressão para o cristal de Fe_2WO_6 . A estabilidade deste material foi fundamental na análise estrutural de “sob pressão – DFT”, uma vez que a ligação Fe1-O1 sofre uma retração comparativamente moderada de aproximadamente $0,75\%$. Além disso, todos os comprimentos

de ligação dentro do octaedro Fe_2O_6 exibem uma compressão em torno de 0,7%. O comprimento da ligação W-O1, em particular, diminui de 1,918 para 1,910 Å.

4.1.3 Análise estrutural por estudos de DFT

Antes de realizar a análise vibracional de espectroscopia Raman do material policristalino, avaliou-se inicialmente os parâmetros estruturais otimizados, obtidos a partir de simulações utilizando o funcional LDA. Na Tabela 2, é apresentada uma comparação entre os parâmetros de rede do cristal Fe_2WO_6 adquiridos a partir de dados de DRX e dados obtidos através da simulação. Os resultados demonstraram que os parâmetros de rede do funcional LDA são em média 6,12% menores que os experimentais.

Visando uma investigação mais aprofundada acerca das propriedades estruturais, as Tabelas 5 e 6 fornecem parâmetros como: comprimentos e os ângulos referentes as ligações covalentes, respectivamente. Notavelmente, diferentes valores de comprimento e dos ângulos de ligação são observados para a interação dessas ligações. Esse fenômeno surge do processo de compartilhamento de átomos de oxigênio coordenados por átomos de Fe vizinhos, causando assim, uma variação nesses parâmetros estruturais. Os octaedros formados por unidades de FeO_6 são ligeiramente alongados ao longo do eixo b que é o maior do cristal.

Tabela 5. Comparação dos comprimentos de ligação obtidos em XRD e DFT-LDA para o sistema Fe_2WO_6 .

Átomos	DRX	DFT – LDA	
	Comp. ligação (Å)	Comp. ligação (Å)	Δ (%)
Fe1-O1	2.048	1.845	-9.904
Fe1-O1	2.156	1.856	-13.89
Fe1-O2	1.819	1.805	-0.808
Fe2-O2	2.081	1.880	-9.669
Fe2-O3	1.955	1.838	-5.955
Fe2-O3	1.986	1.895	-4.548
W-O1	1.905	1.918	0.693

W-O2	1.998	1.899	-4.969
W-O3	1.998	1.901	-4.850

O valor de Δ (%) foi obtido a partir da diferença dos dados de comprimento de ligação experimental e DFT-LDA:

$$\Delta(\%) = CL_{DRX} - CL_{DFT-LDA} \quad (31)$$

Onde o CL_{DRX} trata-se do comprimento de ligação dos dados experimentais, $CL_{DFT-LDA}$ é o comprimento de ligação teórico e Δ (%) é a diferença em porcentagem. A equação (31) foi utilizada tanto para Tabela 5 quanto para a Tabela 6.

Tabela 6. Comparação dos ângulos de ligação obtidos por DRX e DFT-LDA para o sistema Fe_2WO_6 .

Átomos	XRD	DFT-LDA	
	Ang. (°)	Ang. (°)	Δ (%)
Fe1-O1-W	124.06	129.10	4.063
Fe1-O2-Fe2	129.27	131.28	1.555
Fe1-O2-W	132.25	133.10	0.643
Fe2-O3-Fe2	126.20	132.56	5.040
O1-Fe1-O1	159.25	175.36	10.116
O1-Fe1-O2	95.87	93.79	-2.170
O1-W-O1	97.38	91.18	-6.367
O1-W-O2	94.85	90.41	-4.681
O1-W-O3	90.44	89.94	-0.553
O2-Fe1-O1	96.33	89.42	-7.173
O2-Fe1-O2	107.71	92.55	-14.075
O2-Fe2-O2	78.66	87.42	11.137
O2-Fe2-O3	87.06	91.09	4.629
O2-W-O1	92.14	88.74	-3.690
O2-W-O2	169.41	178.79	5.537
O2-W-O3	81.91	88.94	8.583

O3-Fe2-O2	90.79	91.44	0.716
O3-Fe2-O3	96.18	91.21	-5.167
O3-W-O1	171.66	178.69	4.095
O3-W-O2	90.08	91.93	2.054
O3-W-O3	81.92	88.95	8.582
W-O1-Fe1	132.66	130.76	-1.432
W-O2-Fe2	97.34	90.95	-6.565
W-O3-Fe2	130.52	130.66	0.107

Conforme representado na Tabela 6, os octaedros de FeO_6 sofrem movimentos de alongamentos ao longo do eixo b, sendo essa característica preservada no modelo otimizado pelo funcional LDA. No entanto, esta distorção é consideravelmente reduzida, com valores de quase 13,89% e 9,67% observadas para os comprimentos das ligações Fe1-O1 e Fe2-O2, respectivamente. Curiosamente, o comprimento da ligação W-O1 é ligeiramente superestimado (1,918 Å) na estrutura otimizada para o funcional LDA em comparação com o comprimento experimental correspondente. No geral, os demais comprimentos de ligação otimizados apresentam uma subestimação geral, com variações que oscilando de aproximadamente 3% a 10%. Esses resultados são razoavelmente esperados, uma vez que o LDA encontrou limitações na previsão precisa das energias das ligações moleculares, muitas vezes superestimando as energias de dissociação [11,136]. De forma similar, os parâmetros da rede são frequentemente subestimados e as energias de ligação são superestimadas [137–139,157].

Outro aspecto estrutural importante são os ângulos de ligação formados entre as interações atômicas no cristal. Como mencionado acima, o composto Fe_2WO_6 pode ser representado como dois tipos de cadeias em zigue-zague que se estendem ao longo do eixo c, uma consistindo apenas de octaedros Fe1 e a outra formada por octaedros alternados de Fe2 e W.

Conforme mostrado na Tabela 7, essas cadeias não sofreram distorções significativas. Na verdade, os desvios máximos para os ângulos de ligação O-W-O permaneceram em torno de 6% a 9% para a estrutura otimizada com nível LDA. Por outro lado, os desvios observados para os ângulos O-Fe-O foram um pouco maiores, aproximadamente 11% e 9%. Porém, um fator importante observado devido a esses desvios angulares, está relacionado à distância entre cadeias em zigue-zague do mesmo tipo que diminui na simulação. A partir de dados

experimentais, essas cadeias estão separadas por cerca de 2,75 Å, enquanto na estrutura otimizada por LDA esse valor diminui para 2,61 Å. Como pode ser observado, apesar das limitações inerentes ao funcional LDA, é possível obter parâmetros estruturais razoavelmente compatíveis com as observações experimentais.

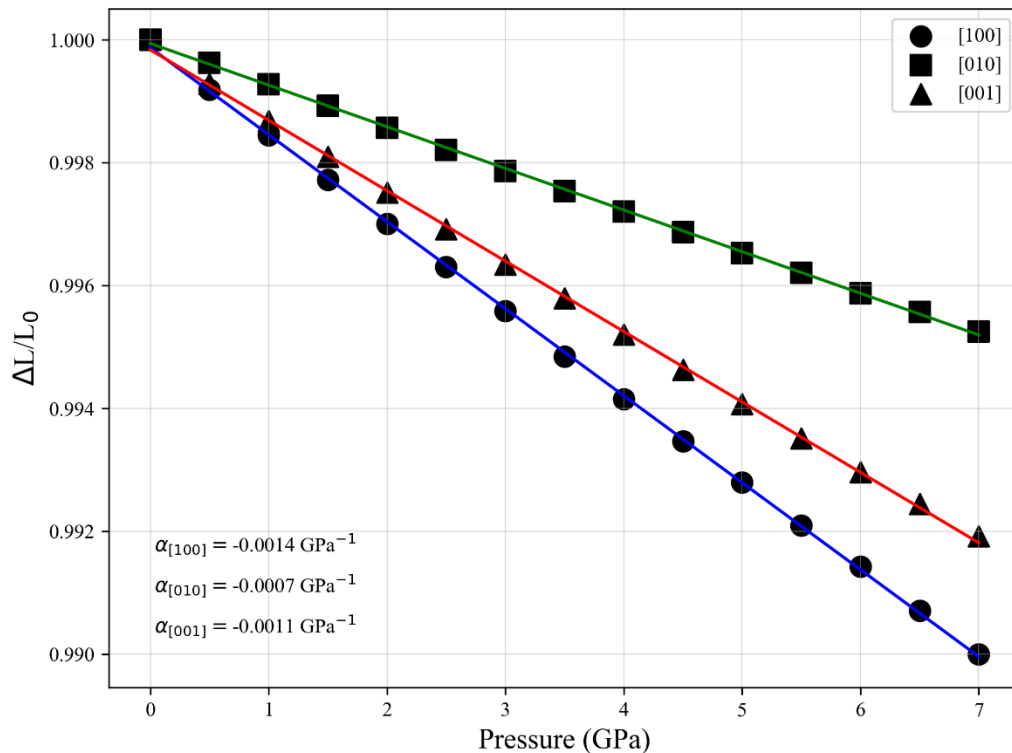
Tabela 7. Calculo de DFT para os parâmetros de comprimento de ligação (Å) em diversas pressões externas diferentes entre 0,0 a 7,0 GPa.

Átomos	0.0 GPa	0.5 GPa	1.0 GPa	1.5 GPa	2.0 GPa	2.5 GPa	3.0 GPa
Fe1-O1	1.8452	1.8439	1.8428	1.8418	1.8407	1.8397	1.8387
Fe1-O1	1.8565	1.8554	1.8545	1.8534	1.8524	1.8514	1.8503
Fe1-O2	1.8048	1.8034	1.802	1.8007	1.7995	1.7984	1.7972
Fe2-O2	1.8797	1.8786	1.8776	1.8766	1.8756	1.8744	1.8734
Fe2-O3	1.8383	1.8372	1.8362	1.8351	1.8341	1.8332	1.8322
Fe2-O3	1.8956	1.8947	1.8938	1.893	1.8921	1.8913	1.8905
W-O1	1.9182	1.9175	1.9169	1.9164	1.9158	1.9152	1.9147
W-O2	1.8993	1.8987	1.8981	1.8976	1.8971	1.8965	1.896
W-O3	1.9013	1.9005	1.9	1.8994	1.8988	1.8982	1.8976
Átomos	3.5 GPa	4.0 GPa	4.5 GPa	5.0 GPa	5.5 GPa	6.0 GPa	6.5 GPa
Fe1-O1	1.8377	1.8367	1.8357	1.8348	1.8338	1.8329	1.8319
Fe1-O1	1.8494	1.8485	1.8475	1.8464	1.8455	1.8447	1.8438
Fe1-O2	1.7959	1.7947	1.7936	1.7926	1.7915	1.7903	1.7892
Fe2-O2	1.8726	1.8716	1.8706	1.8696	1.8686	1.8677	1.8667
Fe2-O3	1.8312	1.8303	1.8293	1.8284	1.8276	1.8266	1.8257
Fe2-O3	1.8896	1.8888	1.888	1.8872	1.8864	1.8855	1.8848
W-O1	1.9141	1.9136	1.913	1.9125	1.9119	1.9113	1.9108
W-O2	1.8955	1.8949	1.8944	1.8939	1.8933	1.8928	1.8923
W-O3	1.897	1.8963	1.8959	1.8952	1.8945	1.894	1.8935

4.1.3.1 Fe_2WO_6 sob pressão

Nessa seção, são investigados os efeitos de altas pressões na estrutura do cristal Fe_2WO_6 usando cálculos periódicos de DFT. O comportamento do cristal sob altas pressões foi estudado de 0,0 a 7,0 GPa, com passos incrementais de 0,5 GPa. Esta faixa de pressão foi escolhida assumindo que nenhuma transição de fase ocorre neste intervalo de pressão. Em cada nível de pressão, foram realizadas otimizações estruturais preservando a simetria do cristal. Para ilustrar essas mudanças, as variações relativas dos parâmetros da rede como L/L_0 em relação à pressão hidrostática externa são mostradas na Figura 27. Como se pode notar, há uma diminuição em todos os parâmetros da rede, caracterizada por coeficientes de compressão estimados de $\alpha_{[100]} = -1,4 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ (eixo a), $\alpha_{[010]} = -7,0 \times 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ (eixo b) e $\alpha_{[001]} = -1,1 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ (eixo c). A principal contração do eixo b é ligeiramente inferior à do eixo a ou c sob alta pressão, indicando uma resistência às alterações induzidas pela pressão.

Figura 27. Representação das variações relativas dos parâmetros da rede como L/L_0 em relação à pressão hidrostática externa.



Fonte: Própria autoria.

Detalhes adicionais sobre os parâmetros geométricos da estrutura cristalina, focando particularmente nas variações nos comprimentos de ligação sob diferentes condições de pressão, são apresentados na Tabela 7. Entre todos os comprimentos de ligação analisados, a ligação Fe1-O2 apresenta a redução absoluta mais pronunciada, diminuindo de 1,805 Å (0,0 GPa) à pressão ambiente para 1,7882 Å a altas pressões (7,0 GPa). Isto representa uma taxa de compressão de aproximadamente 0,92% em toda a faixa de pressão examinada. Esta contração sugere que as arestas da cadeia em zigue-zague de Fe1, localizadas no plano cb, são especialmente responsivas às variações de pressão.

Em contraste, a ligação Fe1-O1, que constitui as arestas interligadas das cadeias octaédricas em zigue-zague, sofre uma contração comparativamente moderada em cerca de 0,75%. Além disso, todos os comprimentos de ligação dentro do octaedro Fe2O₆ exibem uma compressão em torno de 0,7%. O comprimento da ligação W-O1, em particular, diminui de 1,918 para 1,910 Å, indicando a menor alteração percentual, possivelmente devido à geometria local única dos octaedros contendo W ao longo das cadeias em zigue-zague do cristal.

Conforme examinado acima, a pressão levou a uma maior compressão ao longo dos eixos a e c da estrutura cristalina ortorrômbica Fe₂WO₆. Este comportamento pode estar correlacionado com o arranjo distinto das cadeias de ferro na rede. Os octaédricos MO₆ (M = Fe ou W) são conectados em zigue-zague, formando cadeias através de arestas compartilhadas. Essas cadeias são orientadas paralelamente ao eixo c do cristal. O empacotamento destas cadeias dá origem a uma rede de espaços vazios na mesma direção, o que pode aumentar a compressibilidade do material nesta direção. Especificamente, as áreas vazias no plano “ab”, que são formadas pelos octaédricos Fe1 e Fe2, diminuem em cerca de 1,00%, enquanto aquelas criadas pelos octaédricos Fe1 e W reduzem aproximadamente 1,25% durante uma compressão simulada variando de 0,0 a 7,0 GPa. Pesquisas nos campos teórico e experimental destacam a importância desses canais vazios em estruturas cristalinas, especialmente durante transições de fase induzidas por pressão [1,2,158,159].

Para completar a análise geométrica, os ângulos de ligação otimizados sob condições variadas de pressão estão incluídos na Tabela 8. Uma observação geral em todos os ângulos de ligação é a variação gradual com o aumento da pressão, o que reflete a distorção sistemática das cadeias octaédricas de MO₆ (M = Fe, W) no cristal. Por exemplo, o ângulo de ligação Fe1-O1-Fe1 apresenta uma diminuição gradual de 95,65° para 95,35°, indicando um ligeiro fechamento do ângulo entre as cadeias octaédricas à medida que a pressão aumenta. Da mesma forma, os ângulos W-O1-Fe2 e W-O3-Fe2 mostram uma diminuição constante, implicando uma distorção consistente nos octaedros envolvendo o tungstato.

Tabela 8. Parâmetros de ângulo de ligação (em graus) em diversas pressões externas diferentes de 0 a 7 GPa calculado a partir da DFT.

Átomos	0.0GPa	0.5GPa	1.0GPa	1.5GPa	2.0GPa	2.5GPa	3.0GPa	3.5GPa
Fe1-O1-Fe1	95.65	95.62	95.6	95.58	95.56	95.53	95.52	95.49
Fe1-O1-W	129.1	129.1	129.09	129.08	129.07	129.07	129.05	129.04
Fe1-O2-Fe2	131.28	131.3	131.31	131.33	131.33	131.35	131.36	131.37
Fe1-O2-W	133.1	133.1	133.11	133.11	133.11	133.11	133.12	133.13
Fe2-O3-Fe2	132.56	132.59	132.61	132.62	132.65	132.66	132.69	132.7
O1-Fe1-O1	175.36	175.39	175.4	175.41	175.43	175.46	175.47	175.49
O1-Fe1-O2	93.79	93.78	93.78	93.78	93.78	93.78	93.78	93.78
O1-W-O1	91.18	91.09	91.02	90.94	90.87	90.79	90.71	90.63
O1-W-O2	90.41	90.4	90.38	90.37	90.36	90.35	90.34	90.33
O1-W-O3	89.94	89.95	89.97	89.98	89.99	90.01	90.02	90.03
O2-Fe1-O1	89.42	89.41	89.4	89.4	89.39	89.38	89.37	89.36
O2-Fe1-O2	92.55	92.46	92.39	92.31	92.23	92.14	92.07	92
O2-Fe2-O2	87.42	87.47	87.51	87.55	87.6	87.65	87.7	87.73
O2-Fe2-O3	91.09	91.08	91.06	91.04	91.03	91.02	91	90.99
O2-W-O1	88.74	88.71	88.68	88.66	88.64	88.62	88.59	88.57
O2-W-O2	178.79	178.72	178.66	178.63	178.58	178.53	178.48	178.42
O2-W-O3	88.94	88.99	89.03	89.06	89.1	89.14	89.18	89.22
O3-Fe2-O2	91.44	91.46	91.48	91.49	91.5	91.52	91.53	91.55
O3-Fe2-O3	91.21	91.2	91.18	91.17	91.16	91.14	91.13	91.12
O3-W-O1	178.69	178.77	178.84	178.91	178.97	179.04	179.11	179.18
O3-W-O2	91.93	91.92	91.92	91.92	91.91	91.91	91.9	91.91
O3-W-O3	88.95	89.01	89.05	89.1	89.15	89.2	89.25	89.3
W-O1-Fe1	130.76	130.76	130.76	130.75	130.75	130.75	130.74	130.74
W-O2-Fe2	90.95	90.89	90.84	90.79	90.75	90.7	90.65	90.61
W-O3-Fe2	130.66	130.65	130.64	130.62	130.61	130.6	130.58	130.56
Átomos	4.0GPa	4.5GPa	5.0GPa	5.5GPa	6.0GPa	6.5GPa	7.0GPa	
Fe1-O1-Fe1	95.47	95.45	95.43	95.4	95.38	95.36	95.35	
Fe1-O1-W	129.03	129.02	129.01	129.01	129	128.99	128.98	
Fe1-O2-Fe2	131.38	131.39	131.4	131.41	131.42	131.42	131.43	

Fe1-O2-W	133.13	133.13	133.13	133.13	133.13	133.13	133.13
Fe2-O3-Fe2	132.71	132.74	132.75	132.77	132.78	132.8	132.82
O1-Fe1-O1	175.51	175.52	175.55	175.56	175.58	175.6	175.61
O1-Fe1-O2	93.77	93.77	93.77	93.76	93.76	93.76	93.77
O1-W-O1	90.56	90.48	90.41	90.33	90.26	90.19	90.11
O1-W-O2	90.31	90.31	90.29	90.28	90.28	90.27	90.26
O1-W-O3	90.05	90.06	90.07	90.09	90.09	90.11	90.13
O2-Fe1-O1	89.35	89.35	89.34	89.33	89.32	89.31	89.3
O2-Fe1-O2	91.92	91.84	91.76	91.68	91.61	91.53	91.46
O2-Fe2-O2	87.77	87.82	87.87	87.91	87.95	87.99	88.03
O2-Fe2-O3	90.97	90.96	90.94	90.93	90.91	90.9	90.89
O2-W-O1	88.54	88.52	88.5	88.48	88.46	88.43	88.41
O2-W-O2	178.38	178.34	178.29	178.24	178.2	178.16	178.12
O2-W-O3	89.25	89.29	89.33	89.36	89.39	89.43	89.45
O3-Fe2-O2	91.57	91.58	91.59	91.61	91.62	91.63	91.65
O3-Fe2-O3	91.11	91.09	91.08	91.07	91.06	91.05	91.04
O3-W-O1	179.25	179.31	179.38	179.44	179.5	179.57	179.62
O3-W-O2	91.9	91.89	91.89	91.89	91.88	91.88	91.88
O3-W-O3	89.36	89.39	89.45	89.5	89.55	89.59	89.64
W-O1-Fe1	130.74	130.74	130.73	130.73	130.72	130.72	130.72
W-O2-Fe2	90.56	90.52	90.47	90.43	90.38	90.34	90.3
W-O3-Fe2	130.55	130.53	130.52	130.5	130.48	130.47	130.45

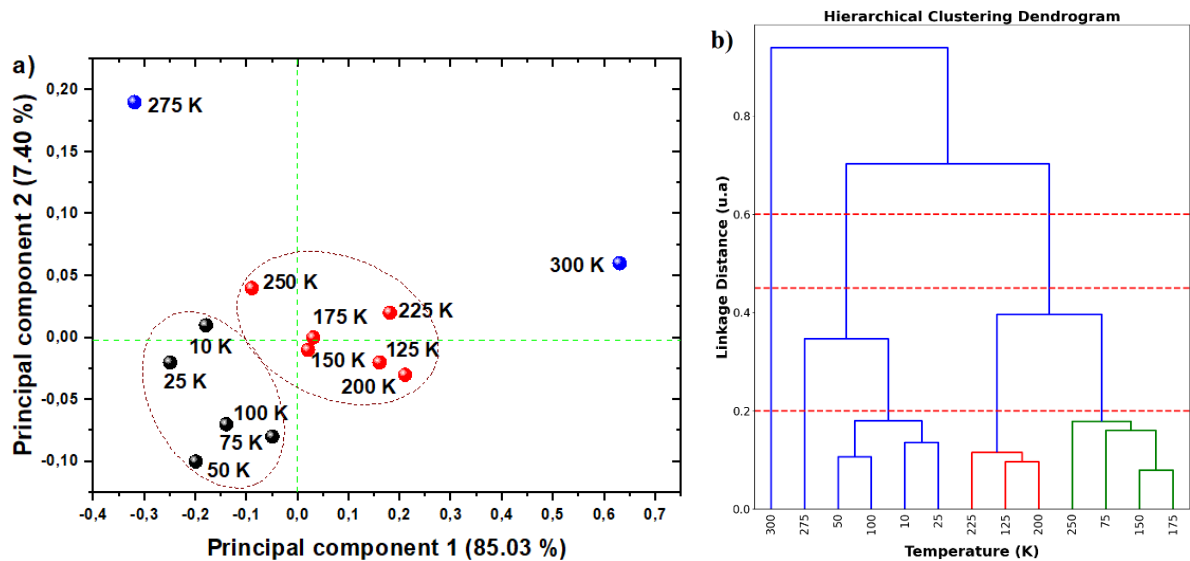
Embora essas mudanças sejam pequenas, isso indica que as unidades octaédricas estão inclinando-se umas em direção às outras, levando potencialmente a alterações na estabilidade de sua fase estrutural. Os ângulos de ligação O-M-O (M = Fe/W) dentro dos octaedros, particularmente O2-Fe2-O2 e O3-W-O3, apresentam um aumento de quase 0,80%. Essas ligações são orientadas ao longo do eixo a, no qual sofre uma contração significativa. Consequentemente, estes dados sugerem que os átomos de oxigênio nas cadeias alternadas de íons Fe2 e W estão ligeiramente curvados em direção ao eixo b devido ao aumento da pressão. Por outro lado, os ângulos O1-W-O1 e O1-W-O3 diminuem, correspondendo à contração ao longo do eixo a.

4.1.4 HCA e PCA

As correlações das mudanças espectrais ocorridas durante os processos de resfriamento e compressão foram analisadas usando PCA e HCA, conforme ilustrado na Figura 28 e Figura 29, respectivamente.

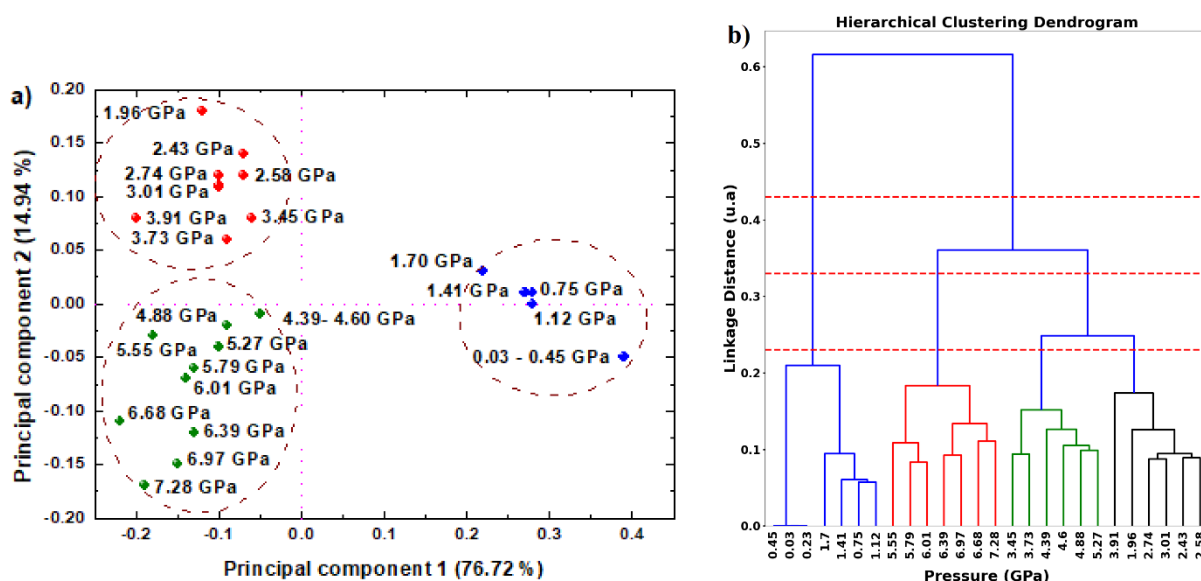
O PCA aplicado aos espectros Raman obtidos em baixas temperaturas, são mostrados na Figura 28, em duas faixas de temperatura: 10 a 100 K e 125 a 250 K. Esta classificação significa alterações na intensidade do sinal Raman, ligadas apenas as mudanças dessas intensidades, já que não ocorreu o surgimento ou desaparecimento de determinados modos. Uma análise completa dos modos vibracionais pode fornecer mais informações sobre essas observações.

Figura 28. Correlações das mudanças espectrais usando as técnicas de a) PCA e b) HCA no espectro Raman dependente da variação de temperatura.



Fonte: Própria autoria.

Figura 29. Correlações das mudanças espectrais usando as técnicas de a) PCA e b) HCA no espectro Raman dependente da variação da pressão.



Fonte: própria autoria.

Apesar do HCA dos espectros Raman em baixa temperatura, conforme mostrado na Figura 28b, indicar a presença de dois clusters primários com distância de conexão superior a 0,6 ua, a medição realizada a 75 K reside em um cluster distinto, contrariando as expectativas. Este resultado sugere que os espectros a baixa temperatura não apresentam mudanças abruptas, implicando uma mudança ou evolução mais gradual entre as faixas de temperatura. A agregação desses dados é consequência direta da compreensão do sistema de medição empregado para caracterização da amostra.

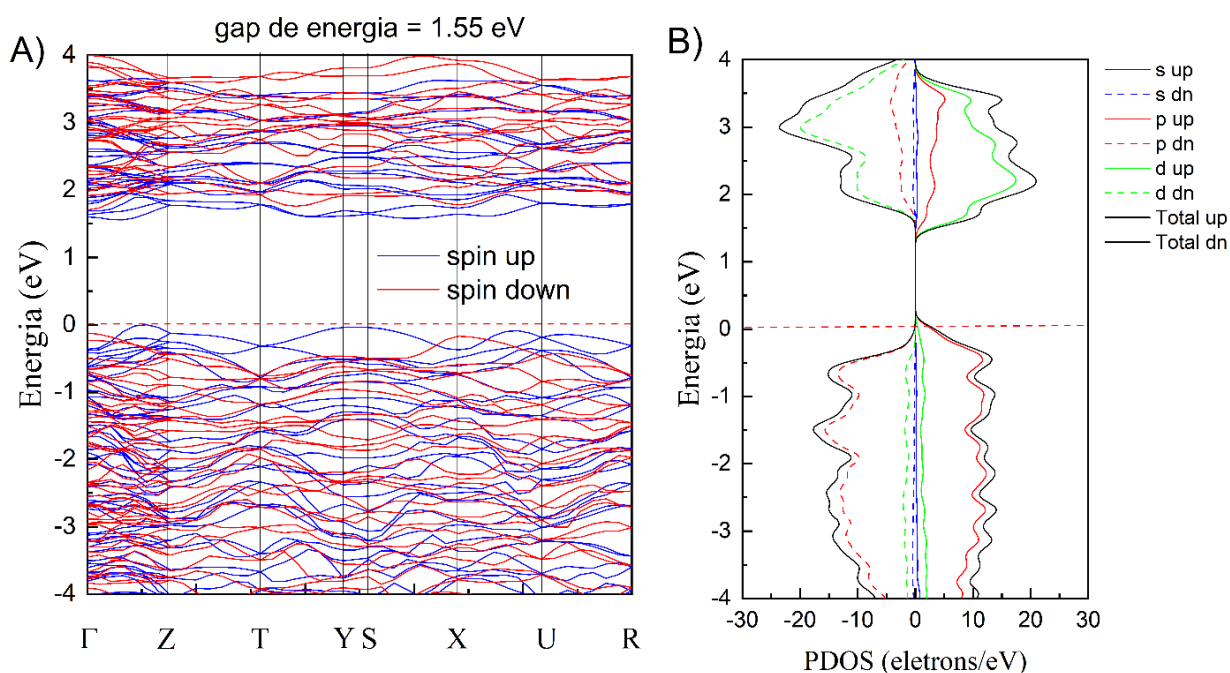
No que diz respeito a análise de PCA e HCA ao estudo dos espectros Raman dependente da variação de pressão, foram observadas alterações na intensidade dos espectros induzidos pela variação de pressão (Figura 29a) na proximidade de 1,70 e 3,91 GPa na análise PCA. Por outro lado, o HCA (Figura 29b) revelou alterações ocorridas nas pressões de 1,70, 3,91 e 5,27 GPa. Estes resultados destacam faixas de pressões distintas onde ocorrem modificações significativas na intensidade espectral, conforme identificado pelos métodos HCA e PCA. A integração de análises estatísticas e métodos analíticos facilita a exploração dos fatores físicos subjacentes que influenciam a presença ou ausência de agrupamento nos dados. Tais fatores podem abranger transições de fase, mudanças estruturais, transições conformacionais ou meras variações na intensidade do sinal Raman. Ao combinar essas abordagens, podemos obter uma compreensão mais profunda das razões por trás dos fenômenos de agrupamento observados [160].

4.1.5 Estrutura de Bandas e Densidade Parcial de estados (PDOS)

A estrutura de banda e a Densidade Parcial/Projetada de Estados (PDOS) foram computadas para a estrutura cristalina de $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$. Analisar a estrutura de banda é essencial para compreender as características eletrônicas dos materiais. Ela fornece informações cruciais sobre os níveis de energia e estados eletrônicos permitidos dentro da rede periódica do cristal, oferecendo *insights* sobre condutividade, características ópticas e outras propriedades significativas.

A interação de Coulomb com o parâmetro Hubbard U foi incluída em DFT + U para orbitais Fe 3d. O parâmetro U foi definido como 5,3 eV para Fe. Para os cálculos, a configuração eletrônica de Fe: [Ar] 3d⁵, W: [Xe] 4f¹⁴ e O: [He] 2s²2p⁶ foram consideradas. O resultado da estrutura de banda é descrito na Figura 30.

Figura 30. Análises eletrônicas sobre $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$, sendo: a) estrutura de banda e b) a Densidade calculada de Estados do $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$.

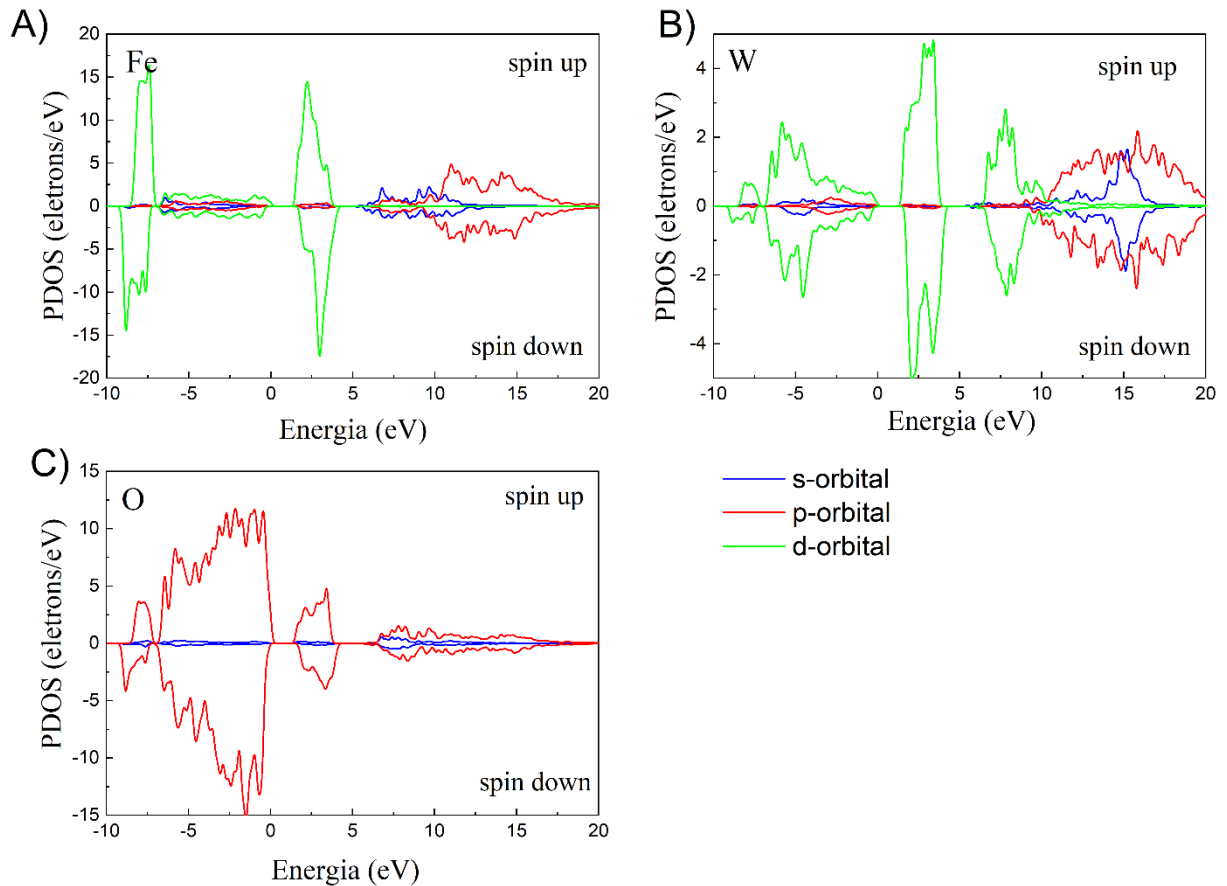


Fonte: Própria autoria.

O resultado calculado revela uma lacuna de banda de 1,55 eV das bandas de valência para as bandas de condução, confirmando a propriedade semicondutora deste material. Além disso, a Densidade Parcial de Estados polarizada se alinha com os resultados da estrutura de

banda, revelando que os estados orbitais d do Ferro (Fe) contribuem amplamente para a densidade de estados para bandas de condução. Além disso, os orbitais p do Oxigênio (O) contribuem amplamente para a densidade de estados para bandas de valência próximas ao nível de Fermi (0 eV). A Figura 31 fornece uma ilustração da contribuição da Densidade Parcial de Estados por átomo.

Figura 31. Representação da Densidade Calculada de Estados (PDOS) de γ -Fe₂WO₆ selecionada por átomo.



Fonte: Própria autoria.

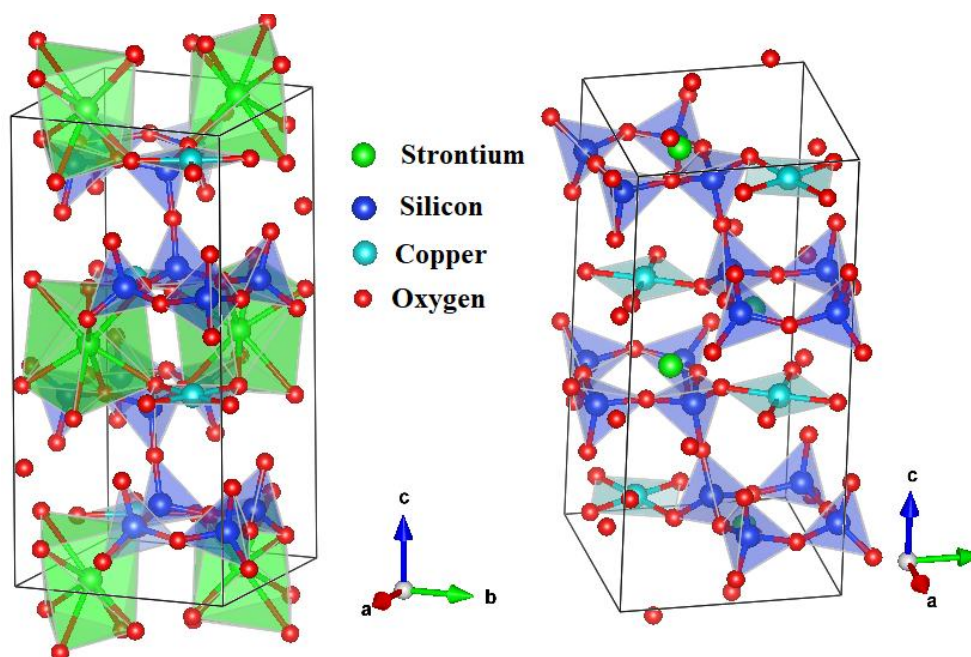
Os resultados da Densidade Parcial de Estados polarizada revelam uma distribuição relativamente simétrica entre a distribuição de *spin up* e *spin down*, de que os estados d dos átomos de Ferro (Fe) e Tungstênio (W) exercem influência significativa sobre as bandas de condução, particularmente perto do nível de Fermi, com os estados p do Oxigênio (O), tendo contribuição significativa na banda de valência. Por outro lado, os elétrons em orbitais s fazem contribuições mínimas para os resultados gerais.

4.2 Resultados do SrCuSi₄O₁₀

4.2.1 DRX do SrCuSi₄O₁₀

A cerâmica SrCuSi₄O₁₀ pertence a um sistema tetragonal com o grupo espacial P₄/ncc (D_{4h}⁸), contendo quatro fórmulas por célula unitária (Z = 4) e com dimensões de célula de a = b = 7,370 Å e c = 15,590 Å com $\alpha = \beta = \gamma = 90,000^\circ$ [6]. A wesselsite possui uma estrutura cristalina composta por planos formados por tetraedros de silicatos (SiO₄), com íons estrôncio (Sr⁺²) localizados entre as camadas. Os íons Cu²⁺ são coordenados com quatro íons óxidos e formam um complexo quadrado planar. Todas essas unidades são aproximadamente paralelas ao plano ab do cristal, como pode ser visto na Figura 32.

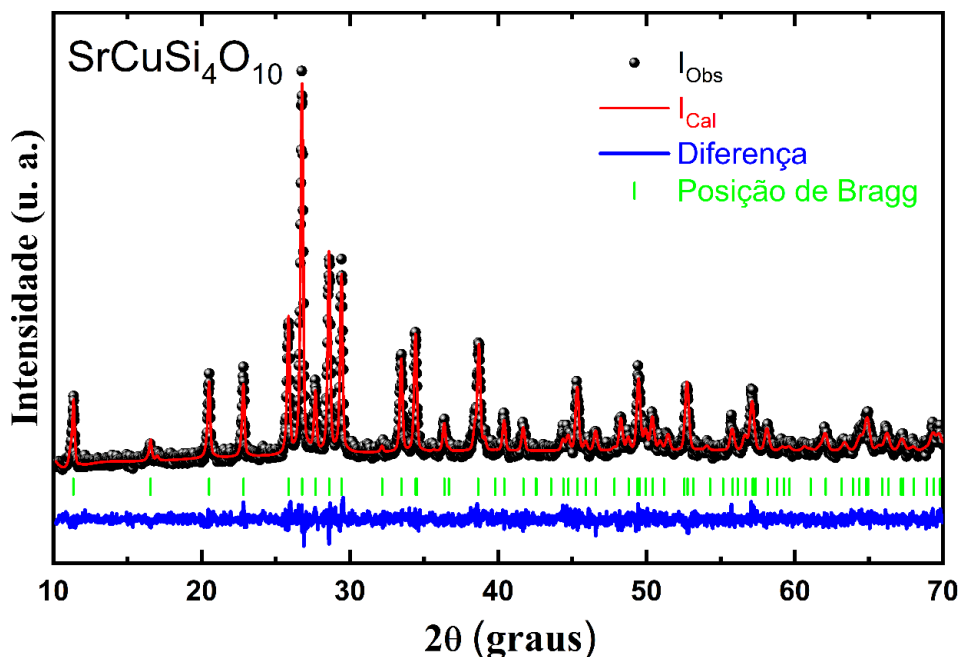
Figura 32. Célula unitária do composto SrCuSi₄O₁₀.



Fonte: Própria autoria.

A Figura 33 mostra o padrão de XRD do pó cerâmico SrCuSi₄O₁₀, que foi refinado pelo método de Rietveld usando o *software* eXpo2014, e foi possível determinar os parâmetros estruturais e atômicos. A fase cristalina obtida é pura e é formada por estrôncio, cobre, silício e oxigênio com a fórmula química SrCuSi₄O₁₀ (4518663-ICSD) [43].

Figura 33. Análise de raios X da cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ refinado pela técnica Rietveld.



Fonte: própria autoria.

A Tabela 9 mostra os parâmetros de refinamento de Rietveld e a Tabela 10 apresenta as coordenadas atômicas da cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$.

Tabela 9: Parâmetros de refinamento de Rietveld e coordenadas atômicas da cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$.

Parâmetros	$\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$	$\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$
	Refinamento	Teórico
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	P_4/ncc	P_4/ncc
	$Z = 4$	$Z = 4$
Parâmetros de rede (Å)	$a = b = 7.36$ e $c = 15.57$ $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$	$a = b = 7.37$ e $c = 15.59$ $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$
Volume (Å ³)	843.96	846.98
Parâmetros Rietveld:	$R_p = 12.948$, $R_{wp} = 16.382$, and $\chi^2 = 1.213$.	Referência: [43]

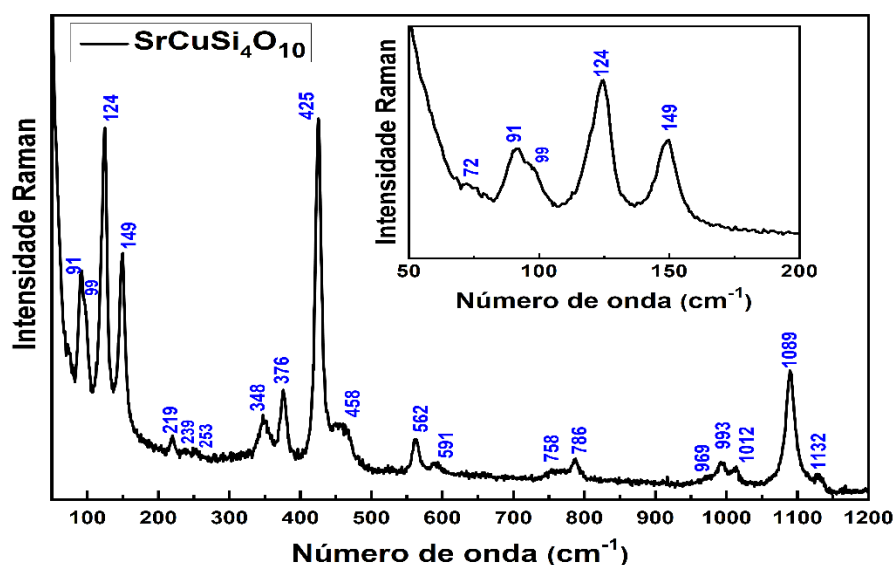
Tabela 10: Átomos e parâmetros da posição atômica.

Átomo	Ion	x	y	z	Sítio
Sr1	Sr ²⁺	0.2500	0.7500	0.0000	4b
Cu1	Cu ²⁺	0.2500	1.2500	0.0880	4c
Si1	Si ⁴⁺	0.5106	0.9305	0.1527	16g
O1	O ²⁻	0.4687	0.9687	0.2500	8f
O2	O ²⁻	0.7164	0.9970	0.1344	16g
O3	O ²⁻	0.3726	1.0091	0.0948	16g

4.2.2 Análise vibracional do SrCuSi₄O₁₀

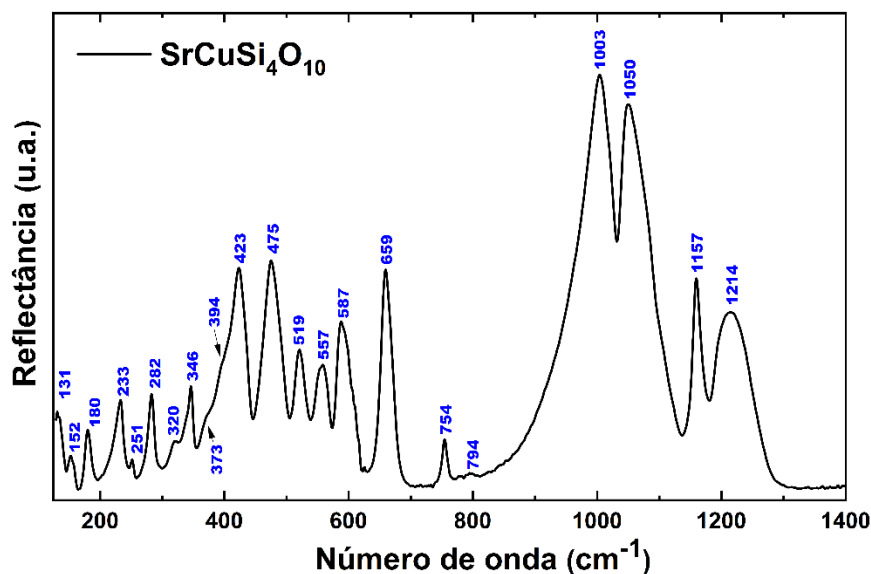
A Figura 34 mostra os espectros Raman experimentais do cristal de SrCuSi₄O₁₀ em temperatura ambiente na região espectral de 50 a 1200 cm⁻¹ com uma inserção da região espectral de 50 a 200 cm⁻¹, enquanto a Figura 35 apresenta o espectro IR experimental da cerâmica SrCuSi₄O₁₀ em temperatura ambiente, em um range espectral de 125 a 1400 cm⁻¹.

Figura 34. Espectros Raman experimentais de cristais de SrCuSi₄O₁₀ em temperatura ambiente.



Fonte: Própria autoria.

Figura 35. Espectro IR experimental de cerâmicas $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ em temperatura ambiente.



Fonte: Própria autoria.

A Tabela 11 fornece os modos vibracionais Raman e FTIR experimentais e calculados para $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ junto com suas atribuições baseadas em cálculos dinâmicos de rede. Esta tabela inclui números de onda Raman/IR experimentais (ω_{exp}) e calculados (ω_{cal}), bem como simetria e atribuições de modos para todas as vibrações previstas. Os modos de vibração são categorizados como estiramento (simétrico e assimétrico), dobramento, libração (Lib) e movimento translacional (T). Além disso, alguns movimentos envolvem elementos específicos como Si, Cu e Sr, fornecendo *insights* sobre a natureza das vibrações.

Tabela 11. Modos Raman e IR observado e calculado do $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ com suas atribuições baseadas na base de cálculos dinâmicos de rede. A tabela apresenta um total de 140 modos vibracionais sendo 129 modos ativos Raman e IR e 11 modos listados em negrito que são apenas modos ativos Raman.

Raman/(IR) ω_{obs}	Raman+IR ω_{cal}	Simet.	Atribuições dos modos
1132	1123.0	E_g	Estiramento simétrico $[\text{SiO}_4]$ + Estiramento Assimétrico $[\text{CuO}_4]$,
(1214)	1122.9	E_u	Estiramento Assimétrico $[\text{SiO}_4 + \text{CuO}_4]$ + Dobramento $[\text{SrO}_8]$
	1122.6	A_{2u}	Estiramento simétrico $[\text{SiO}_4 + \text{CuO}_4]$,
	1122.6	A_{2g}	Estiramento simétrico $[\text{CuO}_4 + \text{SiO}_4]$, movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
	1119.9	B_{1u}	Estiramento simétrico $[\text{SiO}_4]$

	1119.9	B1g	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄]
1089	1104.9	Eg	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
(1075)	1104.8	Eu	Estiramento Assimétrico [SiO ₄ + CuO ₄] + Dobramento[[SrO ₈]
	1101.8	Eg	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento[[SrO ₈]
	1101.7	Eu	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento[[SrO ₈]
	1091.0	A1g	Estiramento Assimétrico [SiO ₄] + Dobramento [CuO ₄ +SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
(1048)	1089.8	A1u	Estiramento Assimétrico [SiO ₄] + Estiramento simétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
	1089.1	A2g	Estiramento simétrico [SiO ₄ +CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
	1087.5	A2u	Estiramento Assimétrico [SiO ₄] + Estiramento simétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
	1081.8	B1u	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
	1081.7	B1u	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
1012	1081.3	B1g	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
	1081.2	B2g	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
	1074.1	Eg	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento[[SrO ₈]
	1073.9	Eu	Estiramento Assimétrico [SiO ₄ + CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
	1073.4	Eg	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
(1019)	1073.3	Eu	Estiramento simétrico [SiO ₄] + Estiramento Assimétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
	[1060.4]	A1u	Estiramento Assimétrico [SiO₄] + Estiramento simétrico [CuO₄] + Dobramento [SrO₈]
	1059.4	A2u	Estiramento Assimétrico [SiO ₄] + Estiramento simétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
993	1058.2	A1g	Estiramento Assimétrico [SiO ₄] + Dobramento [CuO ₄ +SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
	1057.3	A2g	Estiramento Assimétrico [SiO ₄] + Dobramento [CuO ₄ +SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
	1012.3	B2g	Estiramento Assimétrico [SiO ₄ + CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]

(1003)	1011.4	B2u	Estiramento Assimétrico [SiO ₄ + CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
969	1010.9	B1g	Estiramento Assimétrico [SiO ₄ + CuO ₄] + Dobramento[+SrO ₈]
	1010.1	B1u	Estiramento Assimétrico [SiO ₄ + CuO ₄] + Dobramento[+SrO ₈]
786	782.7	A2g	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ +SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
	782.2	A1g	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ +SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
(794)	767.3	A2u	Estiramento Assimétrico [SiO ₄] + Estiramento Simétrico [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
	766.7	A1u	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ +SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
758	745.7	Eg	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], forte movimento do átomo de Si
	743.7	Eg	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], forte movimento do átomo de Si
(754)	741.9	Eu	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], movimento moderado do átomo de Si
	739.8	Eu	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], movimento moderado do átomo de Si e forte movimento do O na ligação Si-O-Cu
(659)	650.4	B2u	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄] + Estiramento Simétrico [SrO ₈]
591	646.3	B2g	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄] + Estiramento Assimétrico [SrO ₈]
	645.0		Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄] + Estiramento Simétrico [SrO ₈]
	639.8	B1g	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄] + Estiramento Assimétrico [SrO ₈]
	[612.4]	B2g	Dobramento [SiO₄ +CuO₄] + Estiramento Assimétrico [SrO₈]
	[610.2]	B1g	Dobramento [SiO₄ +CuO₄] + Estiramento Assimétrico [SrO₈]
	604.8	Eg	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], forte movimento do átomo de Si
(603)	602.0	Eu	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄] + Estiramento na ligação Sr-O
	601.3	B2u	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄] + Estiramento Assimétrico [SrO ₈]
	597.7	B1u	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄] + Estiramento Assimétrico [SrO ₈]
	596.7	A1u	Dobramento [SiO ₄]

562	596.3	A1g	Estiramento Assimétrico de um par de ligações Sr-O + Dobramento [SiO ₄], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
	586.1	Eg	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], Movimento forte de dobramento do átomo de O na ligação Si-O-Si e estiramento na ligação O-Sr
(587)	576.7	Eu	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], Movimento forte de dobramento do átomo de O na ligação Si-O-Si, Estiramento na ligação O-Sr e forte movimento no átomo de Si
	566.0	A2g	Estiramento Simétrico de um par de ligação of Sr-O + Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.
(557)	563.2	A2u	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], Forte movimentação dos átomos de O e Si
	538.2	A1g	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.
(552)	535.3	A1u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e forte movimentação dos átomos de Si
	503.5	A2g	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
(519)	502.5	A2u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu e Sr ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
(490)	493.5	B2u	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de Si
	493.3	B2g	Estiramento Assimétrico [SiO ₄] + Dobramento [SrO ₈ + CuO ₄]
458	480.9	Eg	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de Si
(475)	464.3	Eu	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de Si
425	439.1	A1g	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.
(423)	439.0	A1u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.
	[435.3]	B1g	Dobramento [SiO₄ + CuO₄ + SrO₈]
	[422.9]	B2g	Dobramento [SiO₄ + CuO₄ + SrO₈]
	[421.2]	Eg	Dobramento [SiO₄ + CuO₄ + SrO₈], forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Cu
376	411.4	Eg	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Cu

(394)	387.5	B1u	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], movimentação dos átomos de Si e forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Cu
(370)	385.3	Eu	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], movimentação no átomo de Si
	378.2	Eu	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], movimentação no átomo de Si
	374.3	B2u	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação no átomo de Si
	372.8	Eu	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], movimentação no átomo de Si
348	363.4	A2g	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.
	361.3	Eg	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈]
(346)	361.2	A2u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], fraca movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.
(337)	358.1	Eu	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], movimentação dos átomos de Si, Cu e Sr
	357.5	B2u	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Si
	[356.0]	B2g	Dobramento [SiO₄ +CuO₄ + SrO₈]
(320)	319.9	Eu	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], movimento dos átomos de Si e Cu
	341.4	Eg	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Si
	338.2	Eg	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈]
	326.4	A1g	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
(318)	322.9	A1u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e forte movimentação dos átomos de oxigênio
	322.5	A2u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e forte movimentação dos átomos de Si no plano “ac”.
	319.4	B1u	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação dos átomos de oxigênio ao longo do eixo “C”
	317.4	B1g	Dobramento [SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈]
	311.0	A2g	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.
	306.2	Eg	Dobramento[SiO ₄ +CuO ₄ + SrO ₈], strong motion of the oxygen atom in the Si-O-Si bond
	300.2	A1g	Lib _(ab) [SrO ₈ +CuO ₄] + Dobramento[SiO ₄], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.

(282)	296.1	A1u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], forte movimentação dos átomos de Si
	291.0	Eu	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação dos átomos de Si e Cu
	290.6	B1g	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação dos átomos de O e Si nas ligações Si-O-Si e O-Si-O, respectivamente.
	287.2	Eg	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Si ao longo do eixo “a”
(251)	283.2	B1u	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação dos átomos de oxigênio ao longo do eixo “c”
	280.7	Eu	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], motion of the Si, Cu and Sr atoms
	279.1	A2g	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], strong movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.
	277.1	A1g	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “c” e movimentação dos átomos de Si.
(233)	271.1	A1u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do Cu ao longo do eixo “c”, movimentação do Si e forte movimentação dos átomos de O na diagonal do plano “ab”
	255.0	Eg	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Si
(218)	254.5	A2u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do Cu e Sr ao longo do eixo “c” e fortes movimentações dos átomos de Si no plano “ac”
	253.7	Eu	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação dos átomos de O, Si e Cu. Moderada movimentação dos átomos de Sr
219	250.2	B2g	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], movimentações moderadas do Sr ao longo do eixo “c” e movimentação moderada dos átomos de Si no plano “ac”
	225.9	Eg	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Si
	223.4	A1g	Lib [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si.
(186)	215.7	Eu	T[CuO ₄] + L[SiO ₄] + Dobramento [SrO ₈], Forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Si e no átomo de Cu, movimento moderado de Si.
	220.8	B2u	T [SiO ₄] + Dobramento [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈]
	218.7	B2g	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈]
	199.1	A2g	T _a [SiO ₄] + Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈], forte movimentação do Si ao longo do eixo “a”

(180)	197.9	A2u	Tb [SiO ₄] + Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈], forte movimentação do Si ao longo do eixo “a”
	194.4	B2u	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do O na ligação Si-O-Sr
	192.9	B1u	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação dos átomos de Si e O no plane “ac”
	191.7	Eg	T[CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do átomo de O na ligação Si-O-Si. Movimentação do átomo de Cu
	190.2	A1u	Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SiO ₄ + SrO ₈], movimentação do átomo de Cu ao longo do eixo “c”, movimentação do Si e forte movimentação dos átomos de O na diagonal do plano “bc”
	189.6	Eu	Lib [SiO ₄] + Dobramento [CuO ₄ + [SrO ₈], forte movimentação do O na ligação Si-O-Sr. Movimentação dos átomos de Si, Cu e Sr.
	188.4	B1g	T _{ac} [SiO ₄] + Dobramento [CuO ₄ + [SrO ₈], forte movimentação do Si no plano “ac”
	185.5	B1g	Lib [SiO ₄] + Dobramento [CuO ₄ + [SrO ₈], forte movimentação do O na ligação Si-O-Sr
	184.4	A2u	T _c [CuO ₄ + SrO ₄] + T _{ac} [SiO ₄], Movimentação do Cu, forte movimentação dos átomos de Sr ao longo do eixo “c” e forte movimentação do Si no plane “ac”
(152)	169.8	B1u	Dobramento [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do Si
149	167.1	A2g	T _c [CuO ₄] + Lib [SiO ₄], forte movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
	[156.8]	B1g	Lib [SiO₄] + Dobramento [CuO₄ + [SrO₈], forte movimentação do Si
	154.7	Eu	T _a [CuO ₄ + SrO ₈] + Lib [SiO ₄]
	146.6	Eu	T [SiO ₄] + T _b [CuO ₄] + T _{ab} [SrO ₈], forte movimentação do Si, Cu e Sr
	146.0	Eg	T [CuO ₄ + SrO ₈] + Lib [SiO ₄], forte movimentação do O na ligação Si-O-Sr
	145.5	A1u	T _c [SiO ₄ + SrO ₈] + Lib [CuO ₄], movimentação do Cu e forte movimentação dos átomos de Sr ao longo do eixo “c”
124	138.4	A1g	T _{ab} [SiO ₄] + Lib _(ab) [CuO ₄] + Dobramento [SrO ₈], strong motion of Si in the plane “ab”
	135.4	A2u	T _c [SrO ₈] + Lib [SiO ₄ + CuO ₄], forte movimentação dos átomos de Cu e Sr ao longo do eixo “c” e forte movimentação do Si
	[135.1]	A1u	T_a [SiO₄] + T_c [SrO₄] + Lib [CuO₄], forte movimentação do Si ao longo do eixo “a”, movimentação dos átomos de Cu e Sr ao longo do eixo “c”
99	127.8	A2g	T _c [CuO ₄] + Lib [SiO ₄], forte movimentação do Cu ao longo do eixo “C” e movimentação dos átomos de Si
	[127.8]	B2g	Lib [SiO₄] + T_c [SrO₈] + Dobramento [CuO₄]

	126.1	Eg	T [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do Sr ao longo do eixo “b”
(137)	118.7	Eu	T [SiO ₄] + T _b [CuO ₄] + T _{ab} [SrO ₈], forte movimentação dos átomos de Si, Cu e Sr
91	115.5	Eg	T [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do Sr ao longo do eixo “a”
	[110.4]	B1g	[SrO₈] + Lib [SiO₄] + Dobramento [CuO₄], forte movimentação do Sr
	102.7	B2u	Lib [SiO ₄] + Dobramento [SrO ₈ + CuO ₄]
72	101.4	Eg	T [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], movimentação do Sr ao longo do eixo “b”
(131)	91.4	B1u	Lib [SiO ₄] + Dobramento [CuO ₄ + SrO ₈], forte movimentação do Sr e O no plano “ac”
	86.4	B2g	T _c [SrO ₈] + Lib [SiO ₄] + Dobramento [CuO ₄]
	63.7	Eg	T [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈], movimentação do Sr no plano “ab”
	63.2	Eu	T _b [SiO ₄ + CuO ₄ + SrO ₈]

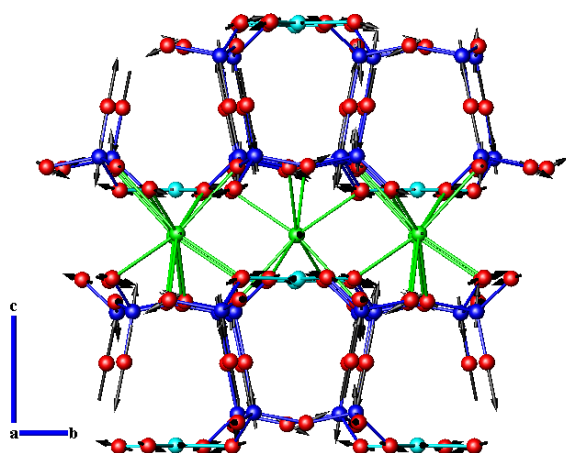
Lib: Libração; T: Translação.

A estrutura cristalina, caracterizada por uma fase tetragonal com grupo espacial P4/ncc (D_{4h}^8), apresenta elementos de simetria como Eu, Eg, A_{1u}, A_{2u}, A_{1g}, A_{2g}, B_{1u}, B_{1g}, B_{2u} e B_{2g}, utilizados na categorização dos modos de vibração fundamentais com base em suas propriedades de simetria. Outro aspecto importante são as observações do comportamento de certos números de onda, por exemplo, 189,6 cm⁻¹, 199,1 cm⁻¹, 421,2 cm⁻¹, que apresentam fortes movimentos dos átomos conforme especificado na Tabela 11, e moderados (250,2 cm⁻¹, 741,9 cm⁻¹, 253,7 cm⁻¹, por exemplo). Os modos de vibração são associados ao alongamento e flexão de ligações envolvendo unidades SiO₄, CuO₄ e SrO₈. Movimentos envolvendo átomos de Cu, Si e Sr ao longo de eixos cristalográficos específicos são identificados na Tabela 11, bem como os movimentos fortes e moderados de átomos de oxigênio em ligações específicas.

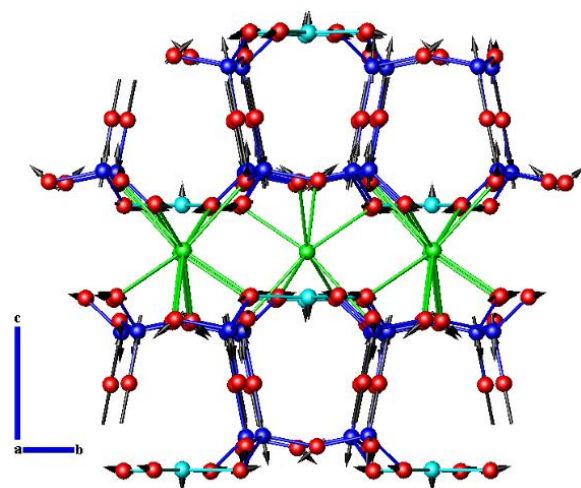
A Figura 36 mostra os números de onda calculados e alguns deslocamentos atômicos relacionados para alguns modos Raman e IR do cristal SrCuSi₄O₁₀. Os deslocamentos atômicos são vistos ao longo do eixo na célula unitária. A representação dos modos é referente aos seguintes números de onda: 1123 (Eg), 1122,6 (A_{2g}), 745.7 (Eg), 646.3 (B_{2g}), 503.5 (A_{2g}) e 63.2 (B_{3g}).

Figura 36. Representação de alguns deslocamentos atômicos relacionados aos seus respectivos números de ondas calculados.

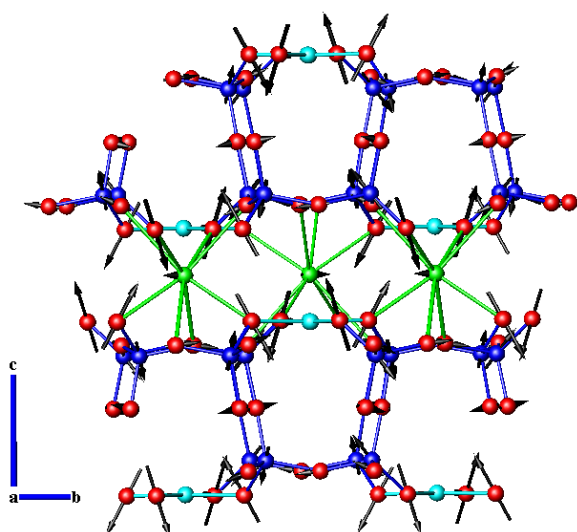
1123 (E_g) – Estiramento Simétrico [SiO_4] +
Estiramento Assimétrico [CuO_4]



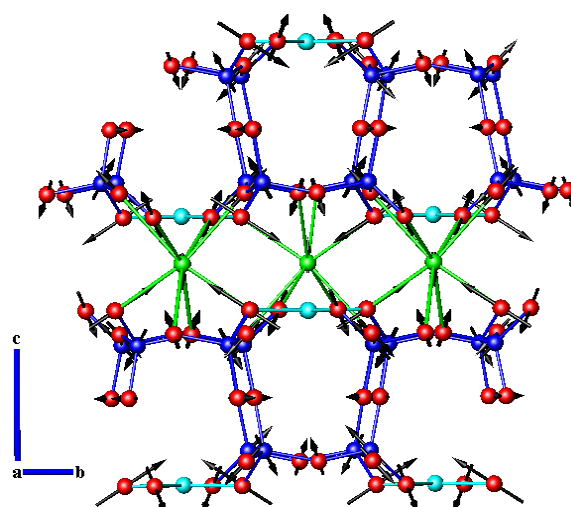
1122.6 (A_{2g}) – Estiramento Simétrico [$\text{SiO}_4 + \text{CuO}_4$]



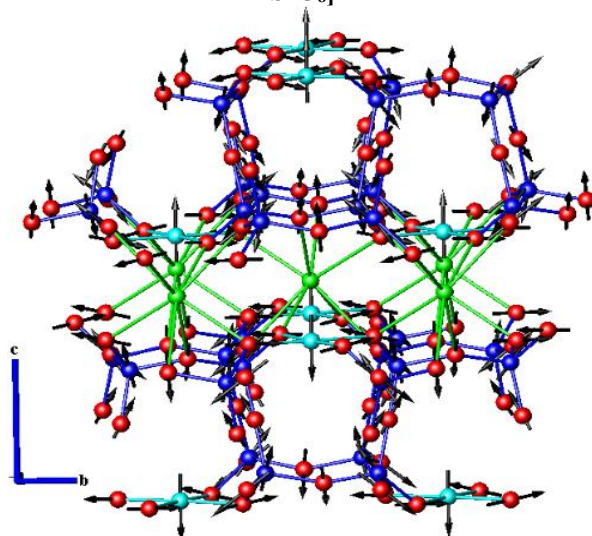
745.7 (E_g) – Dobramento [$\text{SiO}_4 + \text{CuO}_4 + \text{SrO}_8$]



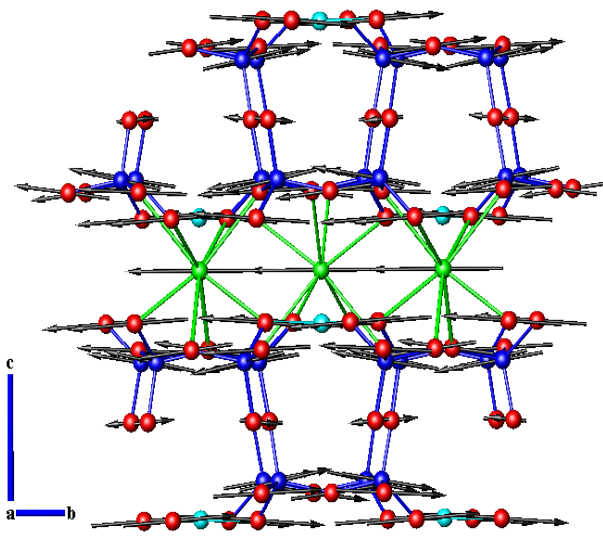
646.3 (B_{2g}) – Dobramento [$\text{SiO}_4 + \text{CuO}_4$] +
Estiramento Assimétrico [SrO_8]



503.5 (A_{2g}) - Lib_(ab) [CuO_4] + Dobramento [SiO_4 + SrO_8]



63.2 ($B3_g$) - T_b [SiO_4 + CuO_4 + SrO_8]



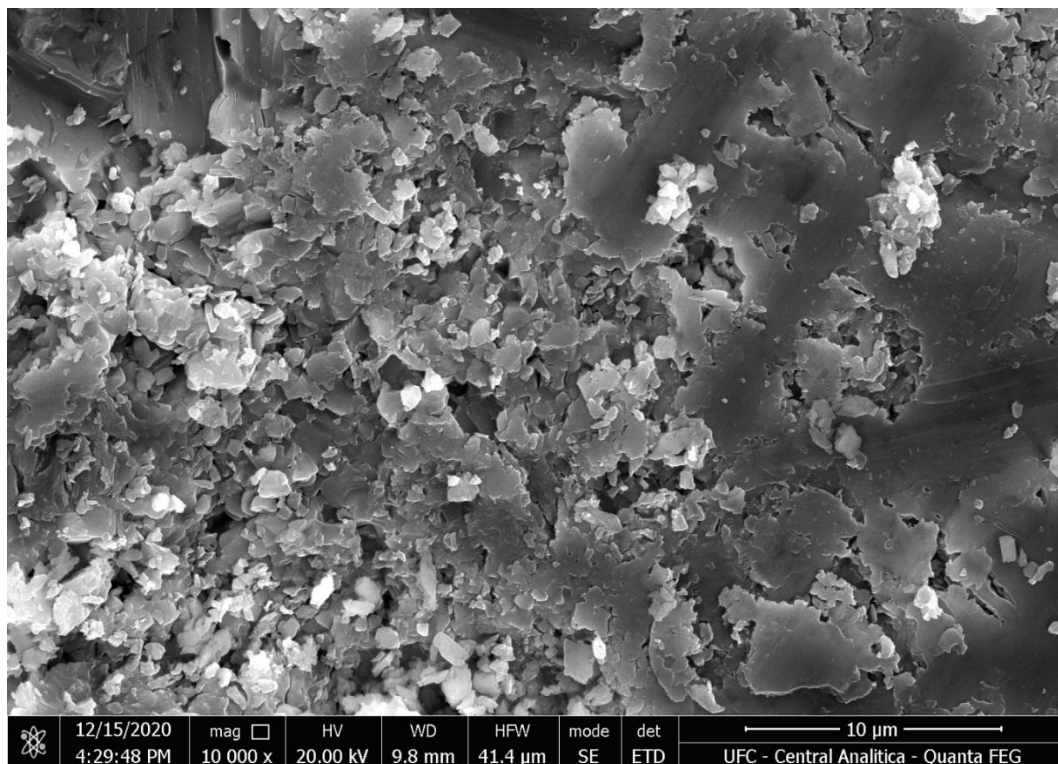
Fonte: Própria autoria.

4.2.3 Análise morfológica do $SrCuSi_4O_{10}$

Micrografias da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas após a calcinação da pastilha cerâmica dielétrica $SrCuSi_4O_{10}$. A partir da Figura 37, nota-se que o material possui o formato de microplacas. A amostra exibiu uma morfologia de microplacas em camadas, que são bastante diversificadas em relação aos seus tamanhos, variando de 1 a 5 μm em diâmetro médio, com algumas irregularidades em seu tamanho e forma, sendo que uma boa porcentagem prevalece por volta de 1 μm . Também é possível ver algumas partículas espalhadas nas camadas das microplacas.

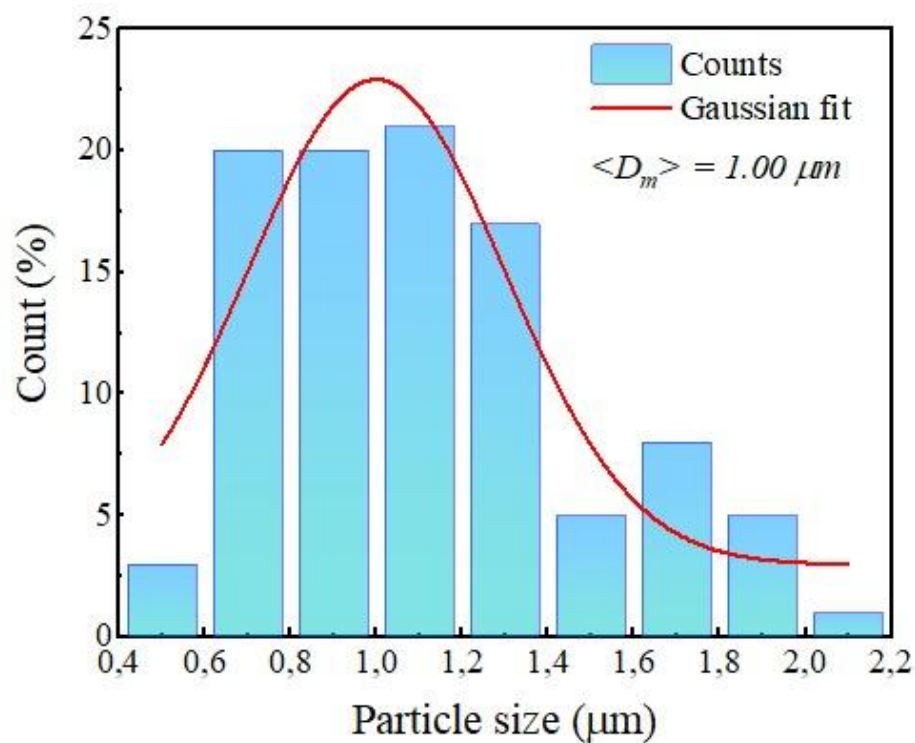
Na Figura 38, há um histograma montado a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura, onde são analisados os tamanhos de partículas de uma centena de fragmentos do material de modo aleatório, permitindo assim, uma melhor noção sobre as dimensões mostradas na análise de MEV. Os fragmentos do material apresentados na Figura 38 foram mensurados a partir de um *software* nomeado de *ImageJ*, organizado em formato de histograma e ajustado por uma gaussiana.

Figura 37. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para amostra $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ sintetizada.



Fonte: própria autoria.

Figura 38. Histograma do tamanho de partícula obtido na análise de MEV.

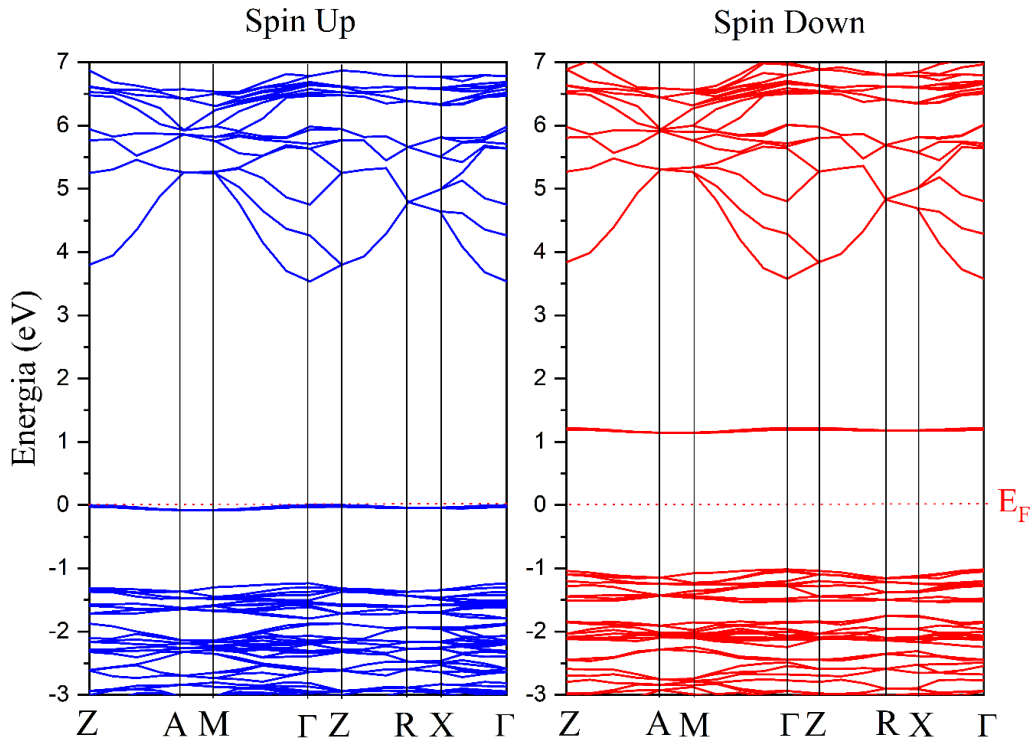


Fonte: Própria autoria.

4.2.4 PDOS do SrCuSi₄O₁₀

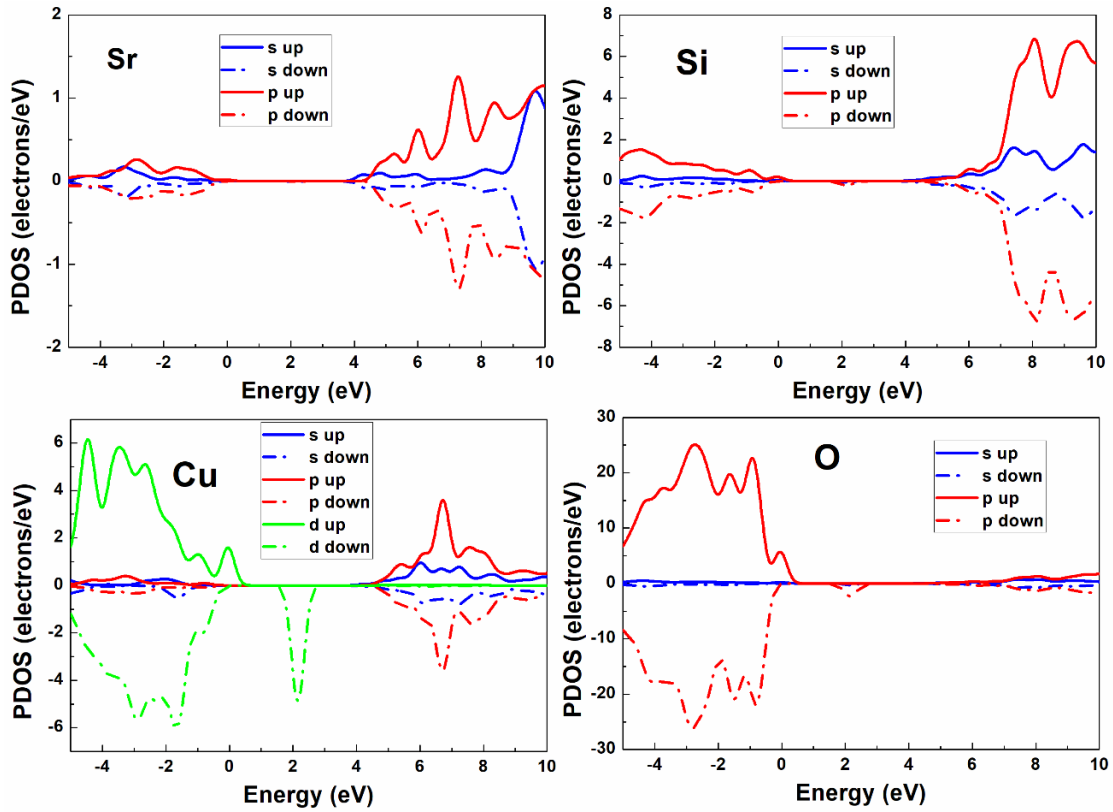
Estrutura de banda e densidade parcial/projetada de estados (PDOS) foram calculadas em uma configuração polarizada por *spin* para obter a estrutura eletrônica relacionada ao *spin* majoritário (*spin up*) e *spin* minoritário (*spin down*) em SrCuSi₄O₁₀ cristalino. Além disso, a estrutura de bandas foi calculada utilizando funções de onda mecânica quântica permitida dentro da rede periódica cristalina. A interação de Coulomb com U de Hubbard foi incluída no DFT + U para orbitais Cu 3d. Os elétrons nos orbitais de Sr (5s²), Cu (3d¹⁰ 4s¹), Si (3s² 3p²) e O (2s² 2p⁴) foram tratados como elétrons de valência. Os resultados são mostrados nas Figuras 39 e 40.

Figura 39. Estrutura de banda e densidade de estados (PDOS) do SrCuSi₄O₁₀.



Fonte: Própria autoria.

Figura 40. Representação da Densidade Calculada de Estados (PDOS) de $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ selecionada por átomo.



Fonte: Própria autoria.

Além disso, as bandas observadas são próximas e misturadas entre si tanto nas distribuições de *spin* majoritário quanto minoritário. Nas bandas de *spin* majoritário (Figura 39), quatro bandas isoladas perto do nível de Fermi no ponto G foram observadas, enquanto que nas bandas de *spin* minoritário (Figura 39), nenhuma banda tocando o nível de Fermi foi observada. Um *band gap* de 2,12 eV foi estabelecida entre a banda mais alta nas bandas de valência para *spin* majoritário no ponto G até o ponto M da banda mais baixa nas bandas de condução para polarização de *spin* minoritário, indicando uma lacuna de banda indireta. Os resultados de PDOS (Figura 40) mostram que as bandas de valência perto do nível de Fermi são derivadas principalmente de orbitais p de átomos de oxigênio e as bandas de condução perto do nível de Fermi são derivadas principalmente de orbitais d de *spin down* de átomos de Cu e orbitais p de *spin down* de átomos de O. Este resultado indica uma divisão de troca em torno do nível de Fermi como resultado de estados hibridizados entre orbitais Cu-d e orbitais O-p. Além disso, o PDOS representado na Figura 40 exibe uma densidade parcial para os orbitais p de átomos de oxigênio nas bandas de valência, aproximadamente 25 elétrons/eV. O orbital d de cobre na polarização de *spin down* apresenta uma densidade de aproximadamente 5 elétrons/eV.

Além disso, há uma ligeira contribuição dos orbitais s de todos os átomos para a densidade geral. Notavelmente, as densidades s e p para Si, Sr e O exibem distribuições simétricas para *spins* majoritários e minoritários, enquanto os orbitais d de Cu exibem uma densidade distorcida.

5 CONCLUSÃO

Nesta dissertação, a estrutura cristalina do $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ foi identificada como tendo simetria ortorrômbica com o grupo espacial $Pbcn$ (D_{2h}^{14}). As atribuições dos modos Raman experimentais baseados em cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) forneceram informações importantes para a compreensão das propriedades vibracionais sob condições ambientais, bem como para a compreensão do experimento Raman dependente da pressão e baixas temperaturas. O gráfico de número de onda versus temperatura mostra uma diminuição nos números de onda com o aumento da temperatura. Os modos Raman foram ajustados com equações lineares e não lineares, sendo que poucas mudanças foram observadas nos modos Raman dependentes da temperatura, o que confirma que o mesmo não sofreu transição de fase. A evolução dos modos vibracionais Raman dependente da pressão no $\gamma\text{-Fe}_2\text{WO}_6$ revelou pequenas mudanças nas intensidades com o aumento da pressão. Na faixa de 80 a 160 cm^{-1} , os números de onda mostraram uma diminuição linear com o aumento da pressão. Este comportamento é supostamente atribuído em função das vibrações das cadeias de octaedros que se movimentam de forma seletiva em diferentes sentidos e direções, contribuindo para a diminuição dos números de onda dos modos da rede. Apesar destas observações, nenhuma mudança estrutural é evidente em toda a faixa espectral estudada, sugerindo uma estrutura cristalina estável sob pressão. Análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de cluster (HCA) foram realizadas para estimar as faixas de pressão e temperatura das transformações conformacionais neste material, dada a ausência de transição de fase.

Adicionalmente, foi realizado o processo de síntese e caracterização da cerâmica wesselsite $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$. A difração de raios X da cerâmica $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ pertence a um sistema tetragonal com o grupo espacial P_4/ncc , contendo quatro unidades de fórmula por célula unitária ($Z = 4$). As micrografias da $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ revelaram uma morfologia de microplacas em camadas, com diâmetro médio variando de 1 a 5 μm e irregularidades em tamanho e forma, sendo a fração mais significativa próxima de 1 μm . As atribuições dos modos Raman e IR experimentais foram devidamente estudadas por meio de cálculos de dinâmica de rede, mostrando uma boa concordância com os modos experimentais. Os estudos de DFT sugeriram que as estruturas das bandas são próximas e misturadas entre si em distribuições de *spins* majoritários e minoritários. Um *band gap* de 2,12 eV foi estabelecida entre as bandas de valência e condução. Os resultados do PDOS mostram que as bandas de valência próximas ao nível de Fermi são derivadas principalmente de orbitais p de átomos de oxigênio e as bandas de condução próximas ao nível

de Fermi são derivadas principalmente de orbitais d de *spin down* de átomos de Cu e orbitais p de *spin down* de átomos de O.

REFERÊNCIAS

- [1] F.F. Abdi, A. Chemseddine, S.P. Berglund, R. van de Krol, Assessing the Suitability of Iron Tungstate (Fe_2WO_6) as a Photoelectrode Material for Water Oxidation, *The Journal of Physical Chemistry C* 121 (2017) 153–160. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10695>.
- [2] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, P.B. Jamieson, Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. IV. Paramagnetic CuMoO_4 , *J Chem Phys* 48 (1968) 2619–2629. <https://doi.org/10.1063/1.1669492>.
- [3] B.S. Barros, A.C. de Lima, Z.R. da Silva, D.M.A. Melo, S. Alves-Jr, Synthesis and photoluminescent behavior of Eu^{3+} -doped alkaline-earth tungstates, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73 (2012) 635–640. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.12.026>.
- [4] G. Blasse, L.H. Brixner, Ultraviolet emission from ABO_4 -type niobates, tantalates and tungstates, *Chem Phys Lett* 173 (1990) 409–411. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(90\)87224-F](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)87224-F).
- [5] S. Caubergh, N. Matsubara, F. Damay, A. Maignan, F. Fauth, P. Manuel, D.D. Khalyavin, B. Vertruyen, C. Martin, Original Network of Zigzag Chains in the β Polymorph of Fe_2WO_6 : Crystal Structure and Magnetic Ordering, *Inorg Chem* 59 (2020) 9798–9806. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01024>.
- [6] J. V. Silveira, J.A. Batista, G.D. Saraiva, J. Mendes Filho, A.G. Souza Filho, S. Hu, X. Wang, Temperature dependent behavior of single walled MoO_3 nanotubes: A Raman spectroscopy study, *Vib Spectrosc* 54 (2010) 179–183. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2010.10.002>.
- [7] C. Luz-Lima, J.C. Batista, P.T.C. Freire, G.P. de Sousa, F.E.P. dos Santos, J. Mendes Filho, B.C. Viana, G.D. Saraiva, Temperature-dependent Raman spectroscopy studies of phase transformations in the K_2WO_4 and the MgMoO_4 crystals, *Vib Spectrosc* 65 (2013) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.11.016>.
- [8] G.M. Clark, W.P. Doyle, Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates, *Spectrochimica Acta* 22 (1966) 1441–1447. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(66\)80137-6](https://doi.org/10.1016/0371-1951(66)80137-6).
- [9] V. V. Eremenko, V.M. Naumenko, A.I. Zvyagin, V.I. Kut'ko, A.I. Maslennikov, Low-Frequency Excitations in Antiferromagnetic Tungstates (NiWO_4 , CoWO_4), in: 1974 International Conference on Submillimeter Waves and Their Applications, IEEE, 1974: pp. 132–133. <https://doi.org/10.1109/ICSWA.1974.9333749>.
- [10] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F.J. Manjón, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R.S. Kumar, O. Tschauner, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, G. Aquilanti, High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO_4 and SrWO_4 and BaWO_4 .

- SrWO_4 , Phys Rev B 72 (2005) 174106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.174106>.
- [11] J.C. Espinosa-Angeles, N. Goubard-Bretesché, E. Quarez, C. Payen, M.-T. Sougrati, O. Crosnier, T. Brousse, Investigating the Cycling Stability of Fe_2WO_6 Pseudocapacitive Electrode Materials, *Nanomaterials* 11 (2021) 1405. <https://doi.org/10.3390/nano11061405>.
- [12] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, Determination of the molecular structures of tungstates by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy* 26 (1995) 397–405. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250260603>.
- [13] R. Packiaraj, P. Devendran, K.S. Venkatesh, N. Nallamuthu, Investigation on the structural, morphological and electrochemical properties of nickel tungstate for energy storage application, *Inorg Chem Commun* 126 (2021) 108490. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108490>.
- [14] Y. Zhang, Y. Yang, B. Lu, D. Wang, X. Guo, X. Zhou, Z. Lei, Nickel tungstate-based electrocatalyst, photocatalyst, and photoelectrocatalyst in water splitting applications, *Int J Hydrogen Energy* 53 (2024) 859–874. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.11.294>.
- [15] A.M. Sorouri, A. Sobhani-Nasab, M.R. Ganjali, S. Manani, H. Ehrlich, Y. Joseph, M. Rahimi-Nasrabadi, Metal tungstates nanostructures for supercapacitors: A review, *Appl Mater Today* 32 (2023) 101819. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2023.101819>.
- [16] S. Swathi, R. Yuvakkumar, P. Senthil Kumar, G. Ravi, A. Manigandan, D. Velauthapillai, Scheelite-type Fe substituted SrWO_4 for hydrogen evolution reaction under alkaline conditions, *Fuel* 316 (2022) 123309. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123309>.
- [17] R. Karthik, P.M. Shafi, S.-M. Chen, R. Sukanya, G. Dhakal, J.-J. Shim, Investigation on microstructural impacts to electrochemical performances of strontium tungstate as efficient bifunctional catalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions, *J Taiwan Inst Chem Eng* 126 (2021) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.07.007>.
- [18] J.C. Silva, T.F. Moura, R.L. da Silva Pereira, T.S. de Freitas, J.E. Rocha, H.D.M. Coutinho, G.M. Siqueira, D.S. Alves, G.G. Alencar, I.M. Araújo, A.K.M. Lima, P. de Tarso Cavalcante Freire, F.F. de Sousa, G.D. Saraiva, M.F.C.P. de Sá, F.N. Pereira Junior, J.H. da Silva, FTIR analysis and antimicrobial activity of sodium tungstate and calcium tungstate, *Vib Spectrosc* 132 (2024) 103691. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2024.103691>.
- [19] S.M. Hosseinpour-mashkani, A. Sobhani-Nasab, Simple synthesis and characterization of copper tungstate nanoparticles: investigation of surfactant effect and its photocatalyst application, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 (2016) 7548–7553. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4735-7>.
- [20] V.A. Isupov, Binary Molybdates and Tungstates of Monoand Trivalent Elements as Possible Ferroelastics and Ferroelectrics, *Ferroelectrics* 321 (2005) 63–90. <https://doi.org/10.1080/00150190500259699>.

- [21] V.A. Isupov, Ferroelectric and Ferroelastic Phase Transitions in Molybdates and Tungstates of Monovalent and Bivalent Elements, *Ferroelectrics* 322 (2005) 83–114. <https://doi.org/10.1080/00150190500315574>.
- [22] Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, H. Duda, S. Pawlus, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, T. Mydlarz, Dielectric and magnetic permittivities of three new ceramic tungstates $\text{MPr}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Mn}$), *Philosophical Magazine* 92 (2012) 4167–4181. <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.704427>.
- [23] Y. Chen, M. Shang, X. Wu, S. Feng, Hydrothermal synthesis, hierarchical structures and properties of blue pigments $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ and $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$, *CrystEngComm* 16 (2014) 5418–5423. <https://doi.org/10.1039/C3CE42394H>.
- [24] J. Jing, Y. Zhang, J. Sun, X. Zhao, D. Gao, Y. Zhang, A comparative study on different RE-doped ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ blue pigments with high near-infrared reflectance, *Dyes and Pigments* 150 (2018) 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.10.045>.
- [25] B. Rieck, H. Pristacz, G. Giester, Colinowensite, $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$, a new mineral from the Kalahari Manganese Field, South Africa and new data on wesselsite, $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$, *Mineral Mag* 79 (2015) 1769–1778. <https://doi.org/10.1180/minmag.2015.079.7.04>.
- [26] T.T. Salguero, D. Johnson-McDaniel, C.A. Barrett, A. Sharafi, R. Weimar, T. Blevins, Nanoscience of Metal Silicate-Based Pigments, *MRS Proceedings* 1618 (2014) 161–166. <https://doi.org/10.1557/opl.2014.465>.
- [27] I. Panneer Muthuselvam, R. Sankar, A. V Ushakov, W.T. Chen, G. Narsinga Rao, S. V Streltsov, S.K. Karna, L. Zhao, M.-K. Wu, F.C. Chou, Successive spin orderings of tungstate-bridged $\text{Li}_2\text{Ni}(\text{WO}_4)_2$ of spin 1, *Journal of Physics: Condensed Matter* 27 (2015) 456001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/45/456001>.
- [28] C.A. Perottoni, J.E. Zorzi, J.A.H. da Jornada, Entropy increase in the amorphous-to-crystalline phase transition in zirconium tungstate, *Solid State Commun* 134 (2005) 319–322. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.01.050>.
- [29] S.B. Rawal, D.P. Ojha, S. Do Sung, W.I. Lee, $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2$, an efficient visible-light photocatalyst driven by hole-transport mechanism, *Catal Commun* 56 (2014) 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.07.007>.
- [30] Z. Kukuła, E. Tomaszewicz, S. Mazur, T. Groń, S. Pawlus, H. Duda, T. Mydlarz, Electrical and magnetic properties of $\text{CdRE}_2\text{W}_2\text{O}_{10}$ tungstates ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd-Er}$), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 74 (2013) 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.08.004>.
- [31] H. Lin, X. Long, Y. An, S. Yang, *In situ* growth of Fe_2WO_6 on WO_3 nanosheets to fabricate heterojunction arrays for boosting solar water splitting, *J Chem Phys* 152 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0008227>.
- [32] A. Manimekalai, R. Parimaladevi, M. Umadevi, Enhanced Photovoltaic and Photocatalytic Activity of Flower-Like $\text{Fe}_2\text{WO}_6/\text{WO}_3$ Contact Layers, *J Inorg Organomet Polym Mater* 30 (2020) 3487–3492. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01624-4>.

- [33] S.N. Panja, J. Kumar, L. Harnagea, A.K. Nigam, S. Nair, γ -Fe₂WO₆ – A magnetodielectric with disordered magnetic and electronic ground states, *J Magn Magn Mater* 466 (2018) 354–358. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.046>.
- [34] K. Xu, X. Shen, Z. Ji, A. Yuan, L. Kong, G. Zhu, J. Zhu, Highly monodispersed Fe₂WO₆ micro-octahedrons with hierarchical porous structure and oxygen vacancies for lithium storage, *Chemical Engineering Journal* 413 (2021) 127504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127504>.
- [35] L. Zhao, S.-M. Lam, Y.T. Ong, J.-C. Sin, H. Zeng, Q. Xie, J.W. Lim, Fe₂WO₆ coupling on cube-like SrTiO₃ as a highly active S-scheme heterojunction composite for visible light photocatalysis and antibacterial applications, *Environ Technol Innov* 28 (2022) 102941. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102941>.
- [36] R. Schuler, T. Norby, H. Fjellvåg, Defects and polaronic electron transport in Fe₂WO₆, *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (2020) 15541–15548. <https://doi.org/10.1039/D0CP01588A>.
- [37] M.M. Khader, M.M. Saleh, E.M. El-Naggar, Photoelectrochemical characteristics of ferric tungstate, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2 (1998) 170–175. <https://doi.org/10.1007/s100080050083>.
- [38] D. Zhou, L.-X. Pang, D.-W. Wang, C. Li, B.-B. Jin, I.M. Reaney, High permittivity and low loss microwave dielectrics suitable for 5G resonators and low temperature co-fired ceramic architecture, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 10094–10098. <https://doi.org/10.1039/C7TC03623J>.
- [39] M. Mirsaneh, I.M. Reaney, Y. Han, I. Sterianou, O.P. Leisten, Low sintering temperature high permittivity glass ceramic composites for dielectric loaded microwave antennas, *Advances in Applied Ceramics* 110 (2011) 387–393. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000031>.
- [40] M. Mirsaneh, O.P. Leisten, B. Zalinska, I.M. Reaney, Circularly Polarized Dielectric-Loaded Antennas: Current Technology and Future Challenges, *Adv Funct Mater* 18 (2008) 2293–2300. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701444>.
- [41] H. Guo, D. Zhou, W. Liu, L. Pang, D. Wang, J. Su, Z. Qi, Microwave dielectric properties of temperature-stable zircon-type (Bi, Ce)VO₄ solid solution ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 103 (2020) 423–431. <https://doi.org/10.1111/jace.16759>.
- [42] I.M. Reaney, D. Iddles, Microwave Dielectric Ceramics for Resonators and Filters in Mobile Phone Networks, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 2063–2072. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01025.x>.

- [43] J. Qin, Z. Liu, M. Ma, F. Liu, Z.-M. Qi, Y. Li, Structure and Microwave Dielectric Properties of Gillespite-Type $\text{ACuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) Ceramics and Quantitative Prediction of the $Q \times f$ Value via Machine Learning, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 17817–17826. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c01909>.
- [44] J. Chen, Y. Tang, H. Xiang, L. Fang, H. Porwal, C. Li, Microwave dielectric properties and infrared reflectivity spectra analysis of two novel low-firing $\text{AgCa}_2\text{B}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($\text{B} = \text{Mg}, \text{Zn}$) ceramics with garnet structure, *J Eur Ceram Soc* 38 (2018) 4670–4676. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.021>.
- [45] K.M. Manu, P.S. Anjana, M.T. Sebastian, Low permittivity $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ –LMZBS glass composite for LTCC applications, *Mater Lett* 65 (2011) 565–567. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.062>.
- [46] P. Zhang, S. Wu, Y. Zhao, M. Xiao, Effects of LiF on sintering characteristics and dielectric properties of low-loss $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ ceramics for LTCC applications, *Mater Chem Phys* 222 (2019) 246–250. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.027>.
- [47] S. Yang, H. Yu, Z. Wang, H. Liu, H. Zhang, X. Yu, W. Shang, G. Chen, Z. Gu, An Exfoliated 2D Egyptian Blue Nanosheet for Highly Selective Enrichment of Multi-phosphorylated Peptides in Mass Spectrometric Analysis, *Chemistry – A European Journal* 24 (2018) 2109–2116. <https://doi.org/10.1002/chem.201704138>.
- [48] K.S. Knight, C.M.B.C. Henderson, Structural variations in the wesselsiteeffenbergerite ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuSi}_4\text{O}_{10}$) solid solution, *European Journal of Mineralogy* 22 (2010) 411–423. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2025>.
- [49] S.K. Barbar, K.R. Patel, S. Kumar, Structural, optical and magnetic properties of $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ ($\text{M} = \text{Ba}$ and Sr) blue pigments, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 3716–3724. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5978-z>.
- [50] C. Yang, M.R. Younis, J. Zhang, J. Qu, J. Lin, P. Huang, Programmable NIR-II Photothermal-Enhanced Starvation-Primed Chemodynamic Therapy using Glucose Oxidase-Functionalized Ancient Pigment Nanosheets, *Small* 16 (2020). <https://doi.org/10.1002/smll.202001518>.
- [51] P. Zhang, J. Liao, Y. Zhao, H. Xie, L. Liu, M. Xiao, Microstructures and dielectric properties of low permittivity $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ – Bi_2O_3 ceramics for LTCC applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 4946–4950. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6146-1>.
- [52] A.J. de D. Moreno, Estudo de transições de fase por Espectroscopia Raman em monocristais de L-asparagina monohidratada, Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 1996.
- [53] J. Valasek, Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt, *Physical Review* 17 (1921) 475–481. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.475>.
- [54] M.R. Joya, Efeitos anarmônicos e transições de fase em $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$: estudo por espalhamento Raman dos efeitos de substituição catiônica, temperatura e pressão hidrostática., Doutorado, UFSCar, 2008.

- [55] C. da L. Lima, Estudo espectroscópico de materiais: A múltipla aplicabilidade da e caracterização de aminoácidos, molibdato e tungstato de sódio, e óxidos nanomoldados, Doutorado, UFC, 2011.
- [56] M.A.C. Machado, Estudo por Espalhamento Raman de Efeitos Anarmônicos e 105 Transição de Fase do PbTiO_3 : Sm^{3+} Induzidos por Pressão Hidrostática e Variação de Temperatura, Doutorado, UFSCar, 2007.
- [57] R.B. PEIXOTO, Perovskitas de haleto inorgânicas sob condições extremas de temperatura e pressão, Mestrado, UFC, 2023.
- [58] F.N.F. de Vasconcelos, Perovskitas híbridas de haleto sob condições extremas de pressão e temperatura, Doutorado, UFC, 2023.
- [59] L. Ni, U. Huynh, A. Cheminal, T.H. Thomas, R. Shivanna, T.F. Hinrichsen, S. Ahmad, A. Sadhanala, A. Rao, Real-Time Observation of Exciton–Phonon Coupling Dynamics in Self-Assembled Hybrid Perovskite Quantum Wells, *ACS Nano* 11 (2017) 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03984>.
- [60] G.M. Biesold, S. Liang, B. Brettmann, N. Thadhani, Z. Kang, Z. Lin, Tailoring Optical Properties of Luminescent Semiconducting Nanocrystals through Hydrostatic, Anisotropic Static, and Dynamic Pressures, *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021) 9772–9788. <https://doi.org/10.1002/anie.202008395>.
- [61] F.F. VIEIRA, C.A.P. LIMA, FOTOCATÁLISE SOLAR: APLICAÇÕES E TENDÊNCIAS ATUAIS, in: Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Campina Grande, 1999.
- [62] O.B. DE MACÊDO, Avaliação das propriedades fotocatalíticas do ZnWO_4 e Fe_2WO_6 na degradação do corante azul de metileno, Dissertação, UFPB, 2021.
- [63] F. Romeiro, Controle das propriedades estruturais, ópticas e eletrocatalíticas de nanocompósitos de óxidos semicondutores obtidos por aquecimento com micro-ondas, Universidade Federal de Uberlândia, 2018. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2018.787>.
- [64] K. Ersching, Produção de nanomateriais semicondutores e caracterização de suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas, Dissertação, UFSC, 2009.
- [65] A.M. de L. Batista, Aplicação do Óxido de Cério na determinação da largura instrumental, Tese, UFC, 2018.
- [66] L. NUÑEZ, Síntese e caracterização de nanopartículas e filmes finos de óxidos semicondutores, Dissertação, Unesp, 2009.
- [67] D.E. MARTINS, Propriedades elétricas de óxidos semicondutores transparentes obtidos por spray-pirólise, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho,” 2018.
- [68] D. WILLIAN, J. CALLISTER, G.R. DAVID, Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução, 8ª Edição, 2016.
- [69] K. CHARLES, Introdução à Física do Estado Sólido, 8ª edição, 2013.

- [70] C.B. CARTER, M.G. NORTON, *Ceramic Materials - Science and Engineering*, 2^oEd., 2013.
- [71] R.F. JUCÁ, Síntese e estudo de propriedades físicas da dupla perovskita Sr₂FeMoO₆ nanoestruturada, Dissertação, UERN, 2020.
- [72] S.-M. Lam, J.-C. Sin, H. Zeng, H. Li, H. Lin, L. Huang, J.-W. Lim, K. Dong, Improved aquaculture wastewater treatment and concomitant power generation in a photoelectrocatalytic fuel cell equipped with S-scheme Fe₂WO₆/ZnO nanorod arrays photoanode and NiFe₂O₄ cathode, *Sep Purif Technol* 329 (2024) 125249. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125249>.
- [73] K. Xu, X. Shen, Z. Ji, A. Yuan, L. Kong, G. Zhu, J. Zhu, Highly monodispersed Fe₂WO₆ micro-octahedrons with hierarchical porous structure and oxygen vacancies for lithium storage, *Chemical Engineering Journal* 413 (2021) 127504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127504>.
- [74] E.C.C. Dias, Catalisadores com estrutura do tipo perovskitas PrCo_{1-x}Ni_xO₃ para produção de gás de síntese, Dissertação, UFSCar, 2017.
- [75] B.P. Barbero, J.A. Gamboa, L.E. Cadús, Synthesis and characterisation of La_{1-x}CaxFeO₃ perovskite-type oxide catalysts for total oxidation of volatile organic compounds, *Appl Catal B* 65 (2006) 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.11.018>.
- [76] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem Rev* 101 (2001) 1981–2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>.
- [77] F. MAGALHÃES, Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos, Doutorado em ciência, UFMG, 2008.
- [78] L.L. MACHADO, Utilização de compósito carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores de peroxidação de efluentes têxteis, Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- [79] B.G.C. SILVA, Obtenção de α -Fe₂O₃ e α -Fe₂O₃/MWCNTs 107 nanoestruturados e avaliação das suas propriedades eletroquímicas, Graduação, Universidade Federal de Uberlândia, 2019.
- [80] I.A. de CASTRO, Síntese de WO₃ e de heteroestruturas WO₃/TiO₂ pelo método de oxidação por peróxido e avaliação do potencial como fotocatalisadores, Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2015.
- [81] N. MILICIO, Síntese e caracterização de trióxido de tungstênio via reação de estado sólido., in: Encontro Anual de Iniciação Científica; V Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior, Paraná, 2019.
- [82] V.T. SILVA, Síntese e caracterização de nanopartículas de WO₃ para aplicação em fotoeletrodo, Graduação, Universidade Federal de São Paulo, 2022.

- [83] P.W. ATKINS, T.L. OVERTON, J.P. ROURKE, M.T. WELLER, F.A. ARMSTRONG, Inorganic Chemistry, 5^o Ed., New York, 2010.
- [84] R.P. MOREIRA, Síntese de nanopartículas de molibdatos e tungstatos de bário dopados com íons terras raras para aplicação em LED'S, Mestrado, - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2021.
- [85] S.A. NOVAIS, Tungstênio (W), <https://Brasilecola.Uol.Com.Br/Quimica/Tungstenio.Htm> (2023).
- [86] M.E.R.H.E. MUSEU DE MINERAIS, SCHEELITA (Scheelite), <<https://Museuhe.Com.Br/Mineral/Scheelita-Scheelite/>> (2024).
- [87] M.E.R.H.E. MUSEU DE MINERAIS, WOLFRAMITA (Wolframite), <<https://Museuhe.Com.Br/Mineral/Wolframita-Wolframite//>> (2024).
- [88] A. Betekhtin, A course of Mineralogy, Peace Publishers, Moscou, 1964.
- [89] B. Huang, J.N. Hart, DFT study of various tungstates for photocatalytic water splitting, Physical Chemistry Chemical Physics 22 (2020) 1727–1737. <https://doi.org/10.1039/C9CP05944J>.
- [90] I.M. PINATTI, Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotoluminescentes do Sistema α -(Ag₂-3x-yTRxLi_y)WO₄ (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm), Universidade Federal de São Carlos, 2018.
- [91] J. Wang, Z.-J. Zhang, J.-T. Zhao, H.-H. Chen, X.-X. Yang, Y. Tao, Y. Huang, Luminescent metastable Y₂WO₆:Ln³⁺ (Ln = Eu, Er, Sm, and Dy) microspheres with controllable morphology via self-assembly, J Mater Chem 20 (2010) 10894. <https://doi.org/10.1039/c0jm01814g>.
- [92] G. Thomas, F. Ropital, Influence des gaz sur la synthese du tungstate de fer Fe₂WO₆ II. Etude des mecanismes solide-solide, Mater Chem Phys 11 (1984) 563–575. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(84\)90055-5](https://doi.org/10.1016/0254-0584(84)90055-5).
- [93] J. Walczak, I. Rychiowska-Himmel, P. Tabero, Iron(III) tungstate and its modifications, J Mater Sci 27 (1992) 3680–3684. <https://doi.org/10.1007/BF01151850>.
- [94] K. Dubey, S. Dubey, V. Sahu, R. A. Parry, A. Modi, F.Z. Haque Khan, N.K. Gaur, Structural and optical properties of newly synthesized Fe₂WO₆ compound, Mater Today Proc 67 (2022) 170–174. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.143>.
- [95] K. Sieber, H. Leiva, K. Kourtakis, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, Preparation and properties of substituted iron tungstates, J Solid State Chem 47 (1983) 361–367. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(83\)90029-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90029-4).
- [96] F. Marabelli, G.B. Parravicini, F. Salghetti-Drioli, Optical gap of CuO, Phys Rev B 52 (1995) 1433–1436. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.1433>.
- [97] O.W. Flörke, H.A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H.E. Bergna, W.O. Roberts, W.A. Welsh, C. Libanati, M. Ettlinger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies, D. Schiffmann, Silica, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, 2008. https://doi.org/10.1002/14356007.a23_583.pub3.

- [98] S. Ni, X. Yang, T. Li, Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of SrCO_3 , *Mater Lett* 65 (2011) 766–768. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.11.056>.
- [99] K.M. Manu, P.S. Anjana, M.T. Sebastian, Low permittivity $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ –LMZBS glass composite for LTCC applications, *Mater Lett* 65 (2011) 565–567. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.10.062>.
- [100] A. Pabst, *American Mineralogist* - Crystal structure of gillespite, $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$, 372, 1943.
- [101] B.C. Chakoumakos, J.A. Fernandez-Baca, L.A. Boatner, Refinement of the Structures of the Layer Silicates $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ (M = Ca, Sr, Ba) by Rietveld Analysis of Neutron Powder Diffraction Data, *J Solid State Chem* 103 (1993) 105–113. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1083>.
- [102] J.S. SARMENTO, $\text{MCuSi}_4\text{O}_{10}$ (M= Ba, Ca e Sr) para aplicação em dispositivos de microondas e rádio frequência, Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2023.
- [103] H.B. da Silva, Síntese e Caracterização de nanopartículas de MoO_2 , Graduação, UECE-Feclesc, 2022.
- [104] A.M.D.L. BATISTA, APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO NA DETERMINAÇÃO DA LARGURA INSTRUMENTAL, UFC, 2018.
- [105] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review* 56 (1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [106] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr* 22 (1967) 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.
- [107] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J Appl Crystallogr* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [108] B.H. Toby, R.B. Von Dreele, *GSAS-II*: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *J Appl Crystallogr* 46 (2013) 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.
- [109] É.J. KINAST, REFINAMENTO ESTRUTURAL COM O MÉTODO RIETVELD: IMPLEMENTAÇÃO E ENSAIOS COM O PROGRAMA FULLPROF, Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- [110] J. de O. CARVALHO, Estudo DFT e caracterização estrutural e vibracional de cristais de 5-metiluridina a altas temperaturas e adenosina hidrocloreídrica a altas pressões, Doutorado, UFMA, 2023.
- [111] L. Rademaker, *A Practical Introduction to Density Functional Theory*, (2020).
- [112] R.J. Maurer, C. Freysoldt, A.M. Reilly, J.G. Brandenburg, O.T. Hofmann, T. Björkman, S. Lebègue, A. Tkatchenko, Advances in Density-Functional Calculations for Materials Modeling, *Annu Rev Mater Res* 49 (2019) 1–30. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010143>.

- [113] W. Koch, M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, 2001. <https://doi.org/10.1002/3527600043>.
- [114] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Rev Mod Phys* 71 (1999) 1253–1266. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>.
- [115] R. N.H. Morgon, Teoria do funcional da densidade, *Quim Nova* (1994) 1–12.
- [116] Kieron Burke and friends, *The ABC of DFT*, Departamento de Química da Universidade da Califórnia, Irvine, 2007.
- [117] K. Capelle, *A bird's-eye view of density-functional theory*, (2002).
- [118] E. Wimmer, *Density functional theory for solids, surfaces, and molecules: from energy bands to molecular bonds*, (1991) 7–31.
- [119] K.R. Beebe, R.J. Pell, M.B. Seasholtz, *Chemometrics: a practical guide*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [120] F.S. Panero, M.F.P. Vieira, Â.M.F. Cruz, M.F. V. Moura, H.E.B. da Silva, Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco, *Eclética Química* 34 (2009) 33–40. <https://doi.org/10.1590/S0100-46702009000300004>.
- [121] P.R.M. Correia, M.M.C. Ferreira, Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos, *Quim Nova* 30 (2007) 481–487. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000200042>.
- [122] F.S. Panero, H.E.B. da Silva, Application of exploratory data analysis for the characterization of tubular wells of the North of Brazil, *Microchemical Journal* 88 (2008) 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2007.11.020>.
- [123] R.T. Kroutil, *Chemometrics*, by M.A. Sharaf, D.L. Illman, and B.R. Kowalski, Wiley, New York, 1986, 332 pp. \$49.95, *J Comput Chem* 9 (1988) 799–800. <https://doi.org/10.1002/jcc.540090712>.
- [124] F.S.P. dos Santos Panero, H.E.B.S.E. Bezerra da Silva, J.S.P. dos Santos Panero, Application of exploratory data analysis: HCA and PCA in the classification of bicarbonated and not bicarbonated groundwaters in the Western Amazon Region, *Chinese Journal of Geochemistry* 25 (2006) 165–166. <https://doi.org/10.1007/BF02840061>.
- [125] G.D. Saraiva, W. Paraguassu, A.J.R. de Castro, F.F. de Sousa, J.G. da Silva Filho, V.O.S. Neto, J.A. Lima, A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freire, Lattice dynamics calculations and high-pressure Raman spectra of the ZnMoO₄, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 239 (2020) 118501. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118501>.
- [126] O. SALA, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2º Ed., 2011.
- [127] A.V.L. FERREIRA, *Propriedades Vibracionais E Estruturais Em Cristais De K₂Mo₂O₇-H₂O*, Graduação, UECE, 2019.

- [128] W.P. FEIO, Estudo das propriedades estruturais e vibracionais de molibidatos e tungstatos em função da pressão hidrostática, Doutorado, UFC, 2004.
- [129] O. GONÇALVES, Espalhamento Raman polarizado em cristais de L-arginina.HCl.H₂O e estudo da L-Arginina.2H₂O sob altas pressões e sob altas temperaturas., Doutorado, UFC, 2012.
- [130] E. Smith, G. Dent, Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach, Wiley, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470011831>.
- [131] G. SOUZA, Síntese, caracterização e estudo da estabilidade do molibdato de prata (ag₂moo₄) e do tungstato de prata (ag₂wo₄), Mestrado, UFPI, 2017.
- [132] M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro, Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon, Phys Rev B 28 (1983) 1928–1934. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1928>.
- [133] J.K. Dewhurst, J.E. Lowther, High-pressure structural phases of titanium dioxide, Phys Rev B 54 (1996) R3673–R3675. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R3673>.
- [134] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, R.J. Needs, High-pressure phases of group-IV, III–V, and II–VI compounds, Rev Mod Phys 75 (2003) 863–912. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.863>.
- [135] M. Hanfland, K. Syassen, N.E. Christensen, D.L. Novikov, New high-pressure phases of lithium, Nature 408 (2000) 174–178. <https://doi.org/10.1038/35041515>.
- [136] L.S.I. VEIGA, Estrutura eletrônica e magnética sob altas pressões: metais de transição 3d/5d e terras raras., Doutorado, Unicamp, 2024.
- [137] Y.-C. Yu, S. Zhang, X.-W. Guan, Grüneisen parameters: Origin, identity, and quantum refrigeration, Phys Rev Res 2 (2020) 043066. <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.2.043066>.
- [138] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, Physical Review 71 (1947) 809–824. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>.
- [139] H. Pinto, M. Melamud, H. Shaked, Magnetic structure of Fe₂WO₆, a neutron diffraction study, Acta Crystallographica Section A 33 (1977) 663–667. <https://doi.org/10.1107/S0567739477001648>.
- [140] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, Journal of Physics: Condensed Matter 21 (2009) 395502. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.

- [141] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* 140 (1965) A1133–A1138.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [142] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys Rev B* 45 (1992) 13244–13249.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [143] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys Rev B* 13 (1976) 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [144] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev Mod Phys* 73 (2001) 515–562. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.515>.
- [145] J. Tang, A.C. Albrecht, Studies in Raman Intensity Theory, *J Chem Phys* 49 (1968) 1144–1154. <https://doi.org/10.1063/1.1670202>.
- [146] B.G. Johnson, M.J. Fisch, An implementation of analytic second derivatives of the gradient-corrected density functional energy, *J Chem Phys* 100 (1994) 7429–7442. <https://doi.org/10.1063/1.466887>.
- [147] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z Kristallogr Cryst Mater* 220 (2005) 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [148] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys Rev Lett* 43 (1979) 1494–1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- [149] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett* 77 (1996) 3865–3868.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [150] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method, *J Comput Phys* 131 (1997) 233–240.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1996.5612>.
- [151] C.R. FERNANDES, Espalhamento raman dependente da temperatura em cristais de ácido DL-aspártico, Mestrado, UFC, 2010.
- [152] K.-P. Schröder, J. Sauer, M. Leslie, C. Richard, A. Catlow, J.M. Thomas, Bridging hydroxyl groups in zeolitic catalysts: a computer simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (H⁺Y zeolites), *Chem Phys Lett* 188 (1992) 320–325. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(92\)90030-Q](https://doi.org/10.1016/0009-2614(92)90030-Q).
- [153] B.C. Chakoumakos, J.A. Fernandez-Baca, L.A. Boatner, Refinement of the Structures of the Layer Silicates MCuSi₄O₁₀ (M = Ca, Sr, Ba) by Rietveld Analysis of Neutron Powder Diffraction Data, *J Solid State Chem* 103 (1993) 105–113.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1083>.
- [154] J.V.B. Moura, G.S. Pinheiro, P.T.C. Freire, J.M. Filho, G.D. Saraiva, B.C. Viana, C. Luz-Lima, High-pressure Raman scattering on Fe₂(MoO₄)₃ microcrystals obtained

- by a hydrothermal method, *Vib Spectrosc* 87 (2016) 88–93.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.09.011>.
- [155] W. Paraguassu, G.D. Saraiva, S. Guerini, P.T.C. Freire, B.T.O. Abagaro, J. Mendes Filho, Pressure-induced phase transition on K₂MoO₄: A Raman scattering study and ab initio calculations, *J Solid State Chem* 196 (2012) 197–202.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.021>.
- [156] G.D. Saraiva, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, M. Maczka, J.M. Filho, Temperature-dependent Raman scattering study of K₂MoO₄, *Vib Spectrosc* 58 (2012) 87–94.
<https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2011.11.015>.
- [157] M. Maczka, A.G. Souza Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J. Mendes Filho, J. Hanuza, Pressure-induced structural phase transitions and amorphization in selected molybdates and tungstates, *Prog Mater Sci* 57 (2012) 1335–1381.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.01.001>.
- [158] K.S. Aleksandrov, V.N. Voronov, A.N. Vtyurin, A.S. Krylov, M.S. Molokeev, M.S. Pavlovskii, S. V. Goryainov, A.Yu. Likhacheva, A.I. Ancharov, Pressure-induced phase transition in the cubic ScF₃ crystal, *Physics of the Solid State* 51 (2009) 810–816.
<https://doi.org/10.1134/S1063783409040295>.
- [159] C.J.G. Wilson, T. Cervenka, P.A. Wood, S. Parsons, Behavior of Occupied and Void Space in Molecular Crystal Structures at High Pressure, *Cryst Growth Des* 22 (2022) 2328–2341. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01427>.
- [160] D. Granato, J.S. Santos, G.B. Escher, B.L. Ferreira, R.M. Maggio, Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective, *Trends Food Sci Technol* 72 (2018) 83–90.
<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.12.006>.



Vibrational, optical, electronic and electrocatalytic properties of $\text{SrCuSi}_4\text{O}_{10}$ ceramic

Hilton B. da Silva^a, Luiz F. Lobato^b, Raí F. Jucá^c, Francisco G.S. Oliveira^d  ,
José S. Sarmiento^{d,e}, Pierre B.A. Fechine^e, A.J. Ramiro de Castro^f, A.M.R. Teixeira^g,
W. Paraguassu^h, Francisco F. de Sousa^h, João M. Soaresⁱ, M.A.S. Silva^j, A.S.B. Sombra^j,
Gilberto D. Saraiva^{a,d}

[Show more](#) 

 Add to Mendeley  Share  Cite