

# Amorfização do $ZrW_2O_8$ induzida por altas pressões

## (*Pressure-induced amorphization of $ZrW_2O_8$* )

C. A. Perottoni<sup>1,2</sup>, J. A. H. da Jornada<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física e Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS 95070-560

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS 91501-970

<sup>3</sup>Inmetro - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Campus de Xerém Rodovia Washington Luiz km 120,5 BR 040, Duque de Caxias, RJ

### Resumo

O tungstato de zircônio,  $ZrW_2O_8$ , ocupa um lugar de destaque entre os compostos cujas propriedades físicas incomuns têm despertado, nos últimos anos, a atenção da comunidade científica internacional. Isto se deve ao fato de que este composto exhibe expansão térmica negativa, isotrópica, sobre um amplo intervalo de temperatura. Materiais com expansão térmica negativa em uma ou duas dimensões são bem conhecidos. No entanto, o tungstato de zircônio é um dos raros exemplos de compostos que exibem esta propriedade não-usual isotropicamente, nas três dimensões. Esta propriedade está intimamente ligada à flexibilidade intrínseca da estrutura do  $ZrW_2O_8$ . Neste artigo serão revistas as evidências experimentais da amorfização do tungstato de zircônio sob altas pressões. Também será discutida a conexão entre a expansão térmica negativa e a amorfização em altas pressões do  $ZrW_2O_8$ , bem como algumas aplicações deste interessante material cerâmico.

**Palavras-chave:**  $ZrW_2O_8$ , amorfização, altas pressões.

### Abstract

Zirconium tungstate,  $ZrW_2O_8$ , occupies an especial place among the compounds whose physical properties has been attracted the attention of the scientific community. The main reason for that is that this compound exhibits isotropic negative thermal expansion over a large temperature range. Materials with negative thermal expansion in one or two dimensions are well known. However, zirconium tungstate is a rare example of compound that exhibits negative thermal expansion isotropically, in three dimensions. This property is intimately related to the intrinsic flexibility of the  $ZrW_2O_8$  crystal structure. The experimental evidences for pressure-induced amorphization of zirconium tungstate will be reviewed in this paper. The relationship between negative thermal expansion and pressure-induced amorphization of  $ZrW_2O_8$  will be discussed, as well as some applications of this interesting ceramic material.

**Keywords:**  $ZrW_2O_8$ , amorphization, high pressure.

## INTRODUÇÃO

A amorfização de sólidos cristalinos induzida pela aplicação de altas pressões não é um fenômeno raro, tendo sido observada em diferentes estruturas cristalinas, o que tem motivado numerosos estudos, tanto teóricos quanto experimentais, com o intuito de ampliar nosso conhecimento acerca destas transições. Fases estruturalmente desordenadas podem ser produzidas durante a compressão, descompressão e mesmo durante testes de microdureza em variados materiais [1-9].

Diversos mecanismos foram propostos para explicar o processo de amorfização induzida por altas pressões, incluindo a fusão, transições cineticamente frustradas para outras fases cristalinas, bem como a quebra de algum critério de estabilidade estrutural [4-13]. Alguns compostos, incluindo gelo e silício, que sob certas condições transicionam para uma fase amorfa sob pressão, também exibem expansão térmica negativa, ao menos dentro de um limitado intervalo de temperatura. Partindo desta

observação, resultados obtidos de simulações computacionais têm sugerido a possibilidade de uma origem comum para a amorfização sob pressão e expansão térmica negativa em redes tetraédricas [14].

O interesse na busca por materiais que exibem expansão térmica negativa (ETN) reside não apenas nos aspectos relativos à ciência básica, mas também devido às potenciais aplicações tecnológicas deste tipo de material. Materiais com ETN são procurados tendo em vista sua utilização na preparação de compósitos com coeficiente de expansão térmica final essencialmente nula, em uma ampla faixa de temperatura [15-18]. Um exemplo clássico de material com pequeno coeficiente de expansão térmica é o Invar, liga de Fe-Ni (65/35) cujo nome deriva da invariância de seu volume quando aquecida. Apesar de descoberto há mais de cem anos, o mecanismo responsável pelo comportamento anômalo do Invar só recentemente parece ter sido elucidado [19].

O tungstato de zircônio,  $ZrW_2O_8$ , é um composto cúbico,

preparado pela primeira vez há cerca de 40 anos [20], que apresenta a notável propriedade de contrair isotropicamente quando aquecido [21]. O coeficiente de expansão térmica linear do  $ZrW_2O_8$ ,  $\alpha = -8,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [18], é comparável, em magnitude, ao de materiais como a alumina,  $Al_2O_3$  ( $\alpha = 4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , a  $20^\circ \text{C}$  [22]). Apesar de se tratar de um resultado conhecido há mais de trinta anos [21, 23], o interesse pela ETN do tungstato de zircônio ressurgiu recentemente, quando foi demonstrado que este comportamento anômalo estende-se sobre toda a faixa de metaestabilidade deste composto, de 0,3 K a 1050 K [24-26]. Apesar de não ser o único exemplo deste tipo de comportamento, a magnitude do efeito, a isotropia e a extensão da ETN sobre uma faixa de temperatura sem precedentes faz do tungstato de zircônio um excelente candidato para explorar a possível conexão entre a expansão térmica negativa e a amorfização induzida por altas pressões.

A estrutura cristalina do  $ZrW_2O_8$ , a pressão e temperatura ambiente (fase  $\alpha$ , grupo espacial de simetria  $P2_13$ ,  $Z=4$  [27]), tal como representada na Fig. 1, pode ser descrita como um arranjo tridimensional de octaedros de  $ZrO_6$  e tetraedros  $WO_4$ , que compartilham os vértices. Em cada tetraedro  $WO_4$ , um dos átomos de oxigênio não está ligado ao átomo de zircônio vizinho. Em outras palavras, um dos vértices do tetraedro  $WO_4$  não é compartilhado, o que dá a esta estrutura um elevado grau de flexibilidade. O tungstato de zircônio é estável termodinamicamente entre 1380 K e 1530 K [24-28].

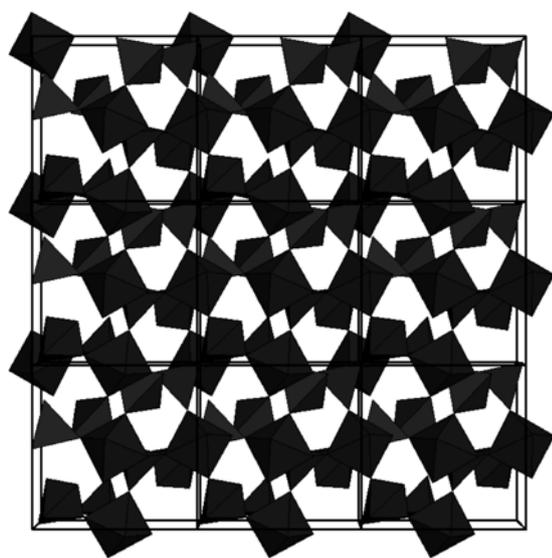


Figura 1: Representação da estrutura cristalina do tungstato de zircônio. Vista normal ao plano (100). Os octaedros de primeira coordenação em torno do Zr compartilham um vértice com os tetraedros de oxigênio em torno do W.

[Figure 1: Representation of the crystalline structure of zirconium tungstate. View normal to the (100) plane. The first coordination polyhedra around Zr share corners with the oxygen tetrahedra around W.]

No entanto, uma vez formado, ele apresenta uma razoável barreira de ativação do processo de decomposição, que só se inicia acima de 1050 K [24]. Este composto apresenta uma transição de fase estrutural, do tipo ordem-desordem, em 430 K, para uma fase cúbica, grupo espacial  $Pa-3$  (fase  $\beta$ ). Esta transição envolve o desordenamento dos átomos de oxigênio coordenados em torno do tungstênio e não afeta significativamente o coeficiente de expansão térmica negativa do  $ZrW_2O_8$  [24-26]. Quando submetido a pressões entre 0,2 GPa e 0,6 GPa, à temperatura ambiente, este composto transiciona irreversivelmente para uma fase ortorrômbica, grupo espacial  $P2_12_1$  (fase  $\gamma$ ), que também exibe expansão térmica negativa, só que reduzida em uma ordem de magnitude [29-31]. Uma nova fase (aparentemente trigonal) do  $ZrW_2O_8$ , mais densa que as fases cúbica e ortorrômbica, foi reportada a partir de estudos de cristalização de amostras de tungstato de zircônio preparadas por sol-gel [32].

A grande flexibilidade da estrutura do  $ZrW_2O_8$  parece ser a chave para a compreensão de sua expansão térmica negativa [33]. De fato, dada a relação entre o número de graus de liberdade e o número de vínculos entre os constituintes do  $ZrW_2O_8$ , pode-se mostrar que este composto admite certos modos vibracionais que podem se propagar pela estrutura sem distorção dos poliedros de primeira coordenação de tungstênio e zircônio. Como as distâncias entre os primeiros vizinhos se mantêm inalteradas, estes modos vibracionais apresentam baixa energia.

O modelo baseado nestes modos vibracionais de baixa energia, conhecidos como modos de unidades rígidas (MURs - ou RUMs, na literatura inglesa), tem sido aplicado com sucesso no estudo das propriedades e transições de fase de diversas estruturas cristalinas, incluindo polimorfos da sílica, zeolitas e aluminossilicatos, entre outros [34, 35]. No caso do tungstato de zircônio, o mecanismo proposto para explicar a expansão térmica negativa envolve MURs e QMURs (*quasi*-MURs, ou modos de baixa energia que se propagam com distorções mínimas dos poliedros de primeira coordenação).

O tungstato de zircônio apresenta uma miríade destes modos de baixa energia, com vetores de onda distribuídos sobre uma complicada superfície tridimensional no espaço recíproco [33, 36]. No entanto, estudos recentes sugerem que apenas alguns destes modos são efetivamente responsáveis pela ETN do  $ZrW_2O_8$ , incluindo dois modos transversais acústicos e fônons ópticos libracionais com energia inferior a 8 meV [37]. De fato, o coeficiente de expansão térmica do  $ZrW_2O_8$  é constante acima de 50 K [38], o que significa que, a esta temperatura, todos os modos que contribuem para a ETN já se encontram populados. Isto define um valor superior, de cerca de 10 meV, para a energia destes fônons. Esta observação é corroborada por resultados de espalhamento inelástico de nêutrons, que apontam para a existência de cinco modos mais relevantes para o fenômeno da ETN no tungstato de zircônio, com energias entre 1,5 meV e 8,5 meV, dois dos quais são modos acústicos [38].

Outra evidência do papel dominante dos modos de baixa energia para a ETN do  $ZrW_2O_8$  vem das medidas de calor específico em baixas temperaturas, que apontam, em particular, para um modo óptico de baixa dispersão, centrado em  $\sim 5$  meV, provavelmente associado, segundo os autores, ao movimento transversal dos vértices não-compartilhados dos tetraedros de tungstênio [39]. Basicamente as mesmas conclusões foram obtidas da análise da dependência com a temperatura do parâmetro de rede do tungstato de zircônio, através da análise de difração de nêutrons de alta resolução [40]. Estudos recentes apontam para modos mistos (libracionais e translacionais) como os principais responsáveis pela ETN do tungstato de zircônio [46].

Neste trabalho será descrito o método de síntese do  $ZrW_2O_8$  e serão revistos alguns resultados experimentais que atestam a amorfização do tungstato de zircônio em altas pressões. Em seguida, será descrito o modelo proposto para a amorfização do  $ZrW_2O_8$  em altas pressões e como este fenômeno está relacionado à ETN exibida por este composto.

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

A amostra em pó de  $ZrW_2O_8$  utilizada neste trabalho foi preparada de acordo com o procedimento descrito por Graham *et al.* [20] e Chang *et al.* [28]. O tungstato de zircônio foi preparado aquecendo uma mistura estequiométrica de  $ZrO_2$  e  $WO_3$  em um tubo selado de platina, com diâmetro interno de 2 mm, a 1473 K, por 48 h. O tubo selado se faz necessário em função da alta volatilidade do trióxido de tungstênio a esta temperatura. A amostra foi resfriada rapidamente por meio de têmpera em água, de modo a permitir que a fase cúbica do  $ZrW_2O_8$  fosse retida metaestavelmente, nas condições ambiente. A análise de Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra assim obtida revelou a presença de uma quantidade residual de  $ZrO_2$  da ordem de 1,7 % em massa (Fig. 2). O parâmetro de rede amostra assim produzida,  $a=9,1552$  Å, confere com os valores da literatura,  $a=9,154$  Å [20],  $a=9,159$  Å [28] e  $a=9,1575$  Å [25, 26]. Amostras comerciais de  $ZrW_2O_8$  são atualmente produzidas, em grande quantidade, pela empresa Wah Chang Co. (Albany - OR, USA).

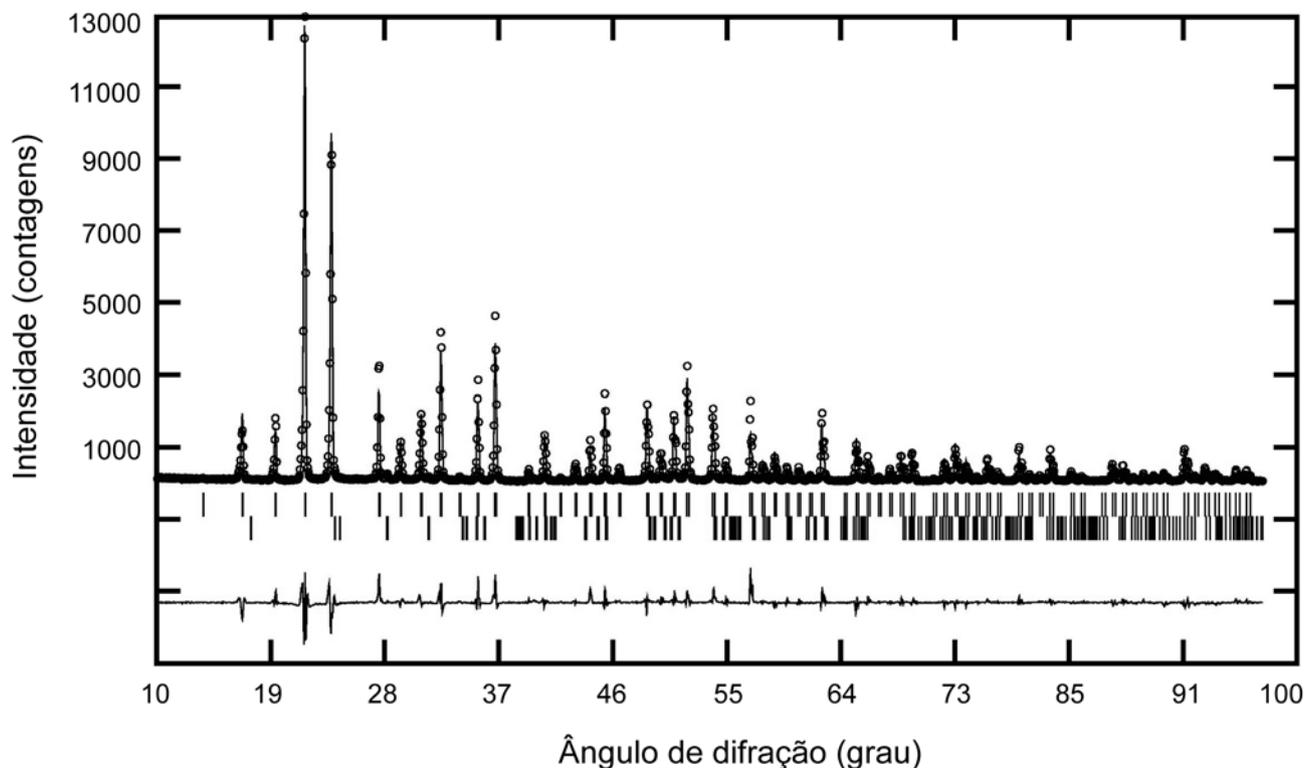
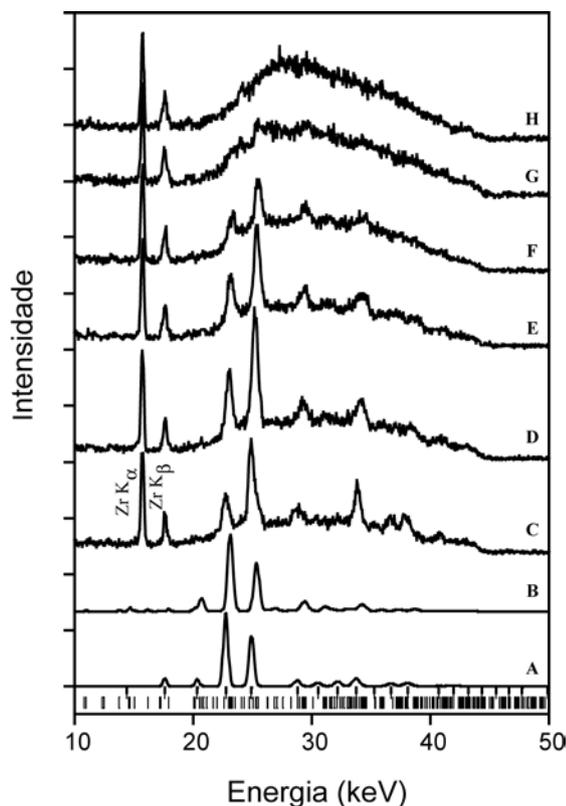


Figura 2: Resultado da análise de Rietveld da amostra de  $ZrW_2O_8$ . Pontos: dados experimentais; linha contínua: perfil refinado de acordo com o grupo espacial de simetria  $P2_13$ ; linha contínua, abaixo: diferença entre o difratograma experimental e o calculado; pequenas marcas verticais ao fundo: posições esperadas dos picos das fases  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  (acima) e  $ZrO_2$  (abaixo) [42].

[Figure 2: Result from the Rietveld analysis of  $ZrW_2O_8$ . Points: experimental data; continuous line: calculated diffraction pattern according to space group  $P2_13$ ; continuous line, below: difference between experimental and calculated patterns; vertical tick marks at the bottom: expected positions for the diffraction peaks of  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  (above) and  $ZrO_2$  (below) [42].]

## ESTUDOS EM ALTAS PRESSÕES

A amostra de  $ZrW_2O_8$  em pó foi submetida a altas pressões com auxílio da câmara de bigornas de diamante (DAC), e seu espectro de difração de raios X por dispersão em energia foi adquirido, em intervalos regulares de pressão, até um limite superior de cerca de 8 GPa. Os experimentos, conduzidos no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, do IF/UFRGS, foram feitos usando a própria amostra como meio transmissor de pressão. Outras medidas, realizadas



[Figura 3: Espectros de difração de raios X por dispersão em energia do  $ZrW_2O_8$  em altas pressões. Espectros simulados das fases cúbicas (A) e ortorrômbica (B) à pressão ambiente. Espectro experimental do tungstato de zircônio à pressão ambiente (C), 0,3 GPa (D), 1,0 GPa (E), 1,8 GPa (F), 2,4 GPa (G) e 3,5 GPa (H). Todos os espectros foram normalizados em relação à intensidade integrada do pico de fluorescência  $Zr K\alpha$  em 15,7 keV. Marcas verticais na parte inferior da figura: posições esperadas dos picos das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  do  $ZrW_2O_8$ , à pressão ambiente [41, 42].]

[Figure 3: Energy-dispersive X-ray diffraction spectra for  $ZrW_2O_8$  at high pressures. Simulated spectra for the cubic (A) and orthorhombic (B) phases at room pressure. Experimental spectra for zirconium tungstate at room pressure (C), 0.3 GPa (D), 1.0 GPa (E), 1.8 GPa (F), 2.4 GPa (G) and 3.5 GPa (H). All these spectra were normalized with respect to the integrated intensity of the  $Zr K\alpha$  fluorescence peak at 15.7 keV. Tick marks at the bottom of the figure represent the expected positions for the diffraction peaks of the  $\alpha$  and  $\gamma$  phases of  $ZrW_2O_8$ , at room pressure.]

com meio transmissor de pressão metanol-etanol-água (16:3:1) conduziram essencialmente aos mesmos resultados [42]. Um pequeno cristal de rubi foi usado como calibrante de pressão. A evolução com a pressão do padrão de difração da amostra de tungstato de zircônio está ilustrada na Fig. 3.

Exceto por uma pequena alteração da posição dos picos de difração, a transição cúbica  $\rightarrow$  ortorrômbica, acima de 0,2 GPa, não altera significativamente o padrão de difração do  $ZrW_2O_8$ , ao menos dentro dos limites de resolução impostos pela técnica de dispersão em energia. Isto fica ilustrado pelos espectros simulados da fase cúbica e ortorrômbica, na parte inferior da Fig. 3. O módulo volumétrico da fase  $\gamma$  ( $B_0=65$  GPa) é ligeiramente menor que o da fase cúbica,  $B_0=72$  GPa [30, 31], tal como seria de se esperar de uma transição na qual a nova estrutura apresenta um número maior de graus de liberdade [42].

Acima de 1,8 GPa, os picos de difração do tungstato de zircônio começam a se tornar progressivamente mais largos, até que a 3,5 GPa eles já não podem mais ser distinguidos do *background*, indicando que a amostra sofreu amorfização. Não há evidência de outra transição de fase até uma pressão de 8 GPa. A fase amorfa fica retida quando a pressão é aliviada e isto permitiu-nos estudá-la, *ex situ*, por meio de medidas de difração de raios X por dispersão angular. Isto foi de fundamental importância pois, em princípio, seria possível que a fase de alta pressão do  $ZrW_2O_8$  não fosse amorfa, mas sim uma fase de baixa simetria, com um grande número de picos de difração de pequena intensidade. Neste caso, a baixa resolução da técnica de dispersão em energia não permitiria distinguir entre os picos individuais e o resultado obtido seria muito semelhante ao espectro de uma fase propriamente amorfa.

De modo a confirmar a natureza amorfa da fase de alta pressão do tungstato de zircônio, uma quantidade maior da amostra foi processada a 7,5 GPa, em uma câmara toroidal. Para tanto, uma amostra de 12 mm<sup>3</sup> da fase  $\alpha$ - $ZrW_2O_8$  foi encapsulada em nitreto de boro hexagonal e montada no interior de uma gaxeta de pirofilite, de modo a permitir uma compressão *quasi*-isostática. Este conjunto foi submetido a altas pressões usando uma câmara toroidal, em uma prensa hidráulica [47]. A pressão no interior da cápsula de nitreto de boro foi calibrada, em função da tensão uniaxial aplicada, pelo registro de duas transições de fase do bismuto, em 2,5 GPa e 7,7 GPa. Estas transições se manifestam pela variação abrupta da resistividade elétrica do bismuto [43]. Após a compressão, a pastilha de  $ZrW_2O_8$  foi cuidadosamente cominuída em um almofariz de ágata, de modo a obter uma amostra em pó adequada para a obtenção de difratogramas de raios X.

Os padrões de difração de raios X, à pressão e temperatura ambiente, da fase cúbica e da fase de alta pressão do tungstato de zircônio foram obtidos em um difratômetro Siemens D500. Os difratogramas foram obtidos no intervalo angular de 10° a 100° ( $2\theta$  Cu  $K\alpha$ ), com um passo de 0,05° e tempo de aquisição de 1 s para a fase cúbica e 2 s para a fase de alta pressão. Os resultados destas medidas encontram-se representados na Fig. 4.

O difratograma na parte superior da Fig. 4 confirma a natureza amorfa da fase de alta pressão do  $ZrW_2O_8$ , e está em

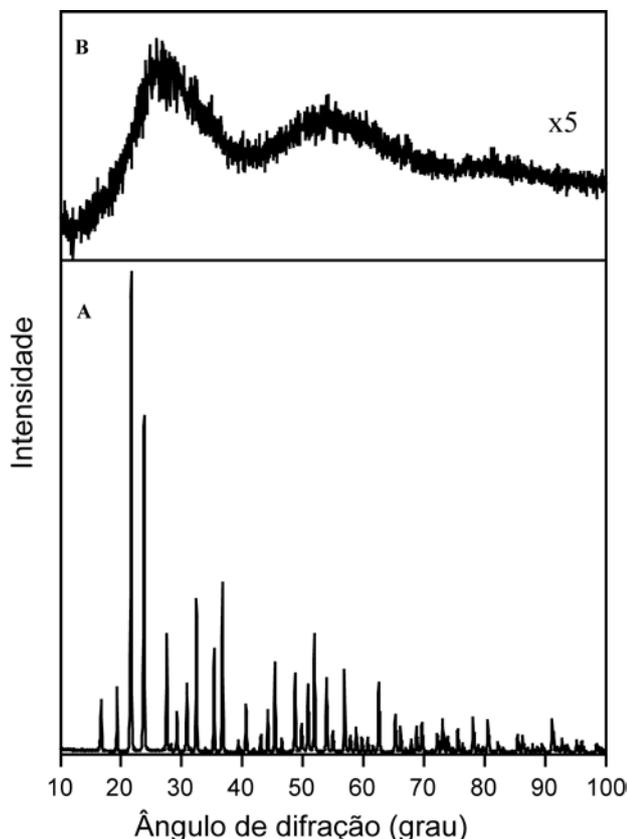


Figura 4: Difrátogramas de raios X à pressão e temperatura ambiente do tungstato de zircônio como preparado (A) e da fase amorfa (B), obtida após processamento da amostra a 7,5 GPa em uma câmara toroidal de grande volume. As contagens em (B) foram multiplicadas por um fator 5. Para comparação, o primeiro máximo em (B) corresponde ao intervalo de energia de 20 keV a 40 keV na Fig. 3, espectro (H) [41, 42].

[Figure 4: X-ray diffraction patterns at room conditions for zirconium tungstate as prepared (A) and for the amorphous phase (B), as obtained after pressing the sample to 7.5 GPa in a large volume toroidal high pressure chamber. Counts in (B) were multiplied by a factor of 5. For comparison, the first maximum in (B) corresponds to the energy range from 20 keV to 40 keV in Fig. 3, spectrum (H) [41, 42].]

perfeito acordo com os espectros de difração de raios X por dispersão em energia obtidos acima de 3,5 GPa, na DAC.

As transições de fase em altas pressões do tungstato de zircônio também foram estudadas por meio de espectroscopia Raman. Com esta técnica, a transição cúbica → ortorrômbica, a pressões moderadas, pôde ser claramente observada, bem como a transição para a fase amorfa.

A análise de grupo fator da fase cúbica (grupo espacial  $P2_13, T^4$ ) fornece a seguinte decomposição em representações irredutíveis do grupo pontual de simetria  $T$ , no limite de comprimento de onda longo,

$$\Gamma = 11A(R) + 11E(R) + 32T(R,IV) \quad (A)$$

onde A, E e T representam modos não-degenerados,

Tabela I - Número de onda e intensidade relativa<sup>a</sup> dos modos Raman ativos das fases  $\alpha$  and  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> nas condições ambiente.

[Table I - Wavenumber and relative intensity<sup>a</sup> of the Raman-active modes for  $\alpha$  and  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> at room conditions. <sup>a</sup>s=strong, m=medium, w=weak, v=very, br=broad; <sup>b</sup>Probable contamination from non-transformed cubic phase.]

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	
$\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	$\gamma$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
236 vw	263 w
308 vw	318 w
334 m	334 <sup>b</sup> m,br
384 m	376 w,br
	392 w
	413 w
	430 w
	653 w
735 m	722 m
	746 m
790 s	774 m
	795 m
	816 w
	841 m
860 w	867 m
887 w	
902 m	902 <sup>b</sup> w
	919 vw
930 m	931 <sup>b</sup> w
969 w	974 m
	982 w
1019 w	1018 m
1029 m	1033 m

<sup>a</sup>Das siglas em inglês para s=forte, m=médio, w=fraco, v=muito, br=largo. <sup>b</sup>Provável contaminação da fase cúbica não transformada

duplamente e triplamente degenerados, respectivamente. Por sua vez, R e IV representam modos que são Raman e infravermelho ativos, respectivamente. Portanto, na fase  $\alpha$  do tungstato de zircônio são esperados 54 modos Raman ativos e 32 modos infravermelho ativos. A análise de simetria do grupo fator, no entanto, não fornece qualquer informação quanto ao número de onda e intensidade destes modos vibracionais. No espectro Raman à pressão ambiente das fases  $\alpha$  e  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Fig. 5), foram identificados um total de 13 e 22 modos Raman ativos, respectivamente, com número de onda acima de 200 cm<sup>-1</sup>. As posições e intensidades relativas destes picos Raman encontram-se na Tabela I. Os valores obtidos para a fase cúbica estão em excelente acordo com os resultados reportados [25, 26]. Os valores relativos à fase ortorrômbica foram publicados originalmente na Ref. [41].

Como se observa na Fig. 6, acima de 0,2 GPa, o limiar

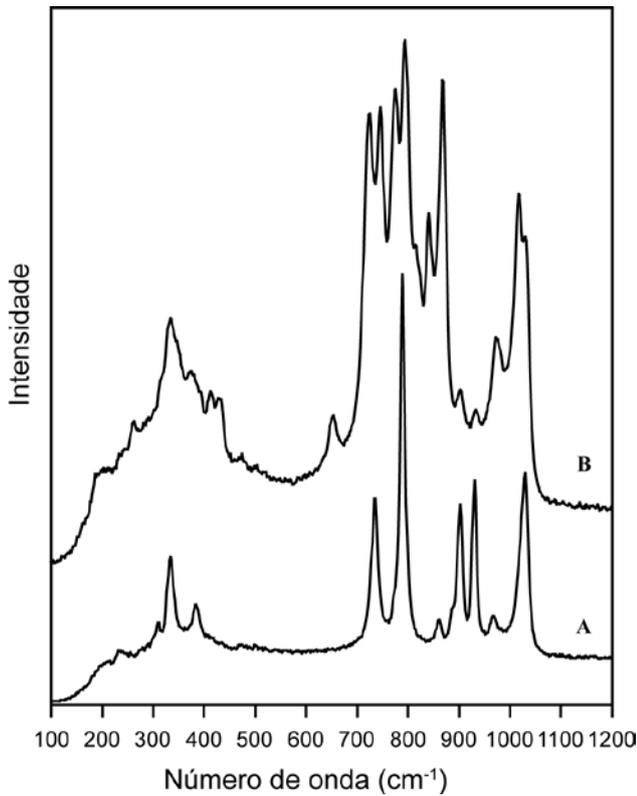


Figura 5: Espectros Raman das fases  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (A) e  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, recuperada após têmpera de 1,0 GPa (B). Observe, em particular, o desdobramento dos picos em torno de 750 cm<sup>-1</sup>, na fase ortorrômbica [42].

[Figure 5: Raman spectra of  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (A) and  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, as recovered after quenching from 1.0 GPa (B). Observe, in particular, the splitting of the peaks around 750 cm<sup>-1</sup> in the orthorhombic phase [42].]

da transi o  $\alpha \rightarrow \gamma$    revelado por vários desdobramento dos picos Raman, por exemplo, em 735 e 790 cm<sup>-1</sup>. Este desdobramento   esperado, devido   diminui o da simetria local. De fato, na transi o  $\alpha \rightarrow \gamma$  a simetria do grupo pontual   reduzida de T para D<sub>2</sub>. Na fase  $\alpha$ , os cátions Zr e W ocupam o sítio 4a (x,x,x), de simetria C<sub>3</sub>, enquanto que na fase  $\gamma$  estes íons ocupam o sítio 4a (x,y,z), de simetria C<sub>1</sub>. A decomposi o em representa es irredutíveis do grupo T, para o sítio 4a (x,x,x), da fase  $\alpha$ ,   dada por

$$\Gamma_{4a}(T) = A + E + 3T \quad (B)$$

Por sua vez, a decomposi o em representa es irredutíveis do grupo D<sub>2</sub>, para o sítio 4a,   dada por

$$\Gamma_{4a}(D_2) = 3A(R) + 3B_1(R,IV) + 3B_2(R,IV) + 3B_3(R,IV) \quad (C)$$

onde B representa um modo não-degenerado.

Na transi o de fase do grupo pontual de simetria T para D<sub>2</sub>, pode-se estabelecer uma tabela de correla o para as

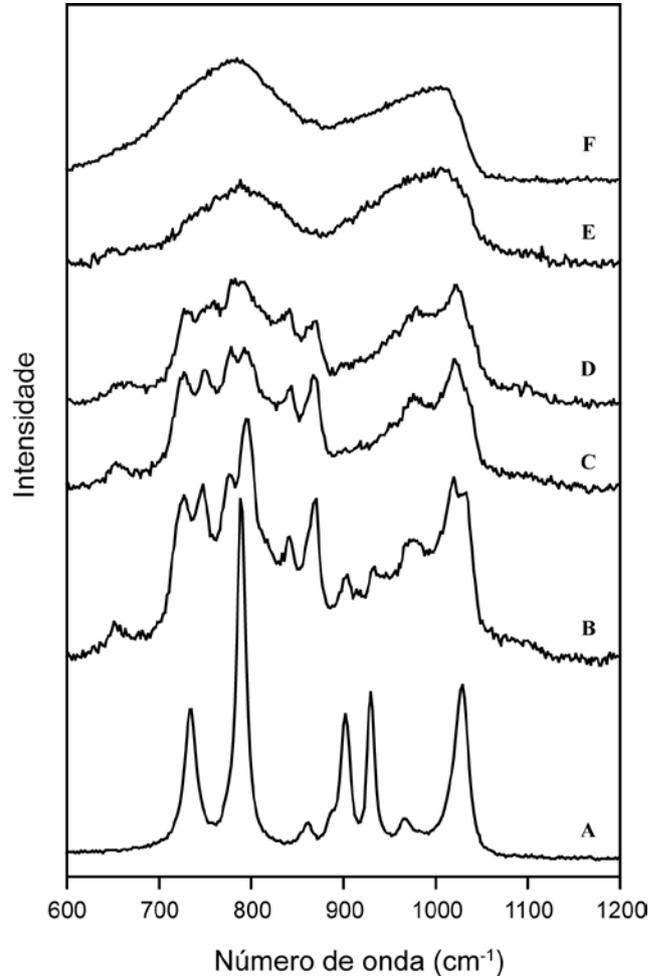


Figura 6: Varia o com a pressão do espectro Raman do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Amostra como preparada (A) e espectros adquiridos na DAC a 0,22 GPa (B), 0,75 GPa (C), 1,6 GPa (D) e 3,2 GPa (E). Espectro obtido após relaxamento da pressão (F) [41, 42].

[Figure 6: Pressure dependence of the Raman spectrum of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Sample as prepared (A) and spectra measured in a DAC at 0.22 GPa (B), 0.75 GPa (C), 1.6 GPa (D) and 3.2 GPa (E). Spectrum measured after pressure release (F) [41, 42].]

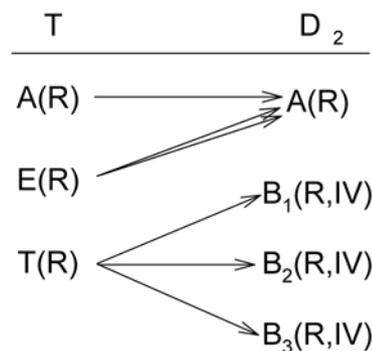


Figura 7: Tabela de correla o dos grupos pontuais de simetria T e D<sub>2</sub> [44].

[Figure 7: Correlation table for the point groups T and D<sub>2</sub> [44].]

representações irreduzíveis associadas aos sítios ocupados pelos cátions em ambas estruturas, tal como na Fig. 7. Na transição  $\alpha \rightarrow \gamma$  há, portanto, um completo levantamento da degenerescência dos modos internos dos poliedros  $\text{WO}_4$  e  $\text{ZrO}_6$ .

Por analogia com outros tungstatos, segundo Evans [25, 26], os picos Raman do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  em torno de  $750 \text{ cm}^{-1}$  estão associados a modos internos dos tetraedros  $\text{WO}_4$  e, conseqüentemente, seu desdobramento seria uma decorrência da diminuição da simetria do sítio ocupado pelo tungstênio. O desdobramento dos picos Raman ativos associados aos modos internos dos octaedros  $\text{ZrO}_6$  não é tão visível. Ainda assim, há evidências deste desdobramento na região em torno de  $350 \text{ cm}^{-1}$ , nos espectros representados na Fig. 5.

À medida que a pressão aumenta, o espectro Raman do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  torna-se progressivamente difuso e, acima de 3 GPa, os picos da fase  $\gamma$  colapsam em dois picos extremamente largos, centrados em torno de  $800$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , tal como se pode ver na Fig. 6. Portanto, as medidas de espectroscopia Raman em altas pressões confirmam os resultados obtidos por difração de raios X e demonstram inequivocamente que o composto  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  sofre amorfização em altas pressões. O

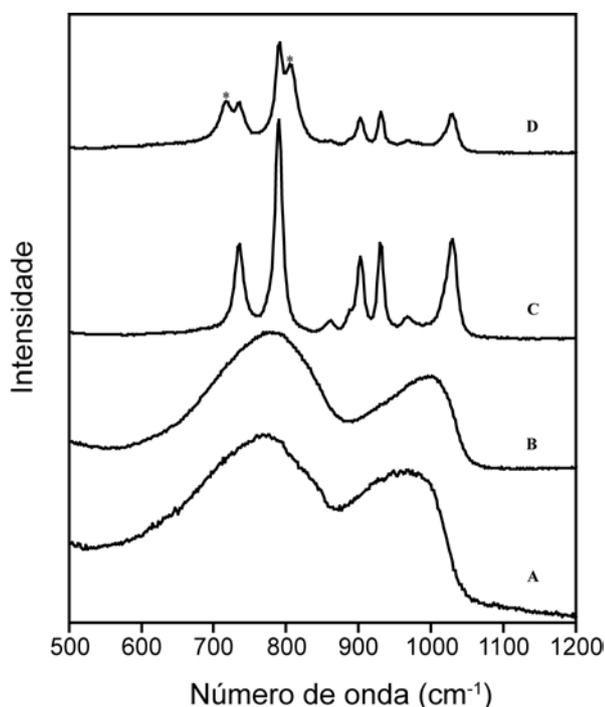


Figura 8: Efeito do tratamento térmico por uma hora, ao ar, sobre o espectro Raman das amostras de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  processadas em alta pressão. Amostra como processada (A), aquecida a 873 K (B), 923 K (C) e a 973 K (D). Os asteriscos marcam os picos da fase monoclinica do trióxido de tungstênio formado pela decomposição térmica do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  [42].

[Figure 8: Effect of an 1 h heat treatment, in air, over the Raman spectrum of the samples of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  submitted to high pressure. Sample as processed (A), and after heated to 873 K (B), 923 K (C) and 973 K (D). The asterisks signal the peaks from the monoclinic phase of  $\text{WO}_3$  due to thermal decomposition of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  [42].]

espectro no topo da Fig. 6 também confirma que a fase amorfa é retida metaestavelmente quando a pressão é relaxada.

De modo a estudar o processo de recristalização da fase amorfa do tungstato de zircônio, a amostra processada na DAC foi submetida a sucessivos tratamentos térmicos, a pressão ambiente, por períodos de 1 h, numa seqüência crescente de temperatura. Alguns espectros Raman da amostra assim processada encontram-se representados na Fig. 8. A amostra permanece amorfa mesmo quando aquecida até 873 K. O aumento da temperatura de processamento até 923 K promove a recristalização da fase cúbica original. Dada a temperatura elevada de recristalização, somos levados a crer que a barreira cinética deste processo deva ser quase tão elevada quanto a energia de ativação do processo de decomposição térmica do tungstato de zircônio. Realmente, quando aquecida a 973 K (apenas 50 K acima da temperatura na qual se inicia o processo de recristalização), a amostra recristaliza e, simultaneamente, decompõe-se em  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{WO}_3$ , tal como revelado pelos picos Raman do trióxido de tungstênio no espectro no topo da Fig. 8.

Em resumo, os resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman demonstram que o tungstato de zircônio amorfiza progressivamente em altas pressões, num processo que se inicia em torno de 1,5 GPa e estende-se até cerca de 3 GPa. É digno de nota que a pressão isostática na qual se dá a amorfização do  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  é, segundo a literatura, uma das menores jamais observada [45]. Surpreendentemente, em nossos estudos observamos que, quando submetida a tensões cizalhantes, amostras de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  amorfizam em pressões ainda menores. Prova disto é que o simples processo de cominuição da amostra de tungstato de zircônio, em almofariz de ágata, promove a transição cristalino  $\rightarrow$  amorfo [41, 42].

A análise dos nossos resultados, aliada à presença de QMURs no  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  com energias inferiores a 10 meV, e ao pequeno módulo volumétrico das fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , sugere que o mecanismo de compressão do tungstato de zircônio, até cerca de 1,5 GPa, envolve principalmente movimentos de rotação relativos dos poliedros de primeira coordenação, com pequenas distorções destes últimos e, principalmente, sem quebra de ligação química. Esta hipótese é confirmada pelo fato de que nem os dados de difração de raios X, nem os espectros Raman, fornecem qualquer evidência de uma alteração maior dos poliedros de primeira coordenação, até cerca de 1,5 GPa. Neste estágio da compressão, alguns dos autovetores dos QMURs (incluindo os modos mistos identificados na Ref. [46]) poderiam prover uma rota de baixa energia para a redução de volume da estrutura. Enquanto executam estes modos transversais, as unidades poliédricas cruzam periodicamente um ponto transiente de mínima deformação angular e maior volume molar. Em conseqüência disto, a barreira energética que os poliedros de primeira coordenação devem cruzar entre duas orientações extremas aumenta com a pressão. De acordo com o nosso modelo, o aumento da pressão acima de um certo limiar resulta

no “congelamento” dos poliedros de primeira coordenação em uma orientação particular. Dada a grande flexibilidade da estrutura do tungstato de zircônio, um grande número de estados vibracionais de baixa energia se encontram populados à temperatura ambiente, de modo que, quando submetido à pressão, o “congelamento” das unidades de  $ZrO_6$  e  $WO_4$  leva a um estado orientacionalmente desordenado.

Neste estado desordenado, acima de 1,5 GPa, a redução de volume com a pressão ocorre com uma maior deformação dos poliedros de primeira coordenação. Este processo de compressão acaba levando ao colapso do *framework* em uma fase amorfa de alta pressão, provavelmente com mudança do número de coordenação, como sugere a dificuldade em recrystalizar a fase cúbica em alta temperatura.

Neste cenário, a expansão térmica negativa e o colapso da estrutura cristalina em altas pressões estão ambos relacionados à flexibilidade intrínseca da estrutura do tungstato de zircônio, que se manifesta na presença de modos vibracionais de baixa energia. A observação da amorfização desta estrutura de coordenação mista realiza experimentalmente os resultados obtidos em simulações computacionais de redes tetraédricas, e sugere a possibilidade de uma relação mais ampla entre expansão térmica negativa e amorfização induzida por altas pressões, em compostos de estrutura aberta [41, 42, 48].

Para finalizar, apesar de recente, a retomada do interesse da comunidade científica pelo tungstato de zircônio tem levado a diferentes propostas de utilização deste composto em diversas aplicações [15-18]. Dentre as diferentes propostas destacam-se os compósitos com coeficiente de expansão térmica reduzida, como Cu/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [17, 49], ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>/poliimida [50] e ZrO<sub>2</sub>/ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [52]. Novas aplicações deverão surgir à medida em que avança nosso conhecimento acerca dos mecanismos responsáveis pelas propriedades físicas exibidas por este interessante material cerâmico.

## CONCLUSÕES

Neste artigo foram revistos alguns estudos conduzidos com o tungstato de zircônio, com o objetivo de explorar a existência de uma conexão entre os fenômenos de expansão térmica negativa (ETN) e a amorfização em altas pressões. Experimentos de difração de raios X por dispersão em energia e espectroscopia Raman do tungstato de zircônio, na DAC, confirmaram a transição cúbica→ortorrômbica, entre 0,2 GPa e 0,6 GPa, já observada [29]. Em nossos estudos, o tungstato de zircônio foi submetido a pressões mais elevadas, o que resultou na observação de uma progressiva e irreversível amorfização [41, 42, 48]. Este processo de amorfização foi observado em condições razoavelmente hidrostáticas. Sob cisalhamento, observamos que o tungstato de zircônio amorfiza mesmo quando cominuído em almofariz de água.

A fase amorfa do ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> pôde ser retida metaestavelmente, após alívio da pressão. Isto permitiu

a síntese da fase amorfa, em maiores quantidades, pelo processamento em altas pressões do tungstato de zircônio, em câmaras de grande volume. Com a amostra assim preparada, foi possível confirmar o caráter amorfo desta fase de alta pressão do tungstato de zircônio, por difratometria de raios X convencional. O processo de recrystalização da fase amorfa, por sucessivos tratamentos térmicos, a temperaturas crescentes, demonstrou que a transição reversa, para a fase cristalina, se dá em temperaturas relativamente elevadas, de cerca de 923 K, muito próximo, portanto, da temperatura em que a fase amorfa se decompõe nos óxidos de partida, ZrO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub> (em torno de 973 K). Disto pode-se depreender que a barreira energética de recrystalização é quase tão elevada quanto a de decomposição, o que sugere que a amorfização do tungstato de zircônio deve ser acompanhada de mudança no número de coordenação dos cátions. O mecanismo por nós proposto para a transição cristalino→amorfo envolve os modos de baixa energia responsáveis pela ETN deste composto e relaciona ambos fenômenos (ETN e a amorfização em altas pressões) em um mesmo quadro conceitual [41, 42, 47].

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo PRONEX/CNPq e FAPERGS. Os autores agradecem Jim Walker, da Wah Chang Co. (Albany - OR, USA), pela amostra comercial de ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

## REFERÊNCIAS

- [1] Y. G. Gogotsi, A. Kailer, K. G. Nickel, *Nature* **401**, 6754 (1999) 663.
- [2] Y. Gogotsi, T. Miletich, M. Gardner, M. Rosenberg, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 12 (1999) 4612.
- [3] Y. G. Gogotsi, A. Kailer, K. G. Nickel, *Mater. Res. Innovat.* **1**, 1 (1997) 3.
- [4] M. B. Kruger, R. Jeanloz, *Science* **249**, 4969 (1990) 647.
- [5] J. S. Tse, *Nature* **369**, 6483 (1994) 724.
- [6] C. Meade, R. J. Hemley, H. K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 9 (1992) 1387.
- [7] G. C. Serghiou, R. Winters, W. S. Hammack, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 22 (1992) 3311.
- [8] J. H. Nguyen, M. B. Kruger, R. Jeanloz, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 10 (1997) 1936.
- [9] P. Gillet, J. Badro, B. Varrel, P. F. McMillan, *Phys. Rev. B* **51**, 17 (1995) 11269.
- [10] J. S. Tse, D. D. Klug, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2 (1993) 174.
- [11] J. S. Tse, *J. Chem. Phys.* **96**, 7 (1992) 5482.
- [12] F. Sciortino, *Phys. Rev. E* **52**, 6 (1995) 6484.
- [13] A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, *Phys. Rev. B* **54**, 17 (1996) 12036.
- [14] R. J. Speedy, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 50 (1996) 10907.
- [15] A. W. Sleight, *Endeavour* **19**, 2 (1995) 64.

- [16] C. N. Chu, N. Saka, N. P. Suh, *Mater. Sci. Eng.* **95** (1987) 303.
- [17] H. Holzer, D. C. Dunand, *J. Mater. Res.* **14**, 3 (1999) 780.
- [18] A. W. Sleight, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **28** (1998) 29.
- [19] M. Van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov, B. Johansson, *Nature* **400**, 6739 (1999) 46.
- [20] J. Graham, A. D. Wadsley, J. H. Weymouth, L. S. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 11 (1959) 570.
- [21] C. Martinek, F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 4 (1968) 227.
- [22] R. Munro, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 8 (1997) 1919.
- [23] R. Roy, D. Agrawal, *Nature* **388**, 6641 (1997) 433.
- [24] T. A. Mary, J. S. O. Evans, T. Vogt, A. W. Sleight, *Science* **272**, 5258 (1996) 90.
- [25] J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian, A. W. Sleight, *Chem. Mater.* **8**, 12 (1996) 2809.
- [26] J. S. O. Evans, W. I. F. David, A. W. Sleight, *Acta Cryst. B* **55**, 3 (1999) 333.
- [27] M. Auray, M. Querton, M. Leblanc, *Acta Cryst. C* **51**, 11 (1995) 2210.
- [28] L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, B. Phillips, *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 4 (1967) 211.
- [29] J. S. O. Evans, Z. Hu, J. D. Jorgensen, D. N. Angyriou, S. Short, A. W. Sleight, *Science* **275**, 5296 (1997) 61.
- [30] J. D. Jorgensen, Z. Hu, S. Teslic, D. N. Angyriou, S. Short, J. S. O. Evans, A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* **59**, 1 (1999) 215.
- [31] J. S. O. Evans, J. D. Jorgensen, S. Short, W. I. F. David, R. M. Ibberson, A. W. Sleight, *Phys. Rev. B* **60**, 21 (1999) 14643.
- [32] A. P. Wilkinson, C. Lind, S. A. Pattanaik, *Chem. Mater.* **11**, 1 (1999) 101.
- [33] A. K. A. Pryde, K. D. Hammonds, M. T. Dove, V. Heine, J. D. Gale, M. C. Warren, *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 50 (1996) 10973.
- [34] M. T. Dove, *Am. Mineral.* **82**, 3/4 (1997) 213.
- [35] F. S. Tautz, V. Heine, M. T. Dove, X. J. Chen, *Phys. Chem. Minerals* **18**, 5 (1991) 326.
- [36] A. K. A. Pryde, K. D. Hammonds, M. T. Dove, V. Heine, J. D. Gale, M. C. Warren, *Phase Trans.* **61** 1-4 (1997) 141.
- [37] R. Mittal, S. L. Chaplot, *Phys. Rev. B* **60**, 10 (1999) 7234.
- [38] G. Ernst, C. Broholm, G. R. Kowach, A. P. Ramirez, *Nature* **396**, 6707 (1998) 147.
- [39] A. P. Ramirez, G. R. Kowach, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 22 (1998) 4903.
- [40] W. I. F. David, J. S. O. Evans, A. W. Sleight, *Europhys. Lett.* **46**, 5 (1998) 661.
- [41] C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, *Science* **280**, 5365 (1998) 886.
- [42] C. A. Perottoni, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS-IF), Porto Alegre, RS, Brasil (2000).
- [43] W. F. Sherman, A. A. Stadtmuller, *Experimental Techniques in High Pressure Research*, London, John Wiley (1987).
- [44] H. Poulet, J. P. Mathieu, *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*, New York, Gordon and Breach (1976).
- [45] J. S. Schilling, *Hyperfine Interactions* **128**, 1-3 (2000) 3.
- [46] J. N. Hancock, T. Chandra, Z. Schlesinger, G. R. Kowach, A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 225501.
- [47] S. R. S. Soares, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS-PGCIMAT), Porto Alegre, RS, Brasil (2004).
- [48] A. S. Pereira, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, *J. Raman Spectrosc.* **34** (2003) 578.
- [49] D. K. Balch, D. C. Dunand, *Metall. Mater. Trans. A* **35**, 3(2004) 1159-1165.
- [50] L. M. Sullivan, C. M. Lukehart, *Chem. Mater.* **17** (2005) 2136-2141.
- [51] E. Niwa, S. Wakamiko, T. Ichikawa, S. Wang, T. Hashimoto, K. Takahashi, Y. Morito, *J. Ceram. Soc. Jap.* **112**, 5 (2004) 271-275.  
(*Rec. 19/04/2005, Ac. 26/05/2005*)