



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ANTONIO WERBESON MIRANDA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, VIBRACIONAL E TÉRMICA DE  
MICROBASTÕES DE  $\text{AgVO}_3$**

São Luís-MA

2023

ANTONIO WERBESON MIRANDA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, VIBRACIONAL E TÉRMICA DE  
MICROBASTÕES DE  $\text{AgVO}_3$**

Defesa de dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura

Coorientador: Prof. Dr. Alan Silva de Menezes

São Luís-MA

2023

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

Miranda, Antonio Werbeson.

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, VIBRACIONAL E TÉRMICA DE  
MICROBASTÕES DE  $\text{AgVO}_3$  / Antonio Werbeson Miranda. - 2023.  
94 f.

Coorientador(a): Alan Silva de Menezes.

Orientador(a): João Victor Barbosa Moura.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em  
Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís,  
2023.

1. Difração de Raios X. 2. Espectroscopia Raman. 3.  
Expansão Térmica Negativa. 4. Transição de Fase. 5.  
Vanadato de Prata. I. Barbosa Moura, João Victor. II.  
Silva de Menezes, Alan. III. Título.

ANTONIO WERBESON MIRANDA

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, VIBRACIONAL E TÉRMICA DE  
MICROBASTÕES DE  $\text{AgVO}_3$**

Defesa de dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Física.

Aprovado em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

**Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura**  
Universidade Federal do Maranhão  
Orientador

---

**Prof. Dr. Alan Silva de Menezes**  
Universidade Federal do Maranhão  
Coorientador

---

**Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos**  
Universidade Federal do Maranhão  
Membro Interno

---

**Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima**  
Universidade Federal do Piauí  
Membro Externo

São Luís-MA

2023

## **DEDICATÓRIA**

A minha avó Antonia e meu avô Evaristo (*in memoriam*)

## AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a minha família por todo o apoio emocional e financeiro durante todos esses anos, em especial minha avó Antônia e meu falecido avó Evaristo. Aos meus tios Luis e Lucilene por seus cuidados durante toda a vida.

Ao meu Orientador Prof. Dr. João Victor Barbosa Moura, pela paciência, disponibilidade de ouvir e sanar minhas inúmeras dúvidas e por me mostrar o quanto a pesquisa na ciência é desafiadora e instigante.

Ao meu Coorientador Prof. Dr. Alan Silva de Menezes pelo grande auxílio nesse trabalho.

Ao Prof. Dr. Cleânio da Luz Lima que me motivou a começar um mestrado.

Ao Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos pelo auxílio nas medidas Raman.

Aos amigos que me acompanharam e auxiliaram durante a minha trajetória no mestrado.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)  
- Código de Financiamento 001.

A todos que me ajudaram direta ou indiretamente.

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo das propriedades estruturais e de fônons dos vanadatos de prata nas estruturas  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>. As amostras foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os cristais de  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> apresentam morfologia de bastões com diâmetro nanométrico e tamanho micrométrico. Análises de DRX juntamente com o refinamento Rietveld confirmaram que a amostra de  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> cristalizou na estrutura monoclinica de grupo espacial  $C2/c$ ,  $Z = 8$ , com os parâmetros de rede  $a = 10,4499(8)$  Å,  $b = 9,9256(5)$  Å,  $c = 5,5260(4)$  Å,  $\beta = 99,647(8)^\circ$ ,  $V = 565,07(7)$  Å<sup>3</sup>, enquanto que a amostra de  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> foi obtida na estrutura monoclinica de grupo espacial  $C/m$ ,  $Z = 8$ , com os parâmetros de rede  $a = 18,1177(3)$  Å,  $b = 3,58232(8)$  Å,  $c = 8,0389(2)$  Å,  $\beta = 104,437(1)^\circ$ ,  $V = 505,27(2)$  Å<sup>3</sup>. Experimentos de DRX em baixas temperaturas (298 – 12 K) demonstraram estabilidade térmica das fases  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> e expansão térmica negativa uniaxial na direção  $b$  dos microcristais de  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>. Experimentos de Espectroscopia Raman e DRX em altas temperaturas (298 – 673 K) demonstram que os microbastões de  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> apresentam duas transições de fases induzidas por temperatura em 413 e 513 K durante o aquecimento ( $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta'$ ), e uma transição em 433 K para a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> durante o retorno à temperatura ambiente ( $\beta' \rightarrow \beta$ ). Os microbastões de  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> apresentam uma transição estrutural da fase monoclinica para uma fase triclinica em 473 K ( $\beta \rightarrow \beta'$ ). As modificações estruturais induzidas por temperatura nas fases  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, bem como a expansão térmica negativa uniaxial da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> ainda não são demonstradas na literatura.

**Palavras-chave:** Vanadato de Prata; Difração de Raios X; Espectroscopia Raman; Transição de Fase; Expansão Térmica Negativa.

## ABSTRACT

In this work we present a study of the structural and phonon properties of silver vanadates in the  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> and  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> structures. The samples were synthesized by the coprecipitation method and characterized by X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). The  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> and  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> crystals have rod morphology with micrometric diameter. XRD analyzes together with Rietveld refinement confirmed that the  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> sample crystallized in the monoclinic structure of space group C2/c, Z = 8, with the lattice parameters  $a = 10.4499(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,9256(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.5260(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.647(8)^\circ$ ,  $V = 565.07(7) \text{ \AA}^3$ , while the  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> sample was obtained in the monoclinic structure of space group C1/m1, Z = 8, with the lattice parameters  $a = 18.1177(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.58232(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.0389(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104.437(1)^\circ$ ,  $V = 505.27(2) \text{ \AA}^3$ . XRD experiments at low temperatures (298 – 12 K) demonstrated thermal stability of the  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> and  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> phases and uniaxial negative thermal expansion in the b direction of the  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> microcrystals. Raman Spectroscopy and XRD experiments at high temperatures (298 – 673 K) demonstrate that  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> microrods exhibit two temperature-induced phase transitions at 413 and 513 K during heating ( $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta'$ ), and a transition at 433 K to the  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> phase during return to room temperature ( $\beta' \rightarrow \beta$ ). The  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> microrods show a structural transition from the monoclinic phase to a triclinic phase at 473 K ( $\beta \rightarrow \beta'$ ). The temperature-induced structural modifications in the  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> and  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> phases, as well as the uniaxial negative thermal expansion in the  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> phase are not yet demonstrated in the literature.

**KEY-WORD S:** Silver Vanadate; X-ray diffraction; Raman spectroscopy; Phase Transition; Negative Thermal Expansion.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Células unitárias das fases $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> e $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> .....	16
Figura 1.2: TG e DTG para nanofios de $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> aquecidos a 748 K em atmosfera de N <sub>2</sub> ... ..	17
Figura 1.3: Curva de DSC do cristal $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> no intervalo de temperatura ambiente até a 1373 K.....	18
Figura 1.4: Parâmetros de rede da amostra $\alpha$ -Cu <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> no intervalo de 300 a 673 K. ....	19
Figura 2.1: Efeito de difração de Bragg.....	22
Figura 2.2: Espectros Stokes e Anti-Stokes de $\beta$ -enxofre medido em temperatura de 303K. .	27
Figura 2.3: Diagrama dos efeitos de espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.....	28
Figura 2.4: Comparação esquemática entre o microscópio ótico e o MEV.....	29
Figura 2.5: Volume de interação e sinais emitidos da amostra. ....	30
Figura 3.1: Esquema de processo de síntese dos cristais $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> e $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> .....	32
Figura 3.2: Microscópio eletrônico de varredura utilizado nas análises morfológicas dos cristais $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> e $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> .....	33
Figura: 3.3: Espectrômetro Raman Horiba/Jobin-Yvon modelo T64000, utilizado na análise vibracional das amostras. ....	34
Figura 3.4: Difratorômetro de Raios X utilizado para caracterização estrutural das amostras. ..	35
Figura 4.1: Difratomogramas observados e calculados dos cristais (a) $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> e (b) $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> . .....	36
Figura 4.2: (a) Imagem em Microscopia Eletrônica de Varredura, em alta magnificação da amostra $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> . (b) Histograma dos diâmetros dos microbastões $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> . (c) Histograma dos comprimentos dos microbastões $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> .....	38
Figura 4.3: (a) Imagem em Microscopia Eletrônica de Varredura, em alta magnificação da amostra $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> . (b) Histograma dos diâmetros dos microbastões $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> . (c) Histograma dos comprimentos dos microbastões $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> .....	39
Figura 4.4: Espectro Raman da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> , fitado utilizando a função Gaussiana+Lorentziana.....	40
Figura 4.5: Espectro Raman da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> , fitado utilizando a função Gaussiana+Lorentziana. ....	43
Figura 4.6: (a) Difratorograma da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> durante o resfriamento, nas faixas de 300 a 12 K, no intervalo de 24° a 40°. (b) Difratorograma da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> durante o aquecimento, nas faixas de 12 K a 300 K, no intervalo de 24° a 40°. ....	46

Figura 4.7: Parâmetros $a$ , $b$ , $c$ , $\beta$ e Volume obtidos pelo refinamento Rietveld durante o resfriamento (bolas azuis) e durante o aquecimento (bolas vermelhas) da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> no intervalo de baixas temperaturas (12 – 300 K).....	47
Figura 4.8: (a) Coeficientes de expansão térmica da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> nos eixos $a$ , $b$ , $c$ e Volume ( $V$ ) durante o resfriamento no intervalo de baixas temperaturas (12 – 300 K). (b) Coeficientes de expansão térmica da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> eixos $a$ , $b$ , $c$ e Volume ( $V$ ) durante o aquecimento no intervalo de baixas temperaturas (300 – 12 K).....	49
Figura 4.9: (a) Difratoograma da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o resfriamento, nas faixas de 300 a 12 K, no intervalo de 20° a 42°. (b) Difratoograma da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o aquecimento, nas faixas de 12 K a 300 K, no intervalo de 20° a 42°. ....	50
Figura 4.10: Parâmetros $a$ , $b$ , $c$ , $\beta$ e Volume obtidos pelo refinamento Pawley durante o resfriamento (bolas azuis) e durante o aquecimento (bolas vermelhas) da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> no intervalo de baixas temperaturas (12 – 298 K).....	51
Figura 4.11: (a) Variações das dimensões da célula unitária ( $a$ , $b$ , $c$ e Volume) da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o resfriamento. (b) Variações das dimensões da célula unitária ( $a$ , $b$ , $c$ e Volume) da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o aquecimento. ....	53
Figura 4.12: (a) Difratoograma da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K. (b) Difratoograma da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> durante o resfriamento, no intervalo de 673 a 298 K. ....	54
Figura 4.13: Refinamento Pawley do difratograma em 473 K da fase $\beta'$ -AgVO <sub>3</sub> .....	56
Figura 4.14: Parâmetros $a$ , $b$ , $c$ , $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e Volume obtidos pelo refinamento Pawley durante o aquecimento (bolas vermelho) e durante o resfriamento (bolas azuis) da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> no intervalo de altas temperaturas (298 – 673 K).....	57
Figura 4.15: (a) Coeficientes de expansão térmica da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> nos eixos $a$ , $b$ , $c$ e Volume ( $V$ ), durante o aquecimento, no intervalo de altas temperaturas (298 – 453 K). (b) Coeficientes de expansão térmica da fase $\beta'$ -AgVO <sub>3</sub> nos eixos $a$ , $b$ , $c$ e Volume ( $V$ ), durante o aquecimento, no intervalo de altas temperaturas (473 – 673 K).....	58
Figura 4.16: (a) Coeficientes de expansão térmica da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> nos eixos $a$ , $b$ , $c$ e Volume ( $V$ ), durante o resfriamento, no intervalo de altas temperaturas (433 – 298 K). (b) Coeficientes de expansão térmica da fase $\beta'$ -AgVO <sub>3</sub> nos eixos $a$ , $b$ , $c$ e Volume ( $V$ ), durante o resfriamento, no intervalo de altas temperaturas (673 – 453 K).....	59

Figura 4.17: (a) Difratoograma da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K. (b) Difratoograma da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o resfriamento, no intervalo de 673 a 298 K. ....	61
Figura 4.18: Refinamento Pawley do difratograma em 413 K da fase $\alpha'$ -AgVO <sub>3</sub> .....	62
Figura 4.19: Parâmetros a, b, c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e Volume (V) respectivamente obtidos do refinamento Rietveld em função da temperatura, no intervalo de 298 a 673 K da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> .....	64
Figura 4. 20: Parâmetros a, b, c, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e Volume (V) respectivamente obtidos do refinamento Pawley durante o aquecimento, no intervalo de 673 a 298 K da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> .....	65
Figura 4.21: Coeficientes de expansão térmica da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> nos eixos a,b,c e Volume (V) durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K. ....	67
Figura 4.22: Coeficientes de expansão térmica da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> nos eixos a,b,c e Volume durante o resfriamento, no intervalo de 673 a 298 K.....	68
Figura 4.23: (a) Espectros Raman da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> na região de 70 a 1100 cm <sup>-1</sup> durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K, com as intensidade aumentada 3 vezes em 513, 533, 553, 613, 673 K.( b) Espectros Raman da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> na região 70 a 1100 cm <sup>-1</sup> durante o resfriamento de 673 a 298 K com as intensidade aumentada em 3 vezes em 453, 473, 513, 533, 553, 613, 673 K. ....	70
Figura 4.24: (a) Comportamento dos modos vibracionais Raman vs temperatura da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> de 298 a 673 K durante o aquecimento. (b) Comportamento dos modos vibracionais Raman vs temperatura da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> de 298 a 673 K durante o resfriamento. ....	71
Figura 4.25: (a) Largura a meia altura do modo 885 cm <sup>-1</sup> da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> no intervalo de temperatura de 298 a 673 K. (b) Largura a meia altura do modo 885 cm <sup>-1</sup> da fase $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> no intervalo de temperatura de 673 a 298. (c) Intensidade relativa dos modos 885 cm <sup>-1</sup> e 732 cm <sup>-1</sup> no intervalo de temperatura 298 a 673 K. (d) Intensidade relativa dos modos 885 cm <sup>-1</sup> e 732 cm <sup>-1</sup> no intervalo de temperatura 673 a 298 K. ....	74
Figura 4.26: (a) Espectros Raman da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> na região de 70 a 1100 cm <sup>-1</sup> durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K.( b) Espectros Raman da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> na região 70 a 1100 cm <sup>-1</sup> durante o resfriamento, no interbalo de 673 a 298 K. ....	76
Figura 4.27: (a) Comportamento dos modos vibracionais Raman vs temperatura da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o aquecimento, no intervalo 298 a 673 K. (b) Comportamento dos modos vibracionais Raman vs temperatura da fase $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o resfriamento, no intervalo de 298 a 673 K. ....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Reagentes utilizados na preparação dos materiais.....	31
Tabela 4.1: Parâmetros de rede refinados por Pawley dos cristais $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> e $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> .....	37
Tabela 4.2: Número de onda experimental dos modos e bandas Raman $\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> ), Número de onda da referência $\omega_{\text{ref}}$ e atribuição dos modos. ....	41
Tabela 4.3: Número de onda experimental dos modos e bandas Raman $\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> ), Número de onda calculado $\omega_{\text{calculado}}$ e atribuição dos modos.....	44
Tabela 4.4: Ajuste de mínimos quadrados das dimensões da célula para amostra $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o resfriamento. ....	52
Tabela 4.5: Ajuste de mínimos quadrados das dimensões da célula para amostra $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> durante o aquecimento.....	52
Tabela 4.6: Parâmetros de rede refinados por Pawley da fase de alta temperatura ( $\beta'$ -AgVO <sub>3</sub> ) em 473 K. ....	55
Tabela 4.7: Número de onda experimental das bandas Raman $\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> ) e atribuição dos modos; interceptação de número de onda $\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> ) e coeficientes $\alpha$ do fitting linear para as fases de alta temperatura no aquecimento da amostra $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> . ....	72
Tabela 4.8: Número de onda experimental das bandas Raman $\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> ) e atribuição dos modos; interceptação de número de onda $\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> ) e coeficientes $\alpha$ do fitting linear para as fases de alta temperatura durante o resfriamento da amostra $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> . ....	72
Tabela 4.9: Número de onda experimental das bandas Raman $\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> ) e atribuição dos modos; interceptação de número de onda $\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> ) e coeficientes $\alpha$ do fitting linear para as fases de alta temperatura no aquecimento da amostra $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> . ....	77
Tabela 4.10: Número de onda experimental das bandas Raman $\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> ) e atribuição dos modos; interceptação de número de onda $\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> ) e coeficientes $\alpha$ do fitting linear para as fases de alta temperatura durante o resfriamento da mostra $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> .....	78
Tabela 6.1: Parâmetros do cristal $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> .....	82
Tabela 6.2: Podemos observar a contribuição das representações irredutíveis de cada átomo na célula primitiva da estrutura de $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> .....	83
Tabela 6.3: Tabela 5E do Porto [71]. Regra de seleção. ....	83
Tabela 6.4: Parâmetros do cristal $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> .....	84
Tabela 6.5: Podemos observar a contribuição das representações irredutíveis de cada da célula primitiva da estrutura de $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> .....	85
Tabela 6.6: Tabela 4E do Porto [71]. Regra de seleção. ....	86

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	20
1.1.1	Objetivo Geral	20
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Técnicas de Caracterização	21
2.2	Difração de Raios X	21
2.3	Método Rietveld e método Pawley	22
2.4	Espectroscopia Raman	26
2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3	METODOLOGIA	31
3.1	Síntese	31
3.2	Caracterização	32
4	RESULTADOS	36
4.1	Caracterização estrutural, vibracional e morfológica em temperatura ambiente	36
4.1.1	Caracterização estrutural dos microcristais $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> e $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> em temperatura ambiente	36
4.1.2	Caracterização morfológica dos microbastões $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> e $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> em temperatura ambiente	37
4.1.3	Caracterização vibracional dos microbastões $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> em temperatura ambiente	40
4.1.4	Caracterização vibracional dos microbastões $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> em temperatura ambiente	42
4.2	Estudo de transição de fase em função da temperatura	45
4.2.1	Difração em Raios X em baixa temperaturas do $\beta$ -AgVO <sub>3</sub>	45
4.2.2	Difração de Raios X em baixa temperaturas do $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub>	49
4.2.3	Difração de raios X em altas temperaturas do $\beta$ -AgVO <sub>3</sub>	53
4.2.4	Difração em raios X em altas temperaturas do $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub>	60
4.2.5	Experimentos Raman da amostra $\beta$ -AgVO <sub>3</sub> em função da temperatura	69
4.2.6	Experimentos Raman da amostra $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> em função da temperatura	75
5	CONCLUSÕES	80
6	APÊNDICE	82
6.1	Análise de Grupo para o $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub>	82

6.2	Análise de Grupo para o $\beta$ -AgVO <sub>3</sub>	84
	PERPECTIVAS FUTURAS	81
	REFERÊNCIAS	87

**LISTA DE ABREVIAMENTO E SIMBOLOS**

DRX - Difração de Raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

AgVO<sub>3</sub> - Vanadato de Prata

$\alpha$  - AgVO<sub>3</sub> - Fase monoclinica do Vanadato de Prata

$\delta$  - AgVO<sub>3</sub> - Fase delta do Vanadato de Prata

$\beta$  - AgVO<sub>3</sub> - Fase monoclinica do Vanadato de Prata

$\gamma$  - AgVO<sub>3</sub> - Fase gama do Vanadato de Prata

Ag - Prata

V - Vanádio

O - Oxigênio

Cu - Cobre

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O - pentóxido de vanádio hidratado

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

TG - Termogravimétrica

GOF - *Goodness-of-fit*

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos, tem havido um grande interesse na nanotecnologia para materiais cerâmicos, em especial os vanadatos, devido à sua vasta estequiometria que permite a síntese de uma variedade de materiais com excelentes propriedades térmicas, ópticas e biológicas [1]. Dentre esses vanadatos, os vanadatos de prata têm sido objeto de atenção especial devido às suas propriedades físicas e químicas, além da sua aplicabilidade em várias áreas, como fotocatalise [2,3], sensores [4], atividade antifúngica [5], e como cátodos para baterias [6,7].

Na literatura existem diversos compostos de vanadato de prata relatados, incluindo  $\text{AgVO}_3$ ,  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$  e  $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ , dentre eles o  $\text{AgVO}_3$  é o mais estudado, por apresentar excelentes propriedades fotocatalíticas e elétricas, sendo utilizado tanto na limpeza de afluentes quanto na construção de dispositivos eletrônicos [8–11]. A síntese da amostra sólida de vanadato de prata ( $\text{AgVO}_3$ ) acontece por meio de Coprecipitação [12] e síntese hidrotérmica [13], e resulta em dos 4 polimorfos conhecidos, sendo as fases  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  metaestáveis, enquanto  $\beta$  é a única fase estável [14].

As fases  $\delta$ - $\text{AgVO}_3$  e  $\gamma$ - $\text{AgVO}_3$  ainda são pouco exploradas e há poucos estudos disponíveis na literatura sobre essas fases [15]. Um dos motivos para essa escassez de estudos pode ser atribuído à dificuldade na síntese e caracterização adequada dessas fases. No entanto, Kittaka *et al.* conseguiram obter tanto as fases  $\alpha$ - $\text{AgVO}_3$  e  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  quanto a fase  $\delta$ - $\text{AgVO}_3$  através da reação entre o pentóxido de vanádio hidratado ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), utilizando diferentes proporções e altas temperaturas durante o processo de síntese. No estudo, foi observado que as fases  $\alpha$ - $\text{AgVO}_3$  e  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  foram sintetizadas na morfologia de agulhas. Além disso, por meio de análises de picnometria, foi determinado que a densidade da fase  $\delta$  é de  $4,22 \text{ g/cm}^3$ , enquanto a fase  $\alpha$  possui densidade de  $4,89 \text{ g/cm}^3$  e a fase  $\beta$  possui densidade de  $5,39 \text{ g/cm}^3$  [16].

A fase  $\alpha$ - $\text{AgVO}_3$  pode ser sintetizada utilizando métodos como microemulsão [19] coprecipitação [17], e pode assumir diferentes morfologias, tais como nanobastões [8], nanoagulhas [2], nanofios [18] e microgrãos. [19]. A estrutura cristalina  $\alpha$ - $\text{AgVO}_3$  pertence ao grupo espacial C2/c com parâmetros de rede  $a = 10,437(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,897(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,532(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,69(4)^\circ$  e Volume =  $563,28 \text{ \AA}^3$  [20]. Nesta fase, há a formação de clusters tetragonais ( $\text{VO}_4$ ) com um vanádio central e quatro átomos de oxigênio, enquanto os átomos de prata são coordenados a seis átomos de oxigênio formando aglomerados octaédricos ( $\text{AgO}_6$ ) [21]. Há também a formação de uma cadeia de zigzague entre os tetraedros  $\text{VO}_4$  que compartilham o

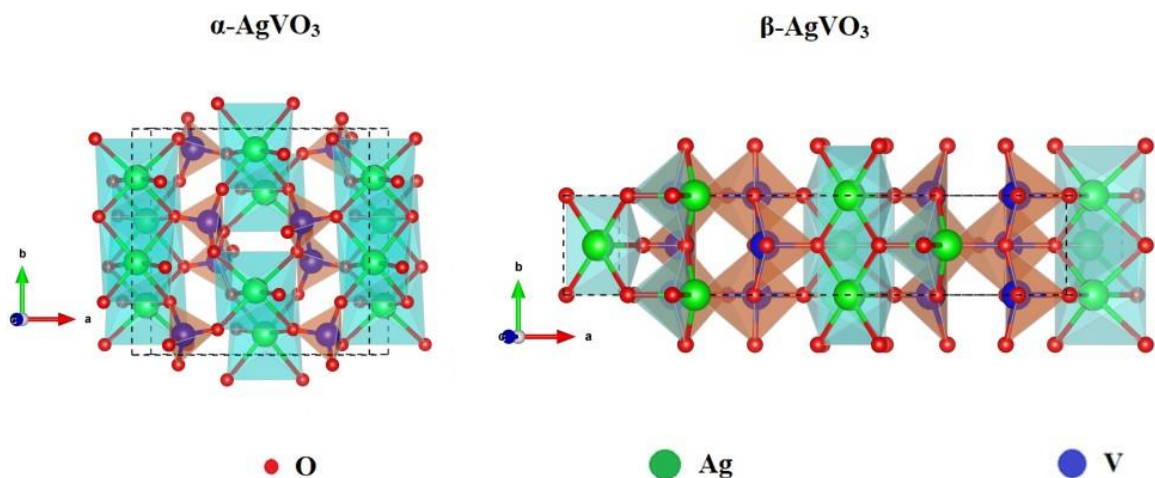


vértice no átomo de O ao longo do eixo c. A fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> contém dois tipos de sítios para os íons Ag que são coordenados por octaedros distorcidos dos íons de O, e os modos de coordenação do átomo de Ag ligam os octaedros (AgO<sub>6</sub>) pelas arestas, ao longo da direção [001] (Figura 1.1) [20].

Diversos métodos, tais como hidrotérmico [22], sol-gel [23] e coprecipitação [24], podem ser utilizados para sintetizar a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, que apresenta diferentes morfologias, como nanobastões [2], nanoagulhas [23] nanofios [25] e nanofitas [26]. A fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> pertence ao grupo espacial C/m com parâmetros de rede  $a = 18,1060(30) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,5787(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,043(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,44(4)^\circ$  e volume =  $504,69 \text{ \AA}^3$  [27]. Na estrutura cristalina  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, há cadeias de tetraedros VO<sub>4</sub> em ziguezague que se estendem na direção [010], com íons de prata que asseguram a coesão das cadeias [27]. Há também poliedros formados quatro cátions de prata coordenados por 5, 6 e 7 átomos de oxigênio: o primeiro cátion de prata (Ag1) forma octaedros distorcidos (AgVO<sub>6</sub>), enquanto o segundo (Ag2) e o terceiro (Ag3) cátion de prata estão posicionados no centro da base de uma pirâmide quadrada (AgO<sub>5</sub>). O quarto cátion de prata forma um deltaedro distorcido (AgO<sub>7</sub>) (Figura 1.1) [21].

Oliveira *et al.* sintetizaram as fases  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> por meio do método de coprecipitação em diferentes temperaturas e verificaram as fases resultantes através de DRX *ex situ*. Segundo eles, a fase  $\alpha$  pura foi obtida nas temperaturas de 273, 288 e 298 K, enquanto nas temperaturas de 308 e 318 K houve uma mistura das duas fases. Por outro lado, nas temperaturas de 328, 338 e 348 K, apenas a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> pura foi sintetizada [28].

**Figura 1.1:** Células unitárias das fases  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

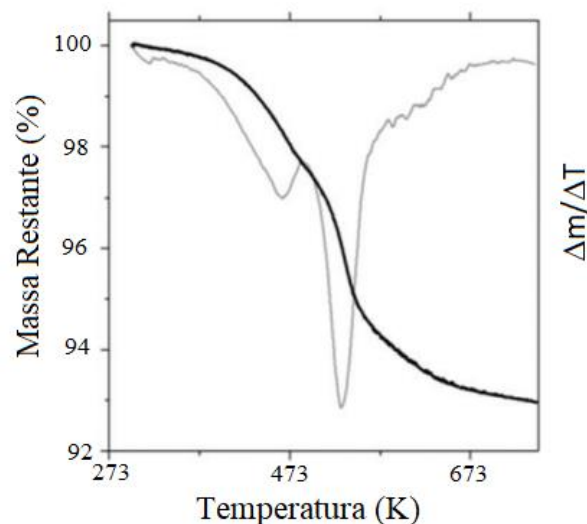


Fonte: Imagem autoral (2023).

Outro estudo que investigou as fases  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> foi conduzido por Zwang *et al.*, os quais sintetizaram a fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e a submeteram a um tratamento térmico de 473 K, resultando na obtenção da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, confirmada por DRX *ex situ*. No entanto, após o aquecimento a 473 K, o material ainda apresentou vestígios da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, caracterizada pelo pico cristalino em  $2\theta = 32,18^\circ$ . Somente após o tratamento em 573 K, o material passou a estar na fase beta pura, a qual é bem conhecida na literatura essa conversão da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> para a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> [17,29].

Em um estudo realizado por McNulty *et al.*, foi investigada a transição da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> para a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> através de um tratamento térmico a 748 K em atmosfera de nitrogênio. Durante o estudo, eles também identificaram a presença de prata metálica, o que foi confirmado pelo pico de difração [111] [6]. A transição de fase foi confirmada utilizando Difração de Raios X *ex situ*. Além disso, eles realizaram medidas de termogravimétrica (TG) e observaram dois picos de perda de massa, um a 464 K e outro a 530 K, correspondendo a perdas de massa de 1,6% e 4%, respectivamente (Figura 1.2). De acordo com os pesquisadores, a primeira perda de massa provavelmente está relacionada à remoção de água presente na superfície do vanadato, enquanto a segunda perda de massa está associada à perda de água no interior do vanadato [6].

**Figura 1.2:** TG e DTG para nanofios de  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> aquecidos a 748 K em atmosfera de N<sub>2</sub>.

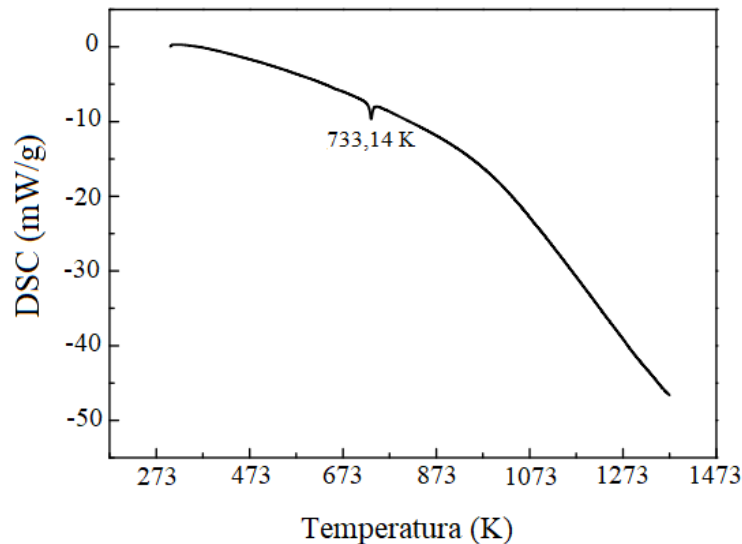


Fonte: Adaptado de [6].

De acordo com a literatura, é bem estabelecido que o cristal  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> possui um ponto de fusão em torno de 733 K. Zhang *et al.* conduziram medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) no cristal, e foi observado um único pico endotérmico em 733,14 K, identificado como o ponto de fusão do cristal  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> (Figura 1.3). Não foram observadas ou

relatadas transições estruturais relevantes entre a temperatura ambiente e a temperatura de fusão [30–32].

**Figura 1.3:** Curva de DSC do cristal  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> no intervalo de temperatura ambiente até a 1373 K.



Fonte: Adaptado de [29].

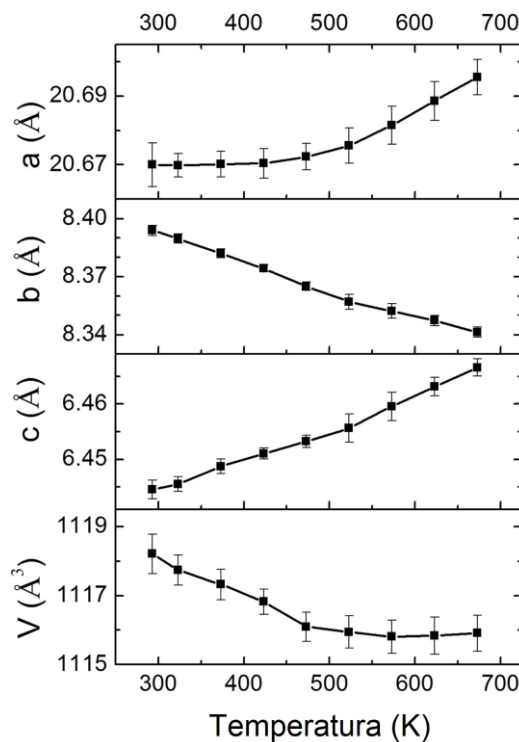
Em resumo, é possível afirmar que a técnica de Difração de Raios X é amplamente utilizada para o estudo de transições de fases estruturais em materiais polimorfos, como os vanadatos de prata, e quando combinada com o refinamento Rietveld pode fornecer informações valiosas sobre as propriedades do material, tais como cristalinidade, posições atômicas, tamanho do cristalito e parâmetros de rede. Além disso, a espectroscopia Raman também é amplamente utilizada para a caracterização e estudo de transições de fases em materiais a base de vanádio, uma vez que, mudanças nos espectros, como deslocamento e alargamento de picos e surgimento de novos picos, podem fornecer informações importantes sobre a organização estrutural local do material [33,34].

Uma das propriedades fascinantes que também podem ser observadas por meio de técnicas como DRX (Difração de Raios X) e Raman é a expansão térmica negativa. Essa característica se manifesta quando um ou mais dos parâmetros da rede cristalina aumentam na direção oposta à variação da temperatura aplicada [35]. Esse tipo de material possui amplas perspectivas de aplicação em setores como a indústria aeroespacial, eletrônica, instrumentos de precisão e em diversos outros campos, devido às suas propriedades únicas de expansão térmica negativa [36].

Na literatura, já foram realizados estudos com vanadatos que apresentam propriedades de expansão térmica negativa. Hui wang *et al.* comprovaram tais propriedades no vanadato  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Eles afirmaram que a vibração lateral dos átomos de oxigênio compartilhados pelos tetraedros ( $\text{VO}_4$ ) aumenta com a temperatura, fortalecendo o acoplamento entre eles. Além disso, a temperatura provoca distorções na estrutura regular dos tetraedros. Como resultado, esses efeitos causam a redução do volume da célula unitária e dos parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , com o aumento da temperatura, indicando que a amostra de fato apresenta expansão térmica negativa [37].

Em um outro trabalho, Nil Zhang *et al.* demonstraram que a fase  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  exibe propriedades de expansão térmica negativa de forma linear nos parâmetros de rede  $b$  e volume na faixa de temperatura que vai desde a temperatura ambiente até 470 K (Figura 1.4). Esse comportamento está relacionado à rotação acoplada das unidades de tetraedros ( $\text{VO}_4$ ) e pirâmides quadrangulares ( $\text{CuO}_5$ ), causada pelas vibrações transversais dos átomos de oxigênio. No entanto, também foi possível observar que o material demonstra propriedades de expansão térmica negativa não linear dos parâmetros  $b$  e volume na faixa de temperatura entre 470 K e 610 K [38].

**Figura 1.4:** Parâmetros de rede da amostra  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  no intervalo de 300 a 673 K.



Fonte: Adaptado de [38].

No presente trabalho relatamos um estudo das propriedades estruturais e vibracionais em função da temperatura nos vanadatos de prata ( $\text{AgVO}_3$ ). As amostras de vanadatos de prata ( $\text{AgVO}_3$ ) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e caracterizadas por espectroscopia Raman, Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As transições estruturais induzidas por temperatura nos cristais de  $\alpha\text{-AgVO}_3$  e  $\beta\text{-AgVO}_3$ , bem como a expansão térmica negativa uniaxial no cristal de  $\beta\text{-AgVO}_3$  ainda não são demonstradas na literatura.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

O objetivo principal deste trabalho foi à síntese, caracterização e estudo das transições de fases nos cristais  $\alpha\text{-AgVO}_3$  e  $\beta\text{-AgVO}_3$ .

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar estruturas de  $\alpha\text{-AgVO}_3$  e  $\beta\text{-AgVO}_3$  pelo método de coprecipitação.
- Caracterizar os materiais obtidos através de Difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- Estudar transições de fases das estruturas de  $\alpha\text{-AgVO}_3$  e  $\beta\text{-AgVO}_3$ , através da Difração de Raios X e da espectroscopia Raman.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Técnicas de Caracterização

Com o objetivo de fornecer uma compreensão mais aprofundada sobre as técnicas de análises utilizadas nesse trabalho, apresentaremos a seguir uma explicação detalhada sobre a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Difração de Raios X, o Método Rietveld e a Espectroscopia Raman.

### 2.2 Difração de Raios X

Em 1884, o físico Conrad Röntgen estudou os raios catódicos e descobriu uma nova forma de radiação, que ele chamou de Raios X. Essa descoberta foi inicialmente aplicada na medicina para a realização de radiografias. Somente em 1912, Laue realizou experimentos utilizando Raios X em cristais e observou o fenômeno de difração, formulando a teoria da difração em cristais, o que lhe rendeu o Prêmio Nobel no mesmo ano. Também em 1912, William Lawrence Bragg e seu filho William Henry Bragg desenvolveram a teoria da difração de Raios X em sólidos cristalinos e determinaram a estrutura cristalina de alguns materiais, como o cloreto de sódio e o diamante [39].

A difração de Raios X é uma combinação de dois fenômenos: espalhamento coerente e interferência construtiva. O espalhamento coerente ocorre quando uma onda colide elasticamente com uma partícula, resultando em uma onda espalhada com direção definida, fase e energia em relação à onda incidente [37]. Para estudar as condições necessárias para a difração em cristais, consideramos a incidência de Raios X em um sólido cristalino. Uma parte desse feixe é dispersada em todas as direções pelos elétrons associados a cada íon ou átomo que estão no caminho do feixe.

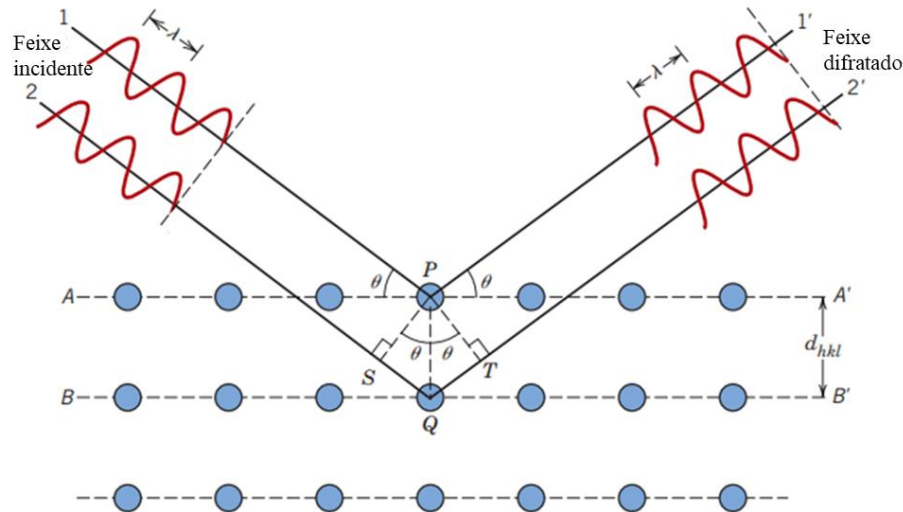
Considere dois planos paralelos de átomos A-A' e B-B' na Figura 2.1, que são separados por um espaço interplanar  $d_{hkl}$  e possuem os mesmos índices de Miler (h, k e l). Assumindo um feixe de Raio X paralelo, monocromática e coerente com comprimento  $\lambda$  de onda, que incide sobre dois planos em um ângulo  $\theta$ . Dois raios desse feixe, identificados como 1 e 2, são espalhados pelos átomos P e Q. Após essa dispersão, ocorre uma dispersão construtiva dos raios 1' e 2' em um mesmo ângulo  $\theta$  para os planos se a diferença de comprimento do caminho entre 1-P-1' e 2-Q-2' (em outras palavras,  $\underline{SQ} + \underline{QT}$ ), é igual a um número inteiro,  $n$ , de comprimentos de onda. Essa é a condição de difração, expressa pela equação abaixo [40].

$$n\lambda = \underline{SQ} + \underline{QT} \quad (1)$$

ou

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

**Figura 2.1:** Efeito de difração de Bragg.



Fonte: Adaptado de [40].

A equação acima é conhecida como lei de Bragg; em que  $n$  é a ordem de reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1,2,3...). Assim, temos uma expressão simples que correlaciona o comprimento de onda do Raios X e o espaçamento interatômico ao ângulo do feixe difratado. Quando a lei de Bragg não é satisfeita, a natureza da interferência é destrutiva, de modo a produzir um feixe difratado de baixíssima intensidade. A magnitude de distância entre dois planos de átomos paralelos e adjacentes (ou seja, o espaçamento interplanar  $d_{hkl}$ ) é uma função dos índices de Miller ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ), bem como os parâmetros de rede [40]. Por exemplo, para cristais de simetria cúbica, temos a equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

### 2.3 Método Rietveld e método Le Bail

O método Rietveld foi inicialmente desenvolvido por Hugo Rietveld e utilizado em difração de nêutrons para refinar parâmetros estruturais. Posteriormente, o refinamento Rietveld foi aplicado em estruturas ferramentas para determinar propriedades estruturais de materiais, em diversas áreas da indústria e ciência [41].

No método Rietveld, é necessário o conhecimento aproximado da estrutura cristalina de todas as fases em uma amostra. Nesse método, ao analisarmos todo o difratograma de um pó, usando um conjunto de parâmetros refináveis, podemos superar o problema intrínseco da superposição de picos sistemáticos e acidentais inerente do procedimento experimental [42].

No método Rietveld para calcular a intensidade utilizamos a seguinte equação;

$$y_{cw} = \phi_{rsw} \sum_h S J_h L p_h |F_h|^2 G_{hw} a_{hw} P_h + y_{bw} \quad (4)$$

onde  $\phi_{rsw}$  corresponde a correção da rugosidade superficial da amostra no ponto w, está rugosidade está espalhada por toda a amostra. O S denomina o fator de escala,  $J_h$  é a multiplicidade da reflexão no plano h,  $L p_h$  é o fator de Lorentz e polarização e se refere ao equipamento;  $F_h$  é o fator de estrutura,  $G_{hw}$  é a função de perfil e  $a_{hw}$  função de assimetria no ponto w, ou seja, refere-se a correção da assimetria do pico;  $P_h$  é a função para corrigir a orientação preferencial e  $y_{bw}$  é a intensidade de background ou radiação de fundo em cada ponto do difratograma<sup>[33]</sup>.

Nos materiais é comum a presença de múltiplas fases, o que invalida a equação da intensidade mencionada. Isso ocorre porque a intensidade de um pico pode ser afetada pela sobreposição de outros picos. Quando essas sobreposições acontecem, é necessário considerar essas influências para obter um refinamento mais preciso. Nesse caso, é adicionada uma soma adicional à equação da intensidade para levar em conta todas as sobreposições causadas pelas fases cristalinas da amostra. O objetivo do refinamento Rietveld é obter uma descrição mais precisa do cristal, buscando a melhor aproximação possível. Portanto, a equação para a intensidade deve ser modificada, ficando da seguinte forma;

$$y_{cw} = \phi_{rsw} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L p_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi w} a_{h\phi w} P_{h\phi} + y_{bw}, \quad (5)$$

esta é a equação utilizada atualmente no método de Rietveld.

A fim de ajustar a forma dos picos de difração, é aplicada a função perfil "G" no método Rietveld. Essa função perfil está relacionada com a intensidade dos picos e precisa ser normalizada para evitar interferências nas intensidades. Uma das funções perfil utilizadas é a função Voigt, que é obtida por meio da convolução de uma função gaussiana e uma função lorentziana. A função Voigt é preferida devido à sua semelhança com as variações nos picos causadas pelo instrumento utilizado, assim como pelas características dos materiais, como microdeformações e distribuição do tamanho do cristalito [43].



Como os materiais apresentam uma ampla gama de tamanhos de cristalitos, é necessário somar várias funções Voigt, o que resulta na chamada função Pseudo-Voigt. Essa função é mostrada a seguir:

$$p - V = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (6)$$

onde  $\eta$ ,  $L$  e  $G$  são respectivamente a fração lorentziana, a função de Lorentz e a função de Gauss.

Uma outra função que tem sido amplamente utilizada é a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada por Young, que permite a obtenção do tamanho do cristalito. A função gaussiana possui uma função  $H_G$  que difere da função lorentziana  $H_L$ , e a fração lorentziana, representada por  $\eta$ , é descrita em termos de  $H_G$  e  $H_L$ . Essa função possibilita estabelecer uma relação entre os alargamentos dos picos e as características físicas de cada fase sendo refinada.

$$pV - TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (7)$$

onde

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad (8)$$

e

$$q = \frac{H_L}{H}, \quad (9)$$

onde H é dado por:

$$H = (H_G^5 + AH_G^4 H_L + BH_L^3 H_L^2 + CH_G^2 H_L^3 + DH_G H_L^4 + H_L^5)^{\frac{1}{5}}. \quad (10)$$

Da equação acima podemos tirar que A, B, C e D são constantes de normalização,  $H_G$  é a função de Lorentz modificada e  $H_L$  de Lorentz, que dá a largura total a meia altura:

$$\Gamma_G = (Utg^2\theta + Vtg\theta + W + Z/\cos^2\theta)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

$$\Gamma_L = Xtg\theta + Y/\cos\theta \quad (12)$$

Das equações acima, temos que U, V, W, Z, X e Y são parâmetros refináveis. Sendo que Z e Y que variam de  $1/\cos\theta$  pode estar associado com o tamanho do cristalito, através da equação de Scherrer e os parâmetros X e U que variam com tangente  $\theta$  está associado a micro deformação da rede.

Além da função perfil, também utilizamos no refinamento Rietveld o método de mínimos quadrados, em que consideramos a diferença entre todo o padrão de difração observado e calculado, até chegarmos ao melhor ajuste dos parâmetros que minimiza essa diferença. Assim, dependendo do material estudado, podemos determinar parâmetros precisos, como tamanho do cristalito, posições atômicas, densidade ocupacional das posições atômicas, parâmetros de redes, dentre outras informações [39,44].

Definimos essa quantidade minimizada  $S_y$ , como:

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ic})^2, \quad (13)$$

onde  $y_i$  é a intensidade observada no  $i$ -ésimo ponto,  $y_{ic}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo ponto e  $w_i$  a função peso, descrita por:

$$w = \frac{1}{y_0} \quad (14)$$

Para avaliar a qualidade de um refinamento, é preciso acompanhar avaliadores durante todo o processo, assim nos permitindo visualizar a concordância entre o modelo teórico com os dados experimentais [12]. Esses índices de confiança são definidos por:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{ic})^2}{\sum_{i=1}^n (w_i) y_i^2}} \times 100\% \text{ (R - perfil ponderado)} \quad (15)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_{i=1}^n (w_i) y_i^2}} \times 100\% \text{ (R - esperado)} \quad (16)$$

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - y_{ic}|}{\sum_{i=1}^n y_i} \times 100\% \text{ (R - Perfil)} \quad (17)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \text{ (Goodness of Fit)} \quad (18)$$

A qualidade do refinamento é verificada pelos dois indicadores estatísticos  $R_p$  e  $R_{wp}$ . Esses valores devem se aproximar do valor de  $R_{exp}$  para serem considerados aceitáveis, sendo que para  $R_{exp}$  esses valores são entre 2 e 10 %. Enquanto que o valor do GOF deve ser próximo de 1, mostrando assim que o  $R_{wp}$  chegou ao limite para aquele difratograma [45].

O método Le Bail ou Pawley, desenvolvido por Armel Le Bail em 1988 [46], difere do método de Rietveld em um aspecto importante: no método Le Bail, não é necessário um

conhecimento prévio detalhado do modelo estrutural para o ajuste do padrão de difração calculado. Ambos os métodos, Rietveld e Le Bail, utilizam o mesmo método de deconvolução das reflexões, no qual as intensidades observadas são divididas em várias reflexões calculadas.

A principal distinção entre os métodos Le Bail e Rietveld é que o primeiro utiliza informações estruturais preexistentes para o cálculo das intensidades, enquanto o segundo adota intensidades arbitrárias que são avaliadas durante o processo de refinamento, a fim de calcular a intensidade em um ponto específico, utilizamos a seguinte equação;

$$y_{cw} = \Phi_{rsw} S J_h I_{ho} G_{hw} a_{hw} P_h + y_{bw}, \quad (19)$$

onde a intensidade passa a ser ajustada no refinamento dos parâmetros de perfil e radiação de fundo. Portanto o  $I_{ho}$  não é realmente observado, mas sim avaliado a partir do valor calculado da equação:

$$I_{ho} = \sum_j w_j J_h I_{hc} \frac{y_{jo}}{y_{jc}}, \quad (20)$$

normalmente, o valor da intensidade calculada é pré-definido pelo software utilizado como 1 ou 0. A vantagem do refinamento Le bail é que ele otimiza os parâmetros de rede, desconsiderando as posições atômicas e os fatores de estrutura.

## 2.4 Espectroscopia Raman

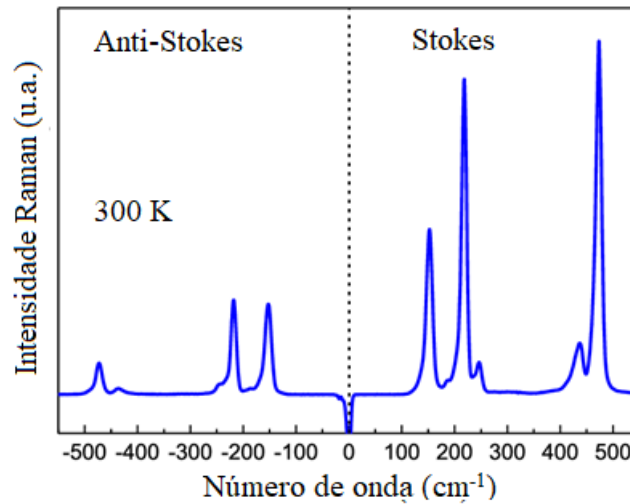
A espectroscopia Raman baseia-se no efeito de espalhamento inelástico da luz, que foi teoricamente previsto por Adolf Smekal em 1923 e observado experimentalmente por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928 [47]. Atualmente, a espectroscopia vibracional Raman é uma das técnicas mais utilizadas, pois além de apresentar uma fácil interpretação dos dados dos resultados, é uma técnica utilizada para identificar ligações entre elementos químicos presente em uma amostra.

Na prática, a radiação eletromagnética da luz interage com as moléculas da amostra, resultando no espalhamento dos fótons. A maior parte dos fótons é espalhados elasticamente, (espalhamento Rayleigh) apenas uma pequena parte da radiação incidente, de  $10^{-8}$  a  $10^{-12}$ , é modificada pelo sistema molecular. Quando um fóton incidente com energia  $\hbar\omega$  atinge um sistema em estado excitado ( $E_f$ ), o sistema faz uma transição para um estado de energia virtual. Em seguida, o sistema retorna ao seu estado fundamental ( $E_i$ ) e emite um fóton com energia  $\hbar\omega_{as}$ . Esse fenômeno é conhecido como espalhamento Anti-stokes [48].

No espalhamento Stokes, também há uma transferência de energia, na qual a radiação incidente transfere energia para o sistema molecular, resultando em uma transição de estado de

menor energia ( $E_i$ ) para um de maior energia ( $E_j$ ). De acordo com a estatística de Boltzmann, como o estado de menor energia ( $E_i$ ) é mais populoso, o espalhamento Stokes é mais provável do que o espalhamento Anti-stokes. Isso significa que o sinal Raman no espalhamento Stokes é mais intenso do que no espalhamento Anti-stokes, conforme ilustrado na Figura 2.2.

**Figura 2.2:** Espectros Stokes e Anti-Stokes de  $\beta$ -enxofre medido em temperatura de 303K.



Fonte: Adaptado de [49].

A descrição clássica do efeito Raman se dá pela interação do campo elétrico  $E$  com o sistema molecular, causando um momento de dipolo  $P$  que desforma a nuvem eletrônica da molécula, a equação que demonstra isso é:

$$P = \alpha_{ij}E, \quad (21)$$

onde  $\alpha_{ij}$  é o tensor polarizabilidade que determina o grau de espalhamento da radiação sobre a molécula. Pode-se expandir a polarizabilidade em série de Taylor em função da coordenada interna  $q$ :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{d\alpha}{dq} + \dots, \quad (22)$$

onde termos de alta ordem são desconsiderados, pois a variação na coordenada  $q$  é pequena, considerando o campo elétrico e a coordenada  $q$  descritos por:

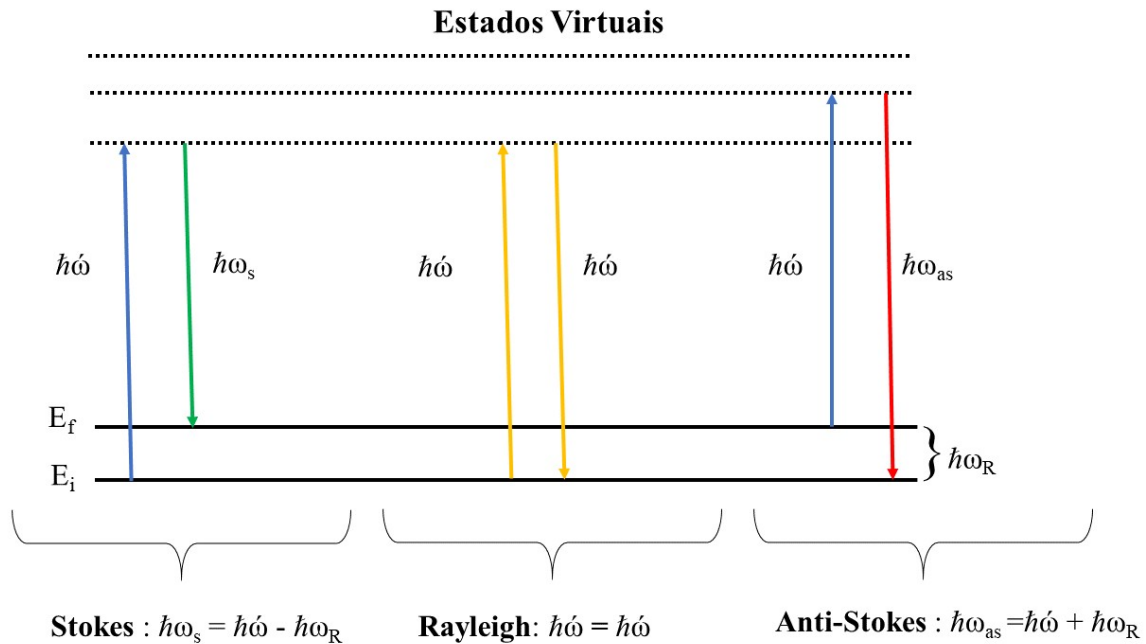
$$q = q_0 \cos(\omega_R t) \quad (23)$$

$$E = E_0 \cos(\omega t), \quad (24)$$

sendo  $\omega_R$  e  $\omega$  são respectivamente, a frequência vibracional Raman e da radiação incidente, o momento de dipolo será:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega t) \cos(\omega_R t), \quad (25)$$

**Figura 2.3:** Diagrama dos efeitos de espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes.



Fonte: Imagem autoral (2023).

Sabemos que  $\cos(a)\cos(b) = \frac{1}{2}[\cos(a+b) + \cos(a-b)]$ , temos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 E_0 \{ \cos[(\omega + \omega_R)t] + \cos[2\pi(\omega - \omega_R)t] \}, \quad (26)$$

Todos os termos da equação tratam-se de espalhamentos, onde o primeiro termo contém apenas da radiação incidente, correspondendo ao espalhamento Rayleigh. No segundo termo, temos radiações espalhadas com frequência de oscilação  $\omega - \omega_R$  (espalhamento Raman Stokes) e  $\omega + \omega_R$  (espalhamento Raman Anti-Stokes). Para haver contribuição desse segundo termo é necessário que a derivada do tensor polarizabilidade em relação a coordenada interna, seja não-nulo, chamamos essa condição de regra de seleção [50].

## 2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

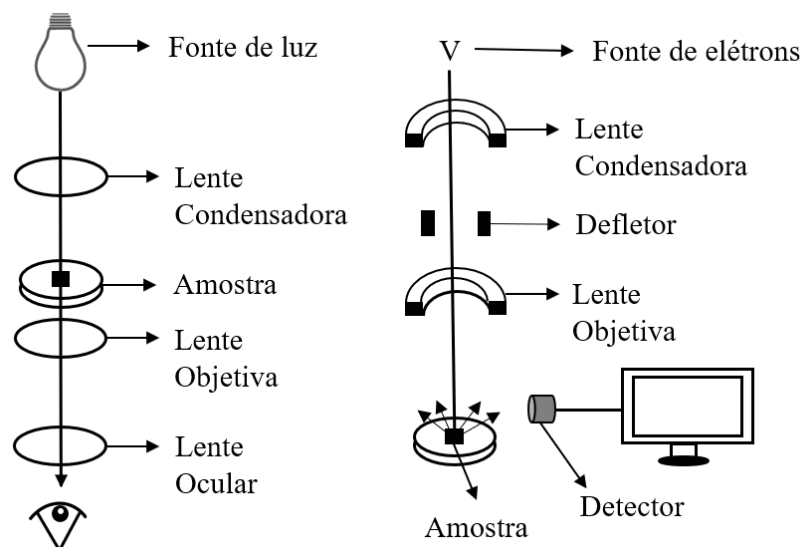
Os microscópios permitem a observação de objetos pequenos que não são visíveis a olho nu. Um microscópio óptico comum possui uma resolução de imagem de até 2000 vezes. No entanto, para observar objetos ainda menores, é preciso utilizar uma radiação de

comprimento de onda menor do que a luz visível como fonte de iluminação, a fim de ultrapassar essa limitação [51].

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), conhecida em inglês como Scanning Electron Microscopy (SEM), resolve o problema de resolução ao utilizar feixes de elétrons em vez de fótons para iluminar uma amostra, permitindo a visualização de detalhes ainda menores. A Figura 2.4 apresenta uma comparação esquemática entre um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura. Ambos os microscópios possuem lentes condensadoras e objetivas, no entanto, no MEV, não há uma lente ocular para a visualização direta da radiação (feixe de elétrons), mas sim um detector que captura a radiação.

Comumente, um microscópio eletrônico de varredura é composto por uma coluna óptico-eletrônica que abriga um canhão de elétrons. Os elétrons são gerados por um filamento feito de um material metálico e acelerados por uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, normalmente variando de 0,3 kV a 30 kV, para obter uma intensidade adequada e garantir um sinal de alta qualidade da amostra. Além disso, a coluna contém lentes condensadoras que reduzem o feixe de elétrons e uma lente objetiva que focaliza a imagem, variando a distância em relação ao eixo da coluna. Acima da lente objetiva, estão localizadas bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura sobre a amostra. Por fim, os elétrons resultantes são medidos por um detector e os dados são convertidos em tons de cinza por um computador [52].

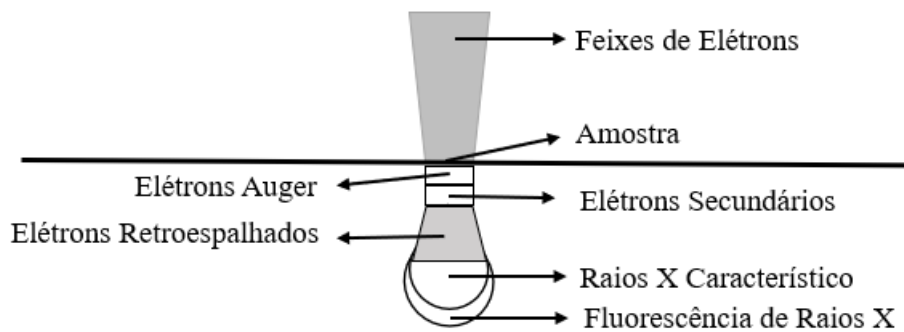
**Figura 2.4:** Comparação esquemática entre o microscópio óptico e o MEV.



Fonte: Autor (2023).

Ao ocorrer a interação dos feixes de elétrons com uma amostra, há uma incidência da amostra em uma profundidade de até 6 micrômetros, que é conhecida como volume de interação. Durante esse processo, várias radiações são emitidas da superfície da amostra, como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, entre outros (Figura 2.5). A medição dessas radiações fornece informações importantes, como a topografia da superfície, composição química, cristalografia, entre outras [52,53].

**Figura 2.5:** Volume de interação e sinais emitidos da amostra.



Fonte: Autor (2023).

Para formação das imagens de alta resolução, os sinais de maior interesse são os elétrons secundários e retroespalhados. Enquanto que os elétrons secundários fornecem imagens de alta resolução de até  $10 \cdot 10^{-9}$  da topográfica da superfície da amostra, os retroespalhados fornecem informações sobre a composição do material [53]. Portanto, o microscópio eletrônico de varredura se tornou um instrumento imprescindível nas variadas áreas da ciência, tais como: física, química, geologia, ciência e engenharia dos materiais, entre outras.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese

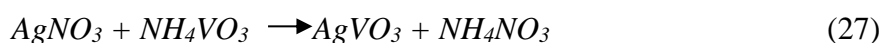
Para a realização da síntese das microestruturas de  $\text{AgVO}_3$ , foram utilizados os reagentes listados na Tabela 3.1, onde também, estão relacionadas as procedências das substâncias, assim como seu grau de pureza e sua massa molar. As sínteses foram realizadas no Laboratório de Sínteses de Cristais, na Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em São Luís (MA).

**Tabela 3.1:** Reagentes utilizados na preparação dos materiais.

Reagentes	Procedência	Pureza / %	M/ $\text{g.mol}^{-1}$
Nitrato de Prata ( $\text{AgNO}_3$ )	Sigma-Aldrich	99,9	169,87
Metavanadato de Amônia ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )	Isifar	99,9	116,98

Fonte: Autor (2023).

Para a síntese de  $\text{AgVO}_3$  puro preparou-se duas soluções, uma solução (S1) com 1 mmol de  $\text{AgNO}_3$  dissolvido em 30 ml de água destilada a 293 K, depois preparamos outra solução (S2) com 1 mmol de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  dissolvido em 120 ml de água destilada a 303 K, onde ambas soluções foram mantidas sobre agitação magnética por 10 minutos. Após isso, a S1 foi adicionada à S2, ambas mantidas a uma temperatura de 573 K e posta em agitação por mais 10 minutos formando assim uma nova solução com um material precipitado. A equação da reação é dada por:

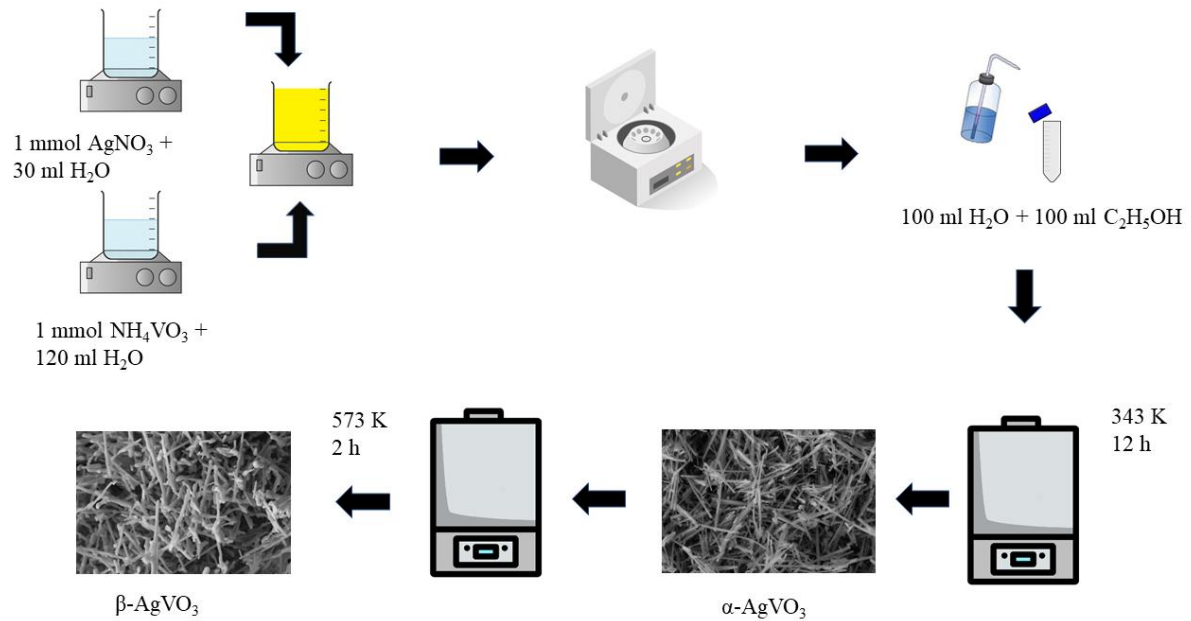


assim o material precipitado foi lavado com 100 ml de água deionizada e 100 ml de álcool etílico para remover possíveis impurezas, e em seguida foi seco à temperatura de 433 K por 12 horas, assim obtendo o material  $\alpha\text{-AgVO}_3$ .

Após a produção do  $\alpha\text{-AgVO}_3$ , a amostra foi aquecida a 573 K em um forno mufla por duas horas e resfriado à temperatura ambiente para obter a fase  $\beta\text{-AgVO}_3$ . A Figura 3.1 apresenta o esquema do processo de síntese para  $\alpha\text{-AgVO}_3$  e  $\beta\text{-AgVO}_3$ .



**Figura 3.1:** Esquema de processo de síntese dos cristais  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.



Fonte: Imagem autoral (2023).

### 3.2 Caracterização

A Morfologia dos cristais  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> foram investigadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), usando o equipamento Zeiss modelo EVO HD15 (Figura 3.2). As medidas foram realizadas no laboratório CematBio (Central Multiusuários de Pesquisa em materiais e Biosistemas) na Universidade Federal do Maranhão (UFMA), em São Luís.

**Figura 3.2:** Microscópio eletrônico de varredura utilizado nas análises morfológicas dos cristais  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.



Fonte: Imagem autoral (2023).

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro Raman triplo da Horiba/Jobin-Yvon modelo T64000 (Figura 3.3), equipado com detector CCD resfriado a nitrogênio líquido. Os espectros foram obtidos em um intervalo espectral de 70 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , o qual um laser de estado sólido operando na linha 532 nm foi utilizado como fonte excitação dos estados vibracionais. O laser foi focalizando utilizando uma lente objetiva de 20X Olympus modelo SLM PLN20X. As medidas foram realizadas com 3 acumulações e tempo de 30 segundos. As fendas foram ajustadas a fim de se obter uma resolução espectral de 2  $\text{cm}^{-1}$ . A focalização e visualização da amostra deu-se pelo microscópio da marca Olympus modelo BX41, com câmera de vídeo acoplada.

Para obter os espectros Raman em função da temperatura e investigar possíveis transições de fases nas amostras, é necessário acoplar ao espectrômetro um estágio térmico da marca Linkam, modelo TS 1200. As medidas foram realizadas em um intervalo de 298 a 673 K, com tempo de relaxação de 15 minutos entre cada medida. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedência na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em São Luís.

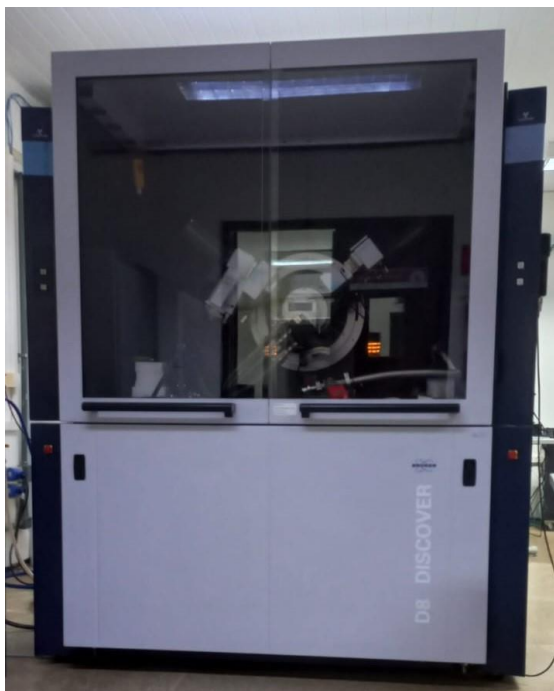
**Figura: 3.3:** Espectrômetro Raman Horiba/Jobin-Yvon modelo T64000, utilizado na análise vibracional das amostras.



Fonte: Imagem autoral (2023).

Os padrões de difração foram obtidos pela técnica de difração de Raios X em pó, onde as amostras foram levadas a um Difratorômetro da marca Bruker, modelo D8 Discover (Figura 3.4), que utiliza radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $1,5405 \text{ \AA}$ ), operando com tensão 40 kV e corrente 40 mA. Os difratogramas foram coletados de 8 a  $90^\circ$  ( $2\theta$ ), com um passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 0,5 s./passo. Os refinamentos Rietveld foram realizados no Software Topas [54], onde todos os refinamentos tiveram  $R_{wp}$  menor que 10 %, demonstrando assim a qualidade dos refinamentos.

**Figura 3.4:** Difratorômetro de Raios X utilizado para caracterização estrutural das amostras.



Fonte: Imagem autoral (2023).

Medidas de difração de Raios X a baixas temperaturas foram realizadas acoplado ao difratômetro uma câmara modelo Phenix da Oxford Cryosystems, enquanto para as medidas a altas temperaturas foi utilizada uma câmara modelo HTK 1200 da Anton-Paar. Dessa forma, foram adquiridos os difratogramas em função da temperatura no intervalo de 12 K a 673 K, com uma diferença de 20 K entre as medidas. As medições foram realizadas no laboratório CematBio (Central Multiusuários de Pesquisa em Materiais e Biosistemas) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) em São Luís.

## 4 RESULTADOS

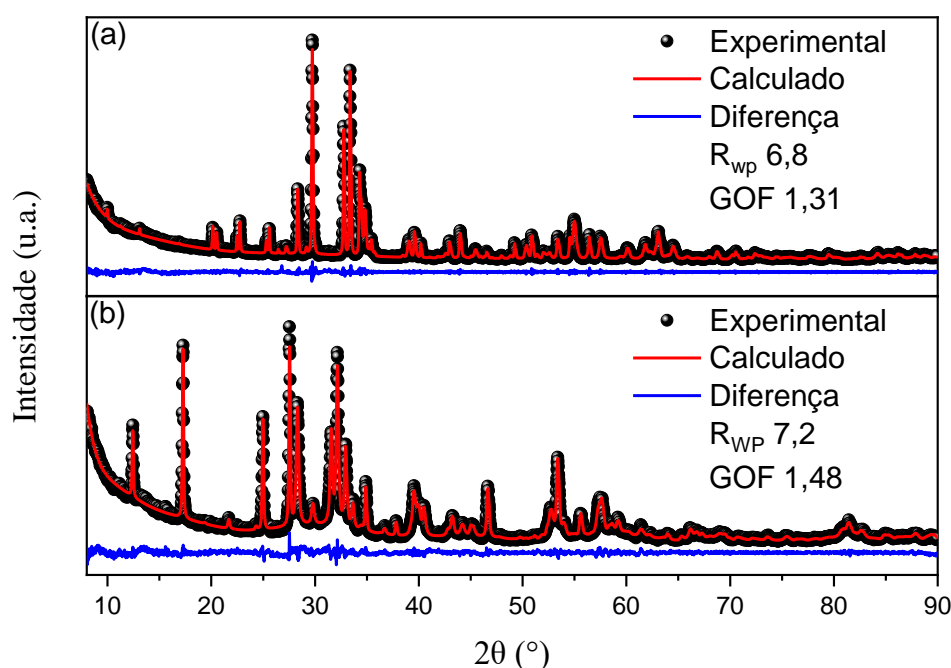
Neste capítulo apresentamos os resultados e discussão das análises realizadas nas microestruturas de  $\text{AgVO}_3$  em temperatura ambiente, seguindo a ordem de execução dos experimentos realizados.

### 4.1 Caracterização estrutural, vibracional e morfológica em temperatura ambiente

#### 4.1.1 Caracterização estrutural dos microcristais $\alpha\text{-AgVO}_3$ e $\beta\text{-AgVO}_3$ em temperatura ambiente

As amostras  $\alpha\text{-AgVO}_3$  e  $\beta\text{-AgVO}_3$  foram analisadas por meio da técnica de Difração Raios X em pó e os dados obtidos foram refinados pelo método Pawley como apresentado na Figura 4.1 (a) e (b). O método Pawley foi empregado em vez do refinamento Rietveld devido à dificuldade relacionada à morfologia de bastões da amostra. Os resultados confirmaram a síntese dos materiais em fases puras, sendo que nos difratogramas observam-se picos de difração estreitos, indicando a boa cristalinidade dos cristais. Não foram identificados picos adicionais que não pertencessem às fases  $\alpha\text{-AgVO}_3$  e  $\beta\text{-AgVO}_3$ . Os índices de confiança  $R_{wp} = 6,8\%$  e  $GOF = 1,31$  para a fase  $\alpha\text{-AgVO}_3$  e  $R_{wp} = 7,2\%$  e  $GOF = 1,48$  para a fase  $\beta\text{-AgVO}_3$  demonstram a boa confiabilidade nos refinamentos dos ajustes realizados.

**Figura 4.1:** Difratogramas observados e calculados dos cristais (a)  $\alpha\text{-AgVO}_3$  e (b)  $\beta\text{-AgVO}_3$ .



Fonte: Imagem autoral (2023).

Na Figura 4.1 (a), observa-se que o  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> cristalizou em temperatura ambiente na fase monoclínica metaestável, com o grupo espacial C2/c (C2h6 - N° 15). Por outro lado, na Figura 5.1 (b), foi confirmado que a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> pertence à fase monoclínica estável, com o grupo espacial C/m (Cs3 - N° 8). Os resultados dos refinamentos estão apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Parâmetros de rede refinados por Pawley dos cristais  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Volume (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	GOF
$\alpha$	10,4414(5)	9,9253(4)	5,5260(4)	99,596(7)	564,18(6)	7,2 %	1,48
$\beta$	18,1177(3)	3,58232(8)	8,0389(2)	104,437(1)	505,27(2)	6,8 %	1,33

#### 4.1.2 Caracterização morfológica dos microbastões $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em temperatura ambiente

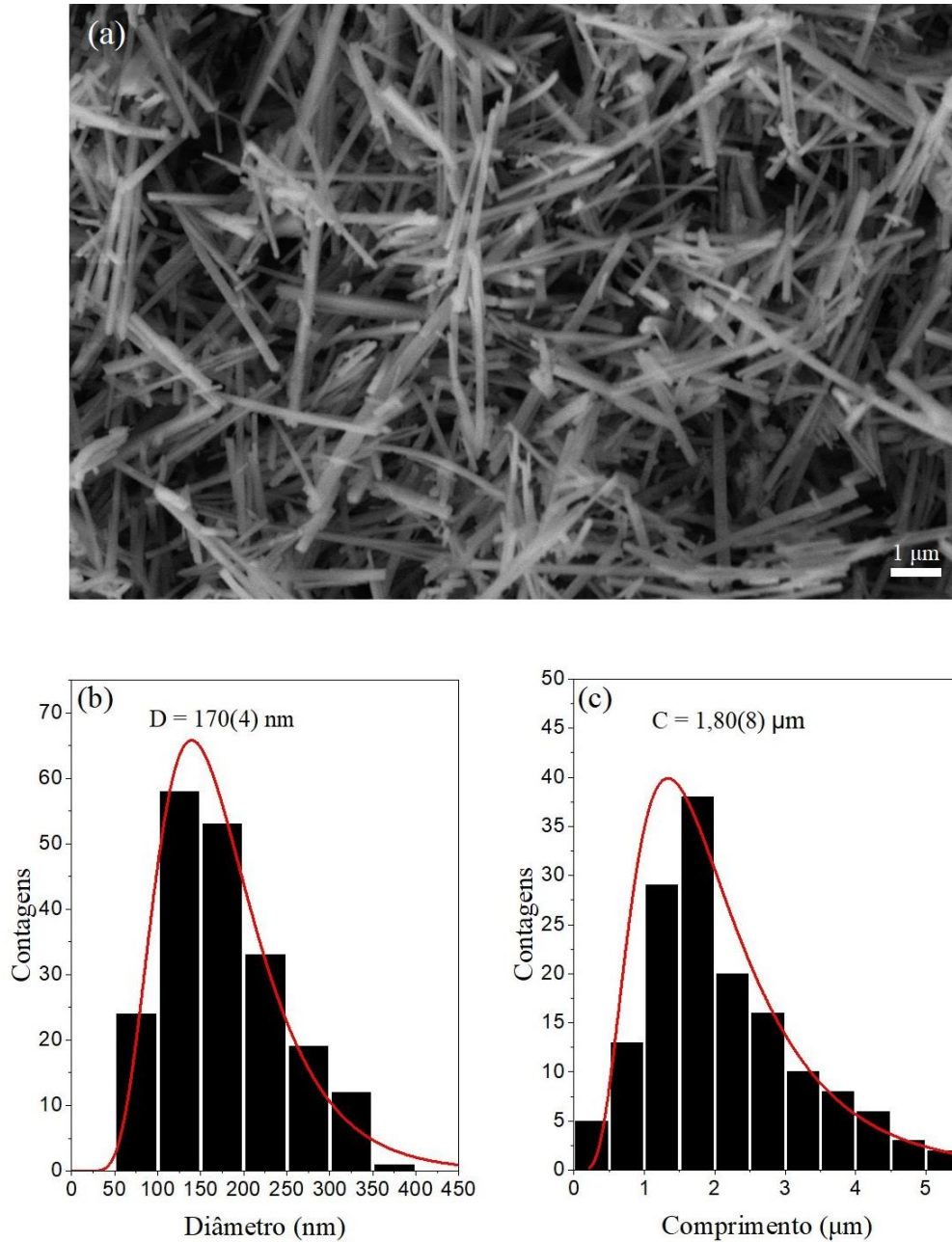
Para determinar a morfologia dos cristais  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, foram realizadas medidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em alta magnificação. Essas medidas são exibidas nas Figuras 4.2 (a) e 4.3 (a), onde é possível observar que ambas as fases apresentam morfologia na forma de microbastões.

Na Figura 4.2 (a), é evidente a homogeneidade na morfologia dos microbastões de  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, bem como a ausência de conexões entre eles ou a formação de agregados. Além disso, não foram identificadas impurezas. As medidas de diâmetro e comprimento foram realizadas utilizando o software ImageJ [55]. A partir das informações sobre a dimensão e a frequência de ocorrência, foram gerados os histogramas nas Figuras 5.2 (b) e (c). Em seguida, foi utilizado um cálculo baseado na distribuição log-normal para determinar os valores médios do diâmetro e comprimento dos microbastões na fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, resultando em D = 170(4) nm e C = 1,80(8)  $\mu$ m, respectivamente.

Na Figura 4.3 (a), é possível observar deformações morfológicas nos microbastões  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, resultantes do tratamento térmico durante o processo de síntese do material, além de uma leve rugosidade na superfície e uma propensão à agregação. Os histogramas correspondentes aos microbastões  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> são apresentados nas Figuras 4.3 (b) e (c). Nesse caso, também optamos por utilizar o cálculo de distribuição log-normal, uma vez que esses modelos proporcionaram melhores ajustes aos dados. Como resultado, obtivemos os valores

médios de diâmetro e comprimento dos microbastões na fase beta, sendo  $D = 270(6)$  nm e  $C = 1,550(3)$   $\mu\text{m}$ , respectivamente.

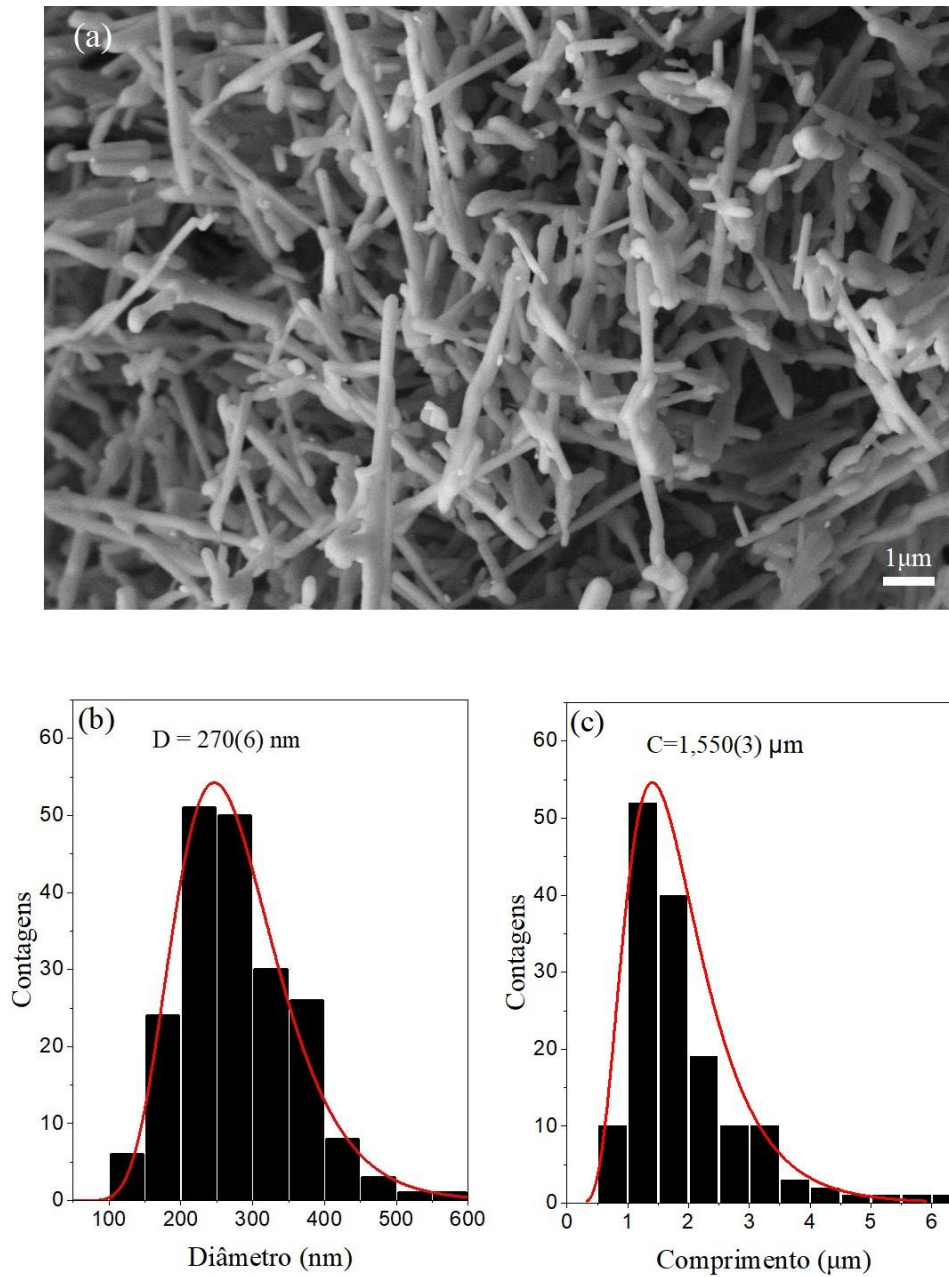
**Figura 4.2:** (a) Imagem em Microscopia Eletrônica de Varredura, em alta magnificação da amostra  $\alpha\text{-AgVO}_3$ . (b) Histograma dos diâmetros dos microbastões  $\alpha\text{-AgVO}_3$ . (c) Histograma dos comprimentos dos microbastões  $\alpha\text{-AgVO}_3$ .



Fonte: Imagem autoral (2023).



**Figura 4.3:** (a) Imagem em Microscopia Eletrônica de Varredura, em alta magnificação da amostra  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>. (b) Histograma dos diâmetros dos microbastões  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>. (c) Histograma dos comprimentos dos microbastões  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.



Fonte: Imagem autoral (2023).

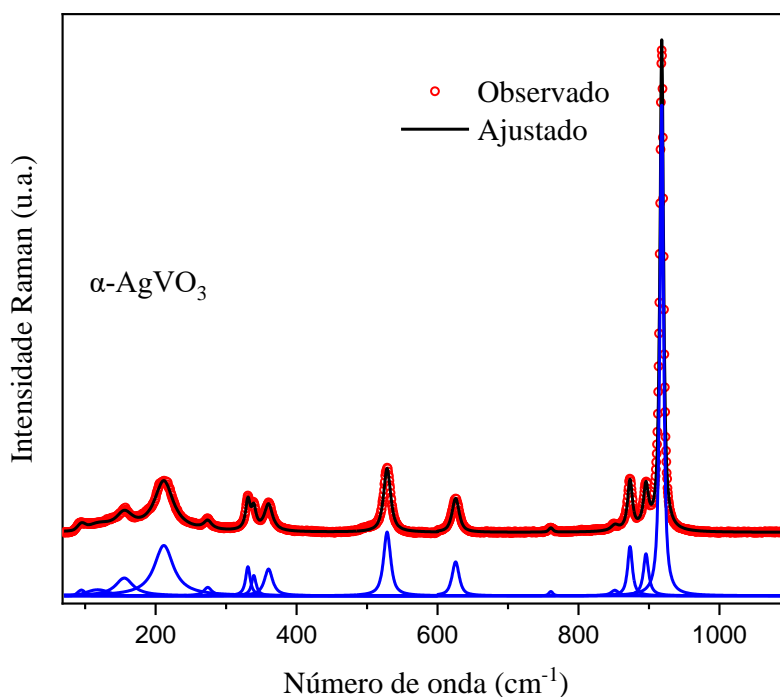
Logo, podemos concluir que, quando os microbastões  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> são expostos a altas temperatura e transita para a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, ocorre uma redução no comprimento dos microbastões e um aumento no diâmetro.



### 4.1.3 Caracterização vibracional dos microbastões $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> em temperatura ambiente

No estudo das características vibracionais da amostra, foi utilizada a espectroscopia Raman. Na Figura 4.4, é apresentado o espectro Raman experimental e ajustado da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, no intervalo de 70 a 1100 cm<sup>-1</sup>. Foram observados 15 modos vibracionais através do ajuste do espectro experimental, realizado no software *Peakfit*. O ajuste foi obtido utilizando um conjunto de perfis gaussianos somados com lorentzianos. É importante ressaltar que a quantidade de modos vibracionais observados na Figura 4.4 é menor do que a prevista pela teoria de grupo, devido à presença de picos sobrepostos. Além disso, é importante mencionar que a medida Raman foi realizada no modo single, o que impossibilitou a obtenção dos picos no intervalo de baixo número de onda de 30 a 70 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 4.4:** Espectro Raman da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, fitado utilizando a função Gaussiana+Lorentziana.



Fonte: Imagem autoral (2023).

Para atribuir os modos, fazemos referência a estudos envolvendo o LiVO<sub>3</sub>, uma estrutura similar à do  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, na qual os átomos de vanádio e oxigênio ocupam posições de simetria idênticas, e o átomo de lítio (Li) possui o mesmo sitio de simetria que o átomo de prata (Ag). As vibrações V – O são observadas na região de alta frequência (maiores que 800 cm<sup>-1</sup>). As vibrações V – O – V são observadas na região de média frequência (500 - 650 cm<sup>-1</sup>). Os

modos externos dos grupos  $(VO_4)^3$  são observados na região de baixas frequências (280 - 200  $cm^{-1}$ ) [56].

Os modos de estiramento simétrico V – O foram observados na região de alta frequência de 890–960  $cm^{-1}$  [57]. O modo de estiramento assimétrico V – O foi observado na região 850  $cm^{-1}$  [58]. A bandas Raman em 625 e 528  $cm^{-1}$  correspondem respectivamente aos modos de alongamento assimétrico e simétrico V – O – V [57]. Os modos 360, 339 e 330  $cm^{-1}$  são atribuídos aos modos de deformação O – V – O [59]. O modo Raman em 273  $cm^{-1}$  é devido ao íon  $(VO_4)^{-3}$ , enquanto que banda em 211  $cm^{-1}$  é devida ao modo de vibração V – O – V [58]. Os modos Raman ativos abaixo de 160  $cm^{-1}$  são atribuídos as vibrações da rede [56,59].

A Tabela 4.2 apresenta a posição dos picos Raman deste trabalho e uma referência [60] da estrutura  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, além da atribuição dos mesmos.

**Tabela 4.2:** Número de onda experimental dos modos e bandas Raman  $\omega_{obs}$  ( $cm^{-1}$ ), Número de onda da referência  $\omega_{ref}$  e atribuição dos modos.

$\omega_{obs}$ ( $cm^{-1}$ ) $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> Neste trabalho	$\omega_{ref}$ ( $cm^{-1}$ ) $\alpha$ -AgVO <sub>3</sub> Referência [60]	Atribuição dos modos [59,60,61,62]
94	-	Modos da rede
117	-	Modos da rede
155	153	Modos da rede
211	211	$\nu_4$ (V-O-V)
273	271	$\nu_4$ $(VO_4)^{-3}$
330	328	$\nu_3$ (O-V-O)
339	335	$\nu_3$ (O-V-O)
360	357	$\nu_3$ (O-V-O)
528	526	$\nu_1$ (V-O-V)

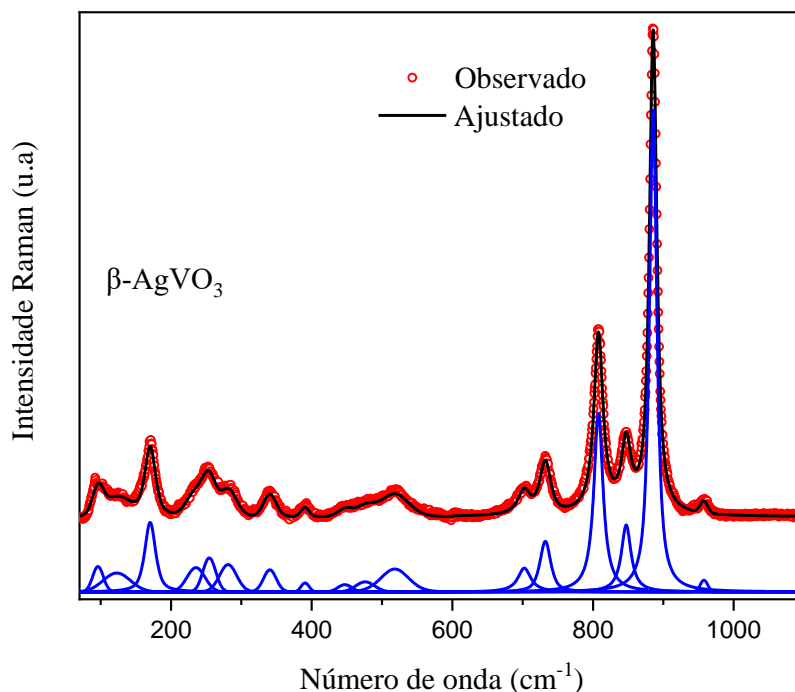
625	624	$\nu_2$ (V-O-V)
760	761	-
851	849	$\nu_2$ (V-O)
873	873	-
895	896	$\nu_1$ (V-O)
918	919	$\nu_1$ (V-O)

$\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  correspondem a estiramento simétrico, estiramento assimétrico, deformações angulares e modos deformados. Com base na Tabela 4.2, verifica-se uma concordância clara entre os modos vibracionais Raman da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> observados neste estudo e aqueles relatados na literatura.

#### 4.1.4 Caracterização vibracional dos microbastões $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em temperatura ambiente

Na Figura 4.5, é apresentado o espectro Raman do cristal  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> observado experimentalmente e ajustado no intervalo de 70 a 1100 cm<sup>-1</sup>. Foram observados 17 modos vibracionais através do ajuste do espectro experimental, realizado no software *Peakfit*, utilizando um conjunto de perfis gaussianos somados com lorentzianos. A quantidade de modos vibracionais observados na Figura 5.5 é menor do que a prevista pela teoria de grupo, devido aos mesmos motivos mencionados anteriormente para o cristal  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>.

**Figura 4.5:** Espectro Raman da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, fitado utilizando a função Gaussiana+Lorentziana.



Fonte: Imagem autoral (2023).

O pico em  $956\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico dos tetraedros de  $\text{VO}_4$ , o pico localizado em  $885\text{ cm}^{-1}$  corresponde as vibrações de estiramento simétricas do V-O-V. A banda em  $847\text{ cm}^{-1}$  é devido aos estiramentos vibracionais do grupo  $\text{VO}_3$  no íon de  $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4-}$  [61].

A banda em  $807\text{ cm}^{-1}$  está associada com as vibrações das ligações de Ag-O-Ag. O modo em  $732\text{ cm}^{-1}$  ocorre devido aos estiramentos assimétricos de V-O-V. A banda em  $518\text{ cm}^{-1}$  é devido aos estiramentos assimétricas das ligações de V-O-V. As bandas que estão localizadas em  $390\text{ cm}^{-1}$  e  $340\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente aos modos deformados do tetraedro  $[\text{VO}_4]^3$  [61,62]. O modo em  $246\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos modos de flexão do tetraedro  $[\text{VO}_4]^3$ . Os picos Raman em  $281\text{ cm}^{-1}$ ,  $235\text{ cm}^{-1}$ ,  $170\text{ cm}^{-1}$  e  $122\text{ cm}^{-1}$  são característicos da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> [63,64].

A Tabela 4.3 apresenta a posição dos picos Raman deste trabalho e uma referência [21] da estrutura  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, além da atribuição dos mesmos.

**Tabela 4.3:** Número de onda experimental dos modos e bandas Raman  $\omega_{\text{obs}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), Número de onda calculado  $\omega_{\text{calculado}}$  e atribuição dos modos.

$\omega_{\text{obs}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\beta\text{-AgVO}_3$ Neste trabalho	$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\beta\text{-AgVO}_3$ Referência [63]	Atribuição dos modos [61–64]
96	93	A'
122	124	A''
170	161	A'
235	226	A'
254	246	$\nu_3$ (unidades de $\text{VO}_4$ )
281	272	A'
340	334	$\nu_4$ ( $\text{VO}_4$ )
390	383	$\nu_4$ ( $\text{VO}_4$ )
447	442	A'
476	488	$\nu_1$ (V-O-V)
518	514	$\nu_2$ (V-O-V)
699	678	A''
732	731	$\nu_2$ (V-O-V)
807	804	$\nu_1$ (Ag-O-Ag)
847	845	$\nu_1$ (Grupos de $\text{VO}_4$ )
885	884	$\nu_1$ (V-O-V)
956	947	$\nu_1$ (unidades de $\text{VO}_4$ )

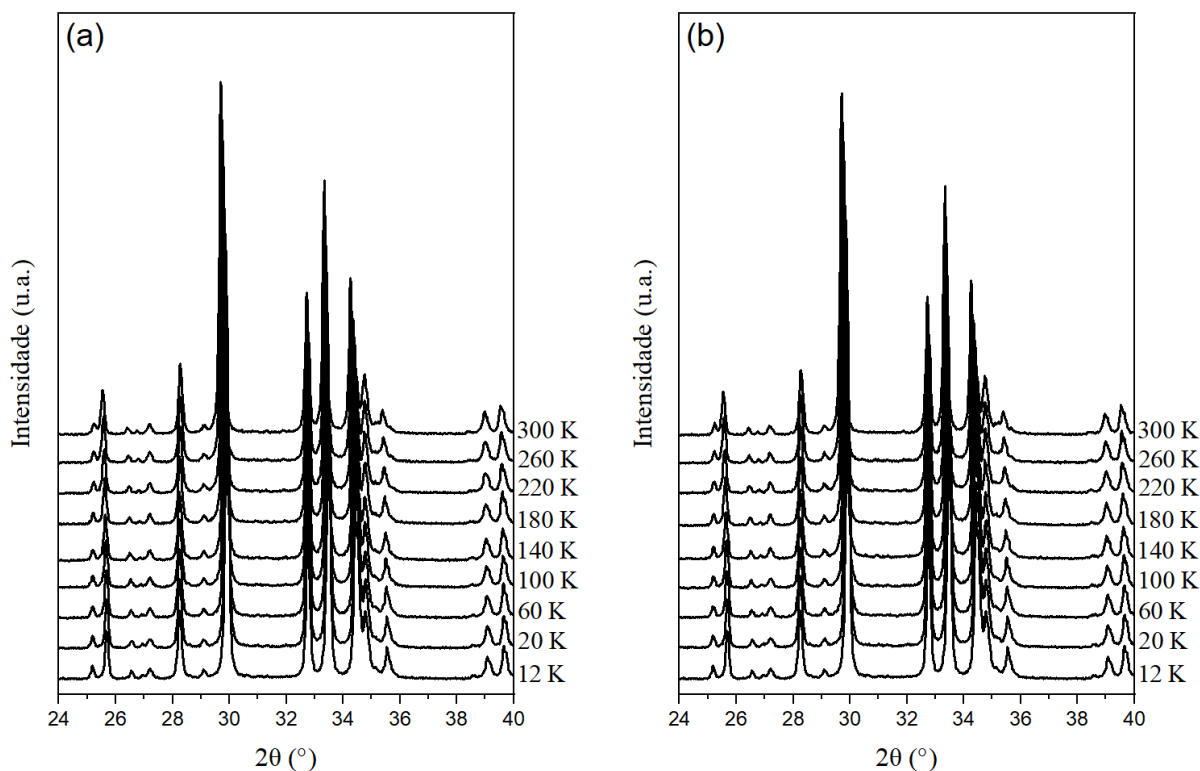
$\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$  correspondem a estiramento simétrico, estiramento assimétrico, deformações angulares e modos deformados. Com base na Tabela 4.3, é evidente a concordância entre os modos vibracionais Raman da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> observados neste trabalho e os relatados na literatura.

## **4.2 Estudo de transição de fase em função da temperatura**

### **4.2.1 Difração em Raios X em baixa temperaturas do $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>**

Iniciamos o estudo da transição de fases do material  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> por medidas de Difração de Raios X *in situ* em pó, nas faixas de 300 K a 12 K, com intervalo de 20 K entre cada medida. Na Figura 4.6 (a), são apresentados os padrões de Difração de Raios X da estrutura cristalina  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> durante o resfriamento, abrangendo o intervalo de 300 a 12 K. Já na Figura 4.6 (b), são mostrados os padrões de Difração de Raios X da estrutura cristalina  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> durante o retorno à temperatura ambiente, no intervalo de 12 a 300 K. Observou-se que não ocorreram alterações significativas nos picos de difração, indicando a ausência de transições de fase no intervalo de baixas temperaturas.

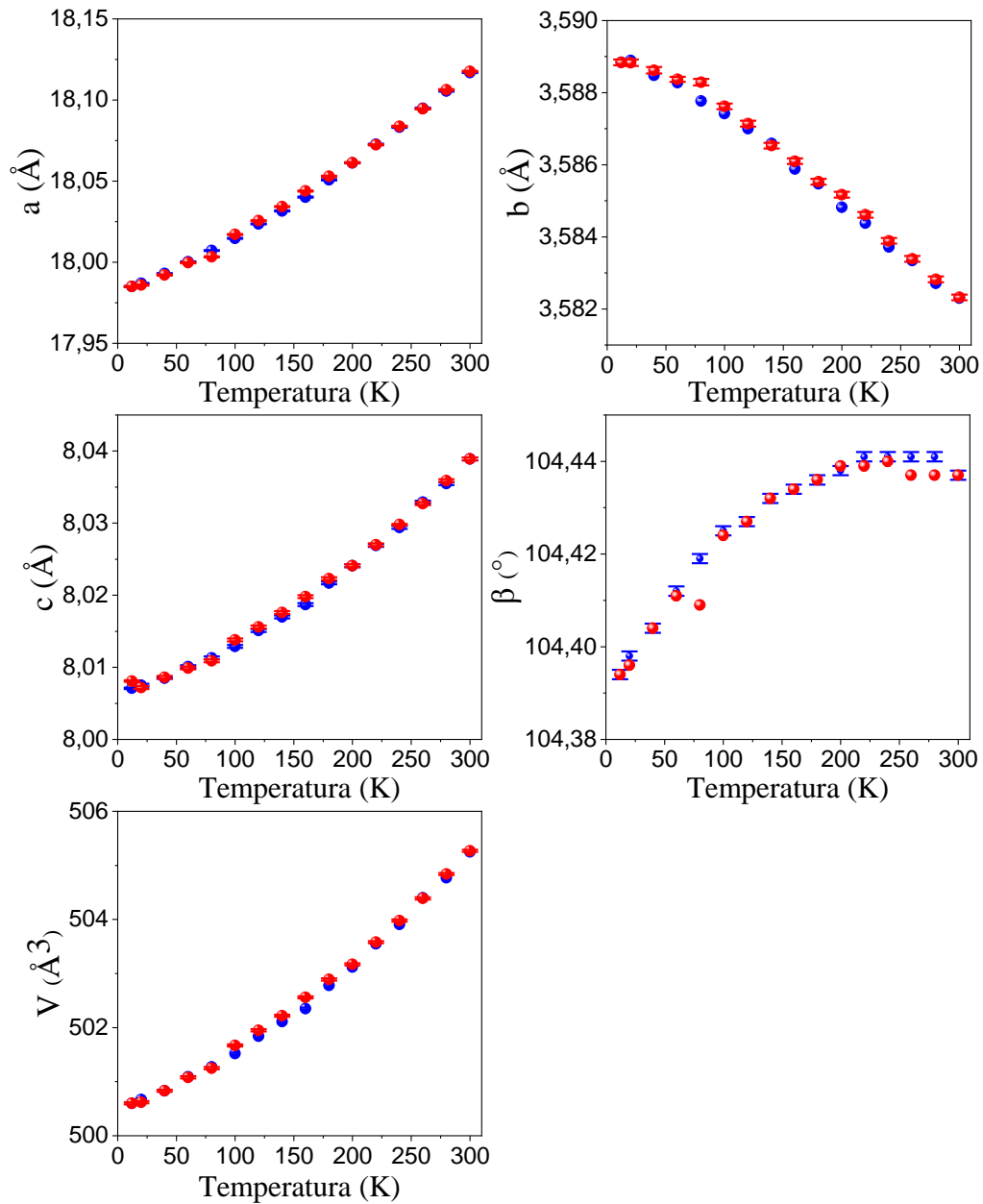
**Figura 4.6:** (a) Difratograma da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> durante o resfriamento, nas faixas de 300 a 12 K, no intervalo de 24° a 40°. (b) Difratograma da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> durante o aquecimento, nas faixas de 12 K a 300 K, no intervalo de 24° a 40°.



Fonte: Imagem autoral 2023.

Para analisar o comportamento dos parâmetros de rede, foram realizados refinamentos Pawley em todos os difratogramas, para cada temperatura. Na Figura 4.7, os parâmetros de rede durante o resfriamento são representados por bolas azuis, enquanto as bolas vermelhas representam os parâmetros de rede durante o retorno à temperatura ambiente. Observa-se na Figura 4.7 que o volume e os parâmetros  $a$ ,  $c$  e  $\beta$  aumentam com a elevação da temperatura. No entanto, o parâmetro de rede  $b$ , demonstra um comportamento oposto, aumentando enquanto a temperatura diminui. Os parâmetros de rede da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> nos experimentos em função da temperatura não demonstraram histerese.

**Figura 4.7:** Parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  e Volume obtidos pelo refinamento Rietveld durante o resfriamento (bolas azuis) e durante o aquecimento (bolas vermelhas) da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> no intervalo de baixas temperaturas (12 – 300 K).



Fonte: Imagem autoral (2023).

Após a obtenção dos parâmetros de rede do  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, é possível obter os coeficientes de expansão térmica utilizando as seguintes equações:

$$\frac{a - a_{300\text{ K}}}{a_{300\text{ K}}} = \alpha \Delta T, \quad (28)$$

$$\frac{b - b_{300\text{ K}}}{b_{300\text{ K}}} = \alpha \Delta T, \quad (29)$$



$$\frac{c - c_{300\text{ K}}}{c_{300\text{ K}}} = \alpha \Delta T, \quad (30)$$

$$\frac{V - V_{300\text{ K}}}{V_{300\text{ K}}} = \alpha \Delta T, \quad (31)$$

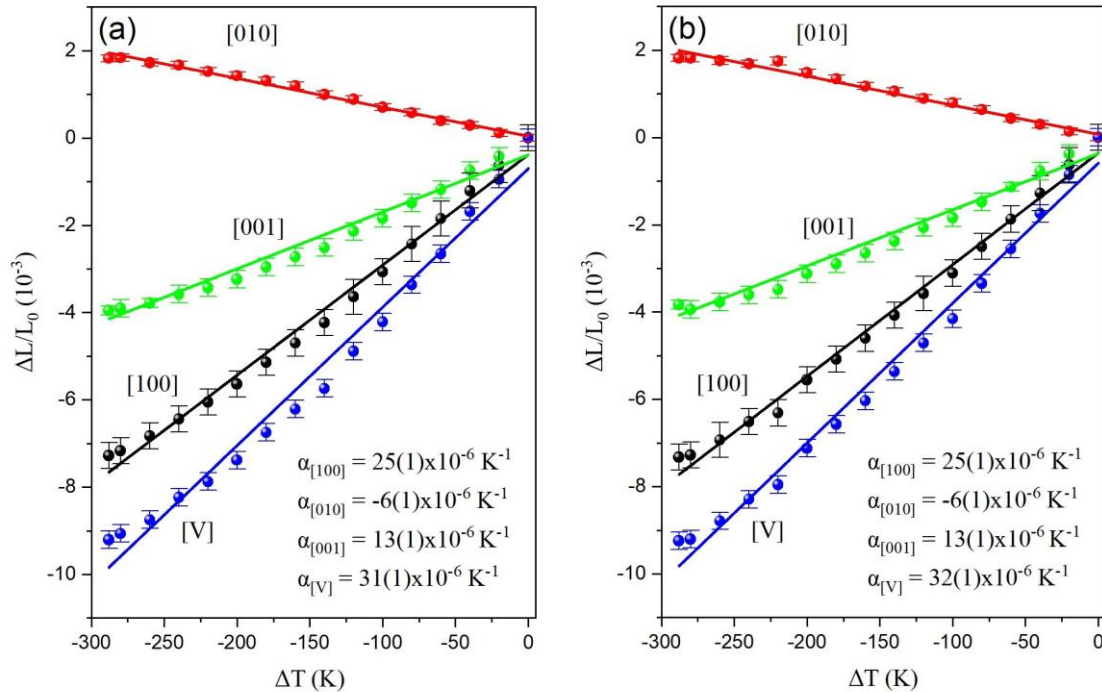
onde  $a$  ( $b$ ,  $c$ ,  $V$ )<sub>300 K</sub> representa o parâmetro  $a$  ( $b$ ,  $c$ ,  $V$ ) na temperatura de 300 K,  $\Delta T$  o intervalo de temperatura e  $\alpha$  o coeficiente de expansão térmica.

A Figura 4.8 (a), apresenta os coeficientes de expansão térmica dos eixos  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e do Volume, no intervalo de 300 K a 12 K, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 25(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = -6(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 13(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 31(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . A Figura 4.8 (b) apresenta os coeficientes de expansão térmica dos eixos  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e Volume, no intervalo de 12 K a 300 K, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 25(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = -6(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 13(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 32(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Os valores dos coeficientes no resfriamento e aquecimento são bem próximos, assim demonstrando uma grande estabilidade térmica em baixas temperaturas para a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

A partir das Figuras 4.8 (a) e (b), observamos que na direção [010] o coeficiente de expansão térmica possui valor negativo, ou seja, ocorreu uma expansão térmica negativa, enquanto que os valores dos coeficientes nas direções [100] e [001] são positivas, mostrando assim uma expansão térmica positiva.

As expansões térmicas positivas são amplamente observadas na natureza, enquanto as expansões térmicas negativas são fenômenos mais raros. A compreensão completa desse fenômeno de expansão térmica negativa é um objeto de pesquisa atual [65,66]. Além disso, materiais que exibem essa propriedade podem ser utilizados como compensadores de expansão térmica em equipamentos óticos de alta precisão [67], restaurações dentárias [68] e sensores[69]

**Figura 4.8:** (a) Coeficientes de expansão térmica da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> nos eixos a, b, c e Volume (V) durante o resfriamento no intervalo de baixas temperaturas (12 – 300 K). (b) Coeficientes de expansão térmica da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> eixos a, b, c e Volume (V) durante o aquecimento no intervalo de baixas temperaturas (300 – 12 K).

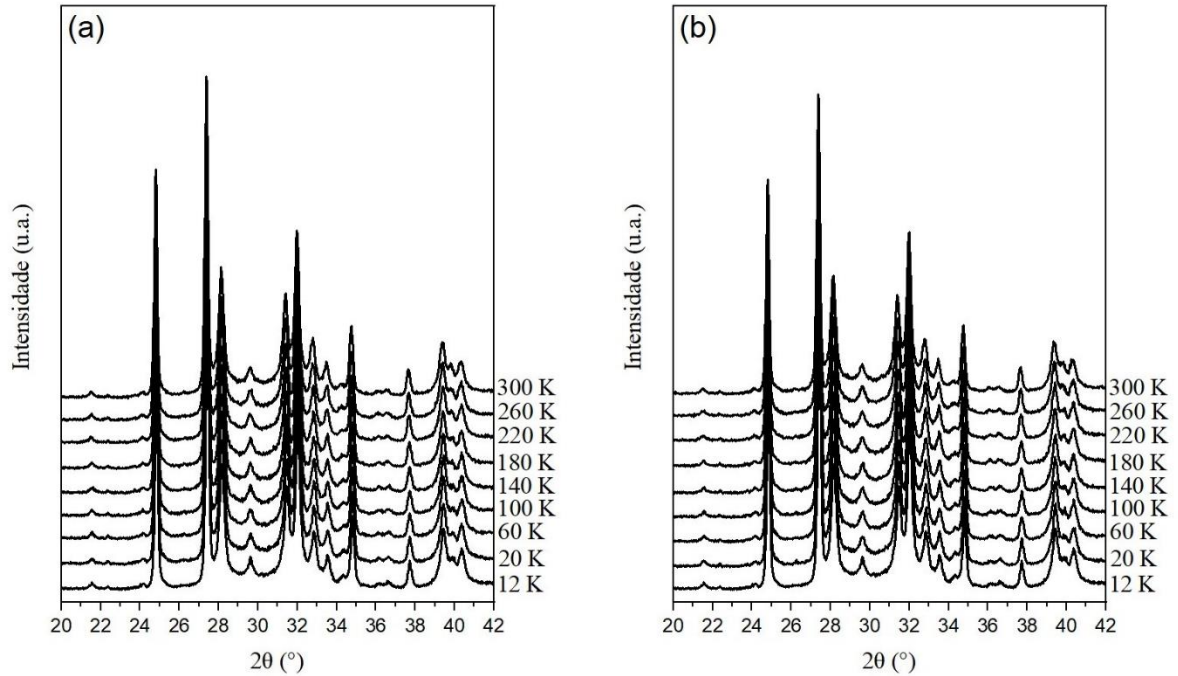


Fonte: Imagem autoral (2023).

#### 4.2.2 Difração de Raios X em baixa temperaturas do $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>

Ainda no estudo em baixas temperaturas temos o material  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> por medidas de Difração de Raios X *in situ* em pó, nas faixas de 300 K a 12 K, com intervalo de 20 K entre cada medida. Na Figura 4.9 (a), são apresentados os padrões de Difração de Raios X da estrutura cristalina  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o resfriamento, abrangendo o intervalo de 300 a 12 K. Já na Figura 4.9 (b), são mostrados os padrões de Difração de Raios X da estrutura cristalina  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o retorno à temperatura ambiente, no intervalo de 12 a 300 K. Observou-se que não ocorreram alterações significativas nos picos de difração, indicando a ausência de transições de fase no intervalo de baixas temperaturas.

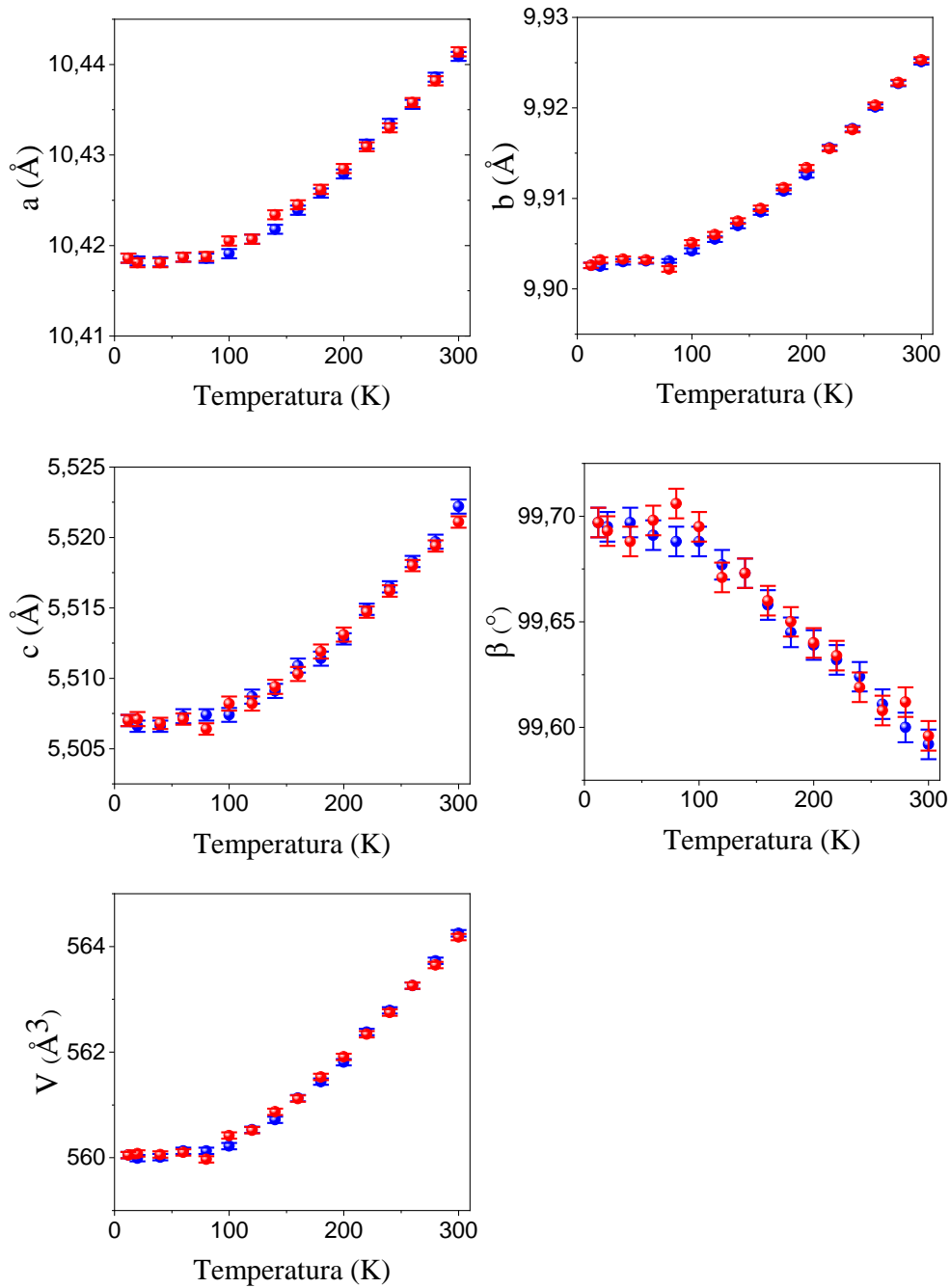
**Figura 4.9:** (a) Difratograma da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o resfriamento, nas faixas de 300 a 12 K, no intervalo de 20° a 42°. (b) Difratograma da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o aquecimento, nas faixas de 12 K a 300 K, no intervalo de 20° a 42°.



Fonte: Imagem autoral (2023).

Para analisar o comportamento dos parâmetros de rede, foram realizados refinamentos Pawley em todos os difratogramas, para cada temperatura. Na Figura 4.10, os parâmetros de rede durante o resfriamento são representados por bolas azuis, enquanto as bolas vermelhas representam os parâmetros de rede durante o retorno à temperatura ambiente. Observa-se na Figura 4.10 que o volume e os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  diminuem com a diminuição temperatura. No entanto, o parâmetro de rede  $\beta$ , demonstra um comportamento oposto, aumentando enquanto a temperatura diminui. Os parâmetros de rede da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> nos experimentos em função da temperatura não demonstraram histerese.

**Figura 4.10:** Parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\beta$  e Volume obtidos pelo refinamento Pawley durante o resfriamento (bolas azuis) e durante o aquecimento (bolas vermelhas) da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> no intervalo de baixas temperaturas (12 – 298 K).



Fonte: Imagem autoral (2023).

A variação dos parâmetros da célula unitária é ajustada com um polinômio de segunda ordem de temperatura, como mostrado na equação abaixo:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{298K}} = A + B\Delta T + C(\Delta T)^2, \quad (32)$$

onde  $\lambda$  são os parâmetros da célula unitária em T (K),  $\lambda_{298K}$  são os parâmetros da célula unitária a 298 K,  $\Delta T = (T - 298 \text{ K})$ . As curvas ajustadas para parâmetros de células normalizadas no

resfriamento e aquecimento são apresentadas, respectivamente, na Figura 4.11 (a) e (b). As constantes ajustadas (A, B e C) são os coeficientes de dilatação termica linear, não linear e o coeficiente de determinação e são mostrados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

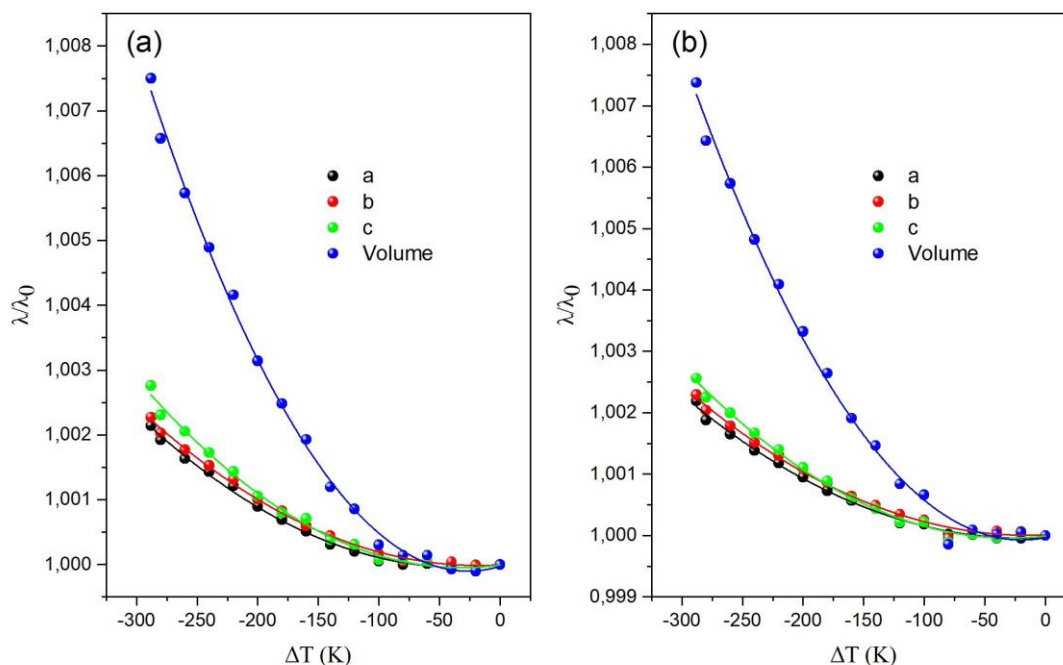
**Tabela 4.4:** Ajuste de mínimos quadrados das dimensões da célula para amostra  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o resfriamento.

Parâmetros da célula unitária	A	Bx10 <sup>-6</sup>	Cx10 <sup>-9</sup>	R <sup>2</sup>
a	0,9999	2,1206	3,3059	0,9973
b	1	1,1126	3,0845	0,9979
c	0,9999	2,5924	4,0659	0,9945
Volume	0,9999	5,7086	1,0824	0,9975

**Tabela 4.5:** Ajuste de mínimos quadrados das dimensões da célula para amostra  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o aquecimento.

Parâmetros da célula unitária	A	Bx10 <sup>-6</sup>	Cx10 <sup>-9</sup>	R <sup>2</sup>
a	0,9999	1,0609	2,9373	0,9961
b	1	7,8651	2,9664	0,9944
c	0,9999	2,2103	3,8114	0,9949
Volume	0,9999	3,9715	1,0084	0,9956

**Figura 4.11:** (a) Variações das dimensões da célula unitária (a, b, c e Volume) da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o resfriamento. (b) Variações das dimensões da célula unitária (a, b, c e Volume) da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o aquecimento.



Fonte: Imagem autoral (2023).

### 4.2.3 Difração de raios X em altas temperaturas do $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>

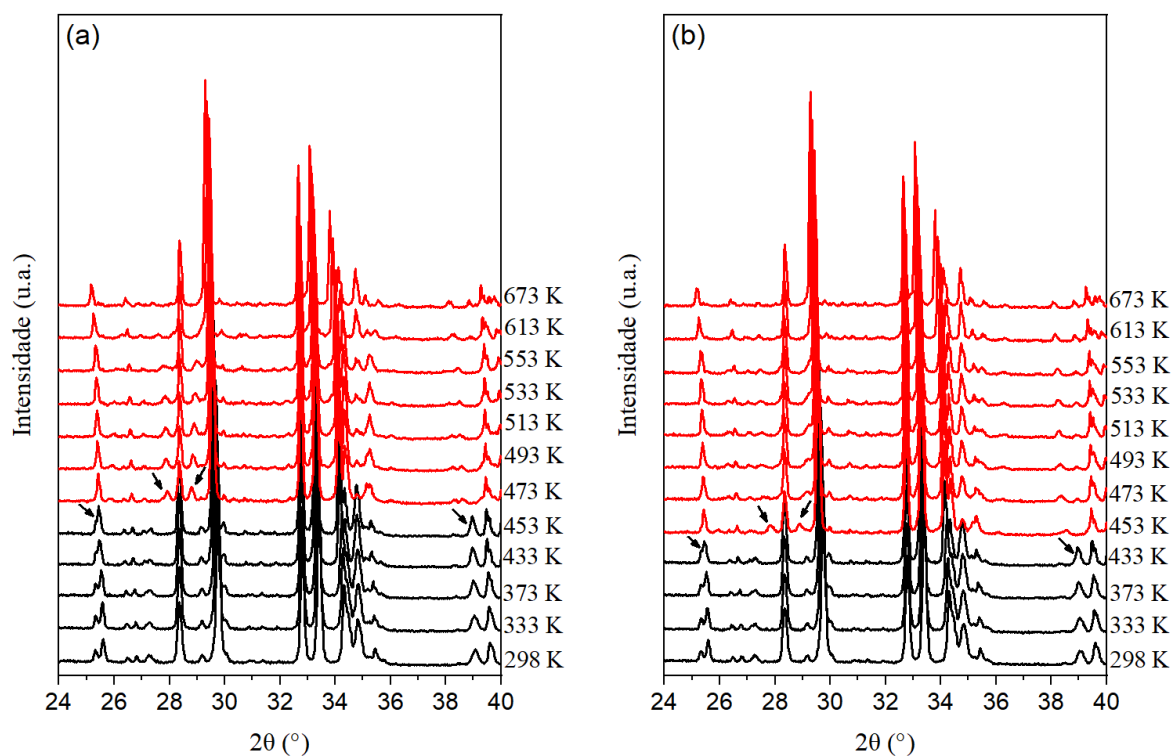
A estabilidade da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> foi comprovada por meio de análise de Difração de Raios X em baixas temperaturas. Adicionalmente, medidas de Difração de Raios X foram conduzidas em altas temperaturas, para verificar se a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> mantém sua estabilidade térmica. Na Figura 4.12 (a), são apresentados os difratogramas da amostra  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> no intervalo de 298 a 673 K, enquanto que na Figura 4.12 (b) são apresentados os difratogramas da amostra  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> no intervalo de 673 a 298 K.

Ao analisarmos a Figura 4.12 (a), é possível observar o aparecimento e o desaparecimento de picos de difração em 473 K, demonstrando uma transição de fase abrupta do material. Além disso, podemos observar diversas mudanças em 473 K, como o aparecimento dos picos em 27,9° e 28,8°, que se deslocam para a direita com o aumento da temperatura. Também ocorre o desaparecimento dos picos em 25,3° e 38,9°. O pico em 35,2° se divide em dois, um em 35,1° e outro em 35,4°, e ambos se deslocam em direções opostas um do outro com o aumento da temperatura no intervalo de 473 a 673 K.

Outra mudança observada na Figura 4.12 (a) é o aparecimento de um pico em  $38,6^\circ$ , que ganha intensidade e se desloca para a esquerda com o aumento da temperatura no intervalo de 473 a 673 K. Também ocorrem mudanças na intensidade de diversos planos em todo o padrão de Raios X, demonstrando uma transição de fase entre 453 e 473 K da fase monoclinica  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> para uma fase triclinica que denominamos  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>.

Na Figura 4.12 (b), observamos que o pico em  $35,2^\circ$  reaparece em 453 K, devido à junção de dois picos que estão se aproximando com a diminuição da temperatura, assim como o deslocamento do pico em  $38,9^\circ$  para a direita no intervalo de 673 a 453 K. Também é observado o aparecimento dos picos em  $25,3^\circ$  e  $38,9^\circ$  em 433 K, além do desaparecimento dos picos em  $27,9^\circ$  e  $28,8^\circ$  em 453 K. Essas mudanças demonstram que o material sofre uma transição de fase reversível entre 453 e 433 K da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> para a fase inicial  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

**Figura 4.12:** (a) Difratograma da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K. (b) Difratograma da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> durante o resfriamento, no intervalo de 673 a 298 K.



Fonte: Imagem autoral (2023)

Para determinar a estrutura cristalina na fase de alta temperatura em 473 K, denominada  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>, utilizamos o programa Topas. Inicialmente, indexamos os planos cristalinos e selecionamos as redes de Bravais monoclinica e triclinica com base na relação de grupo e subgrupo, levando em consideração o fato de que a fase estava previamente no grupo espacial  $C/m$  antes da transição. Em seguida, o programa apresentou várias soluções com base no valor

do GOF (Goodness of Fit) e no volume. Entre as soluções propostas, escolhemos aquela que refinou melhor os parâmetros de rede, obtendo assim os parâmetros de rede e descobrindo o grupo espacial ao qual a estrutura cristalina pertencia, o que nos permitiu resolver parcialmente a estrutura da fase de alta temperatura [70]. Dessa forma, confirmamos que o material  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, do grupo espacial C/m na fase monoclínica, transitou para a fase triclínica ( $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>), pertencente ao grupo espacial P-1. Os parâmetros de rede dessa nova fase em 473 K são evidenciados na Tabela 4.6, e a Figura 4.13 exibe o difratograma observado e calculado em 473 K.

Também foram realizados refinamentos Pawley nos experimentos de altas temperaturas em cada medida, e a variação dos parâmetros de rede é mostrada na Figura 4.14. Os parâmetros no intervalo de 298 a 473 K são mostrados na Figura 4.14 apresentam um comportamento similar ao experimento de baixas temperaturas, como o aumento de a, c e volume, e a diminuição dos parâmetros  $\beta$  e b com o aumento da temperatura. No entanto, esse comportamento não se mantém devido à transição de fase em 473 K.

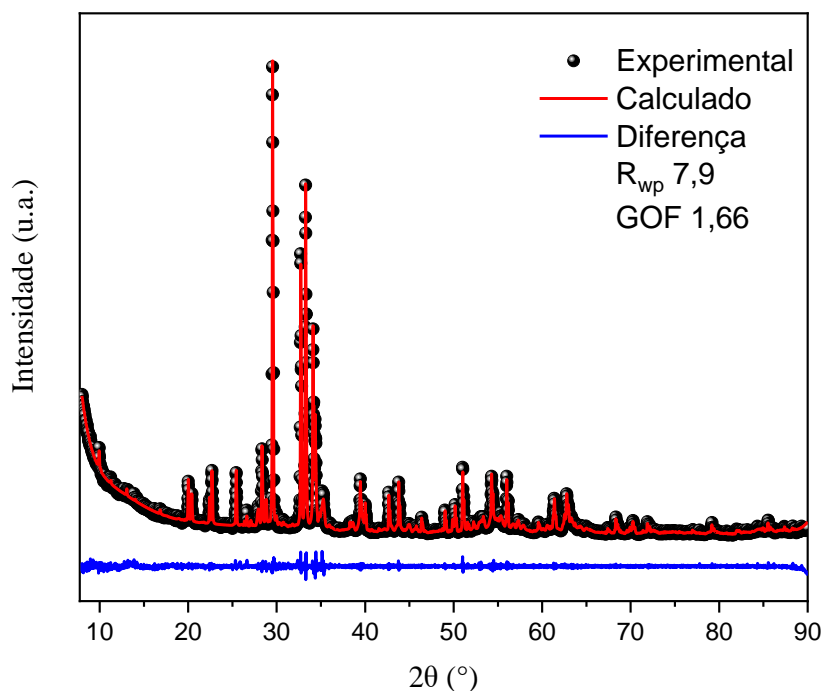
**Tabela 4.6:** Parâmetros de rede refinados por Pawley da fase de alta temperatura ( $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>) em 473 K.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Volume (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>
16,1483	6,640	9,598	107,88	103,321	91,09	948,7	7,24 %
(8)	(2)	(1)	(2)	(5)	(2)	(3)	

Fonte: Autor (2023).



**Figura 4.13:** Refinamento Pawley do difratograma em 473 K da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>.

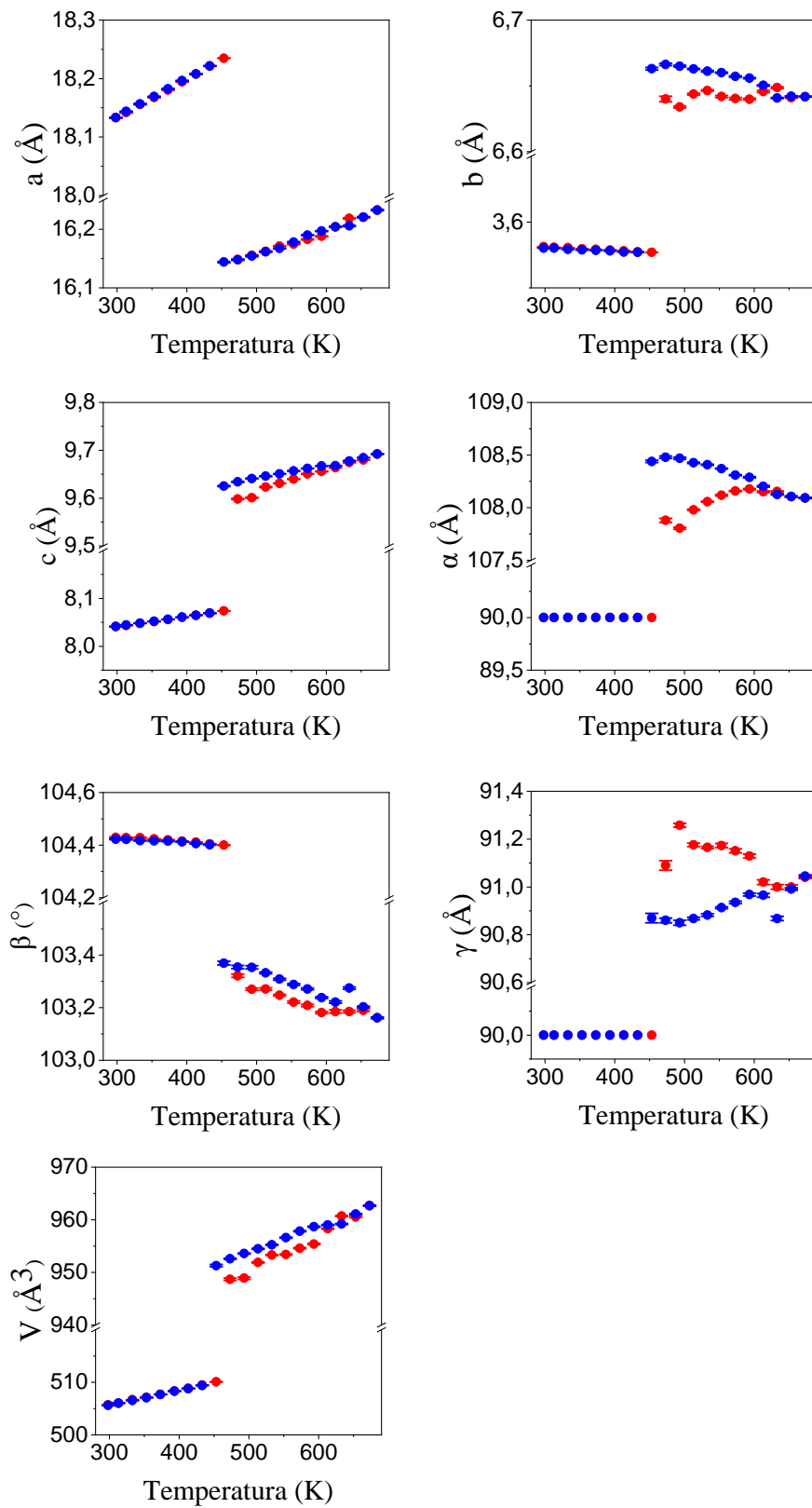


Fonte: Imagem autoral (2023).

Após determinar a estrutura em 473 K, foram realizados refinamentos Pawley no intervalo da fase de alta temperatura para cada temperatura. A Figura 4.14 mostra a evolução dos parâmetros com o aumento da temperatura, no intervalo de 473 a 673 K. Observamos que os parâmetros  $a$  e  $c$  aumentam com a temperatura, sendo que o parâmetro de rede  $b$  não apresenta uma grande variação em seus valores. Em relação aos ângulos, observamos uma diminuição de  $\alpha$  e  $\gamma$  com o aumento da temperatura, enquanto  $\beta$  praticamente se mantém constante. Em relação ao volume, ocorre uma contração seguida de um crescimento constante com o aumento da temperatura. Nesta fase triclinica de alta temperatura ( $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>), observam-se picos difratados mais largos nos difratogramas, resultando em uma sobreposição mais significativa entre os picos. Isso, por sua vez, leva a uma maior imprecisão nos valores dos parâmetros de rede no intervalo de 473 a 673 K.

Na Figura 4.14, observamos no intervalo de 673 a 453 K que os parâmetros  $a$ ,  $c$ ,  $\gamma$  e Volume diminuem com a diminuição da temperatura enquanto que os parâmetros  $b$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  aumentam com a diminuição da temperatura. Após o aquecimento o material retorna a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> e o comportamento dos parâmetros de rede no intervalo 433 a 298 K se mantem similares aos parâmetros de rede durante o aquecimento da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> no intervalo de 298 a 453 K.

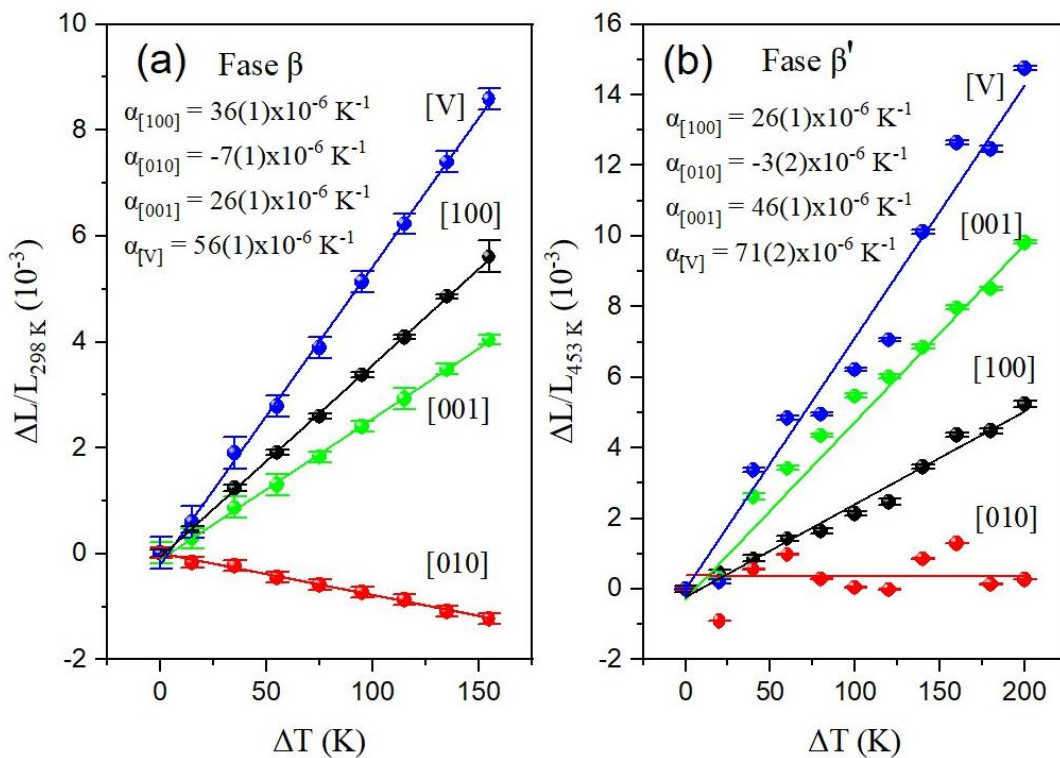
**Figura 4.14:** Parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e Volume obtidos pelo refinamento Pawley durante o aquecimento (bolas vermelho) e durante o resfriamento (bolas azuis) da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> no intervalo de altas temperaturas (298 – 673 K)..



Fonte: Imagem autoral (2023)

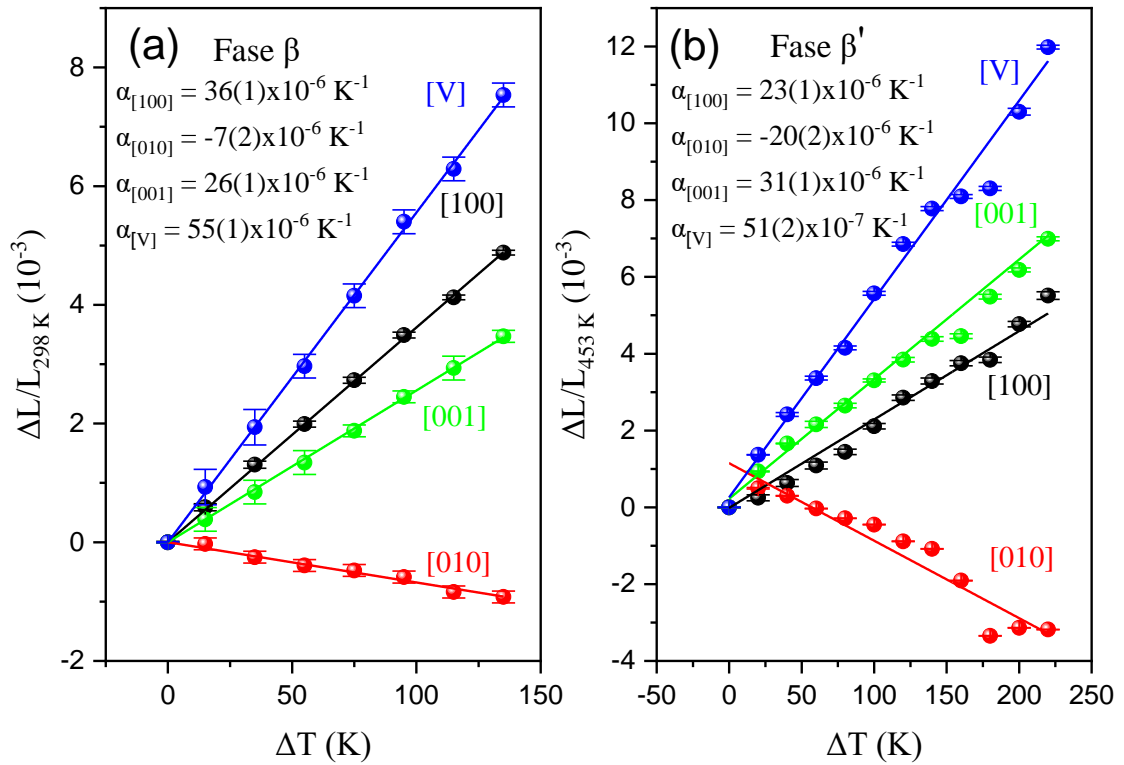
A partir dos parâmetros refinados, foi possível obter os coeficientes de expansão térmica da mesma forma que foi feito para as análises de baixas temperaturas. A Figura 4.15 (a) apresenta os coeficientes de expansão térmica dos eixos a, b, c e do Volume, no intervalo de 298 K a 453 K da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 36(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = -7(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 26(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 56(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Na Figura 5.16, podemos observar que os coeficientes de expansão térmica até antes da transição em 473 K possuem o mesmo comportamento que em baixas temperaturas, onde a direção [010] exibe uma expansão térmica negativa, enquanto os coeficientes de expansão térmica das outras direções mostram uma expansão positiva.

**Figura 4.15:** (a) Coeficientes de expansão térmica da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> nos eixos a, b, c e Volume (V), durante o aquecimento, no intervalo de altas temperaturas (298 – 453 K). (b) Coeficientes de expansão térmica da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> nos eixos a, b, c e Volume (V), durante o aquecimento, no intervalo de altas temperaturas (473 – 673 K).



Fonte: Imagem autoral (2023).

**Figura 4.16:** (a) Coeficientes de expansão térmica da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> nos eixos a, b, c e Volume (V), durante o resfriamento, no intervalo de altas temperaturas (433 – 298 K). (b) Coeficientes de expansão térmica da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> nos eixos a, b, c e Volume (V), durante o resfriamento, no intervalo de altas temperaturas (673 – 453 K).



Fonte: Imagem autoral (2023).

Com os parâmetros determinados no intervalo da fase triclinica, podemos determinar os coeficientes de expansão térmica por meio das equações de expansão térmica dos parâmetros a, b, c e volume, como mencionado anteriormente. A Figura 4.15 (b) apresenta os coeficientes de expansão térmica dos eixos a, b, c e Volume, no intervalo de 473 K a 673 K, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 26(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = -3(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 46(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 71(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . A fase triclinica de alta temperatura apresenta coeficientes de expansão térmica maiores em comparação com a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, indicando que essa fase triclinica possui menor estabilidade térmica do que a fase monoclinica. Como os valores dos parâmetros rede possuem um maior erro na fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>, isso é refletido nos valores dos coeficientes de expansão térmica nesse intervalo de 473 a 673 K.

A figura 4.16 apresenta os coeficientes de dilatação térmica no retorno a temperatura ambiente. Podemos observar que para a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> os coeficientes de expansão no intervalo de 433 a 298 K são similares aos valores dos coeficientes no intervalo de 298 a 453 K. A Figura

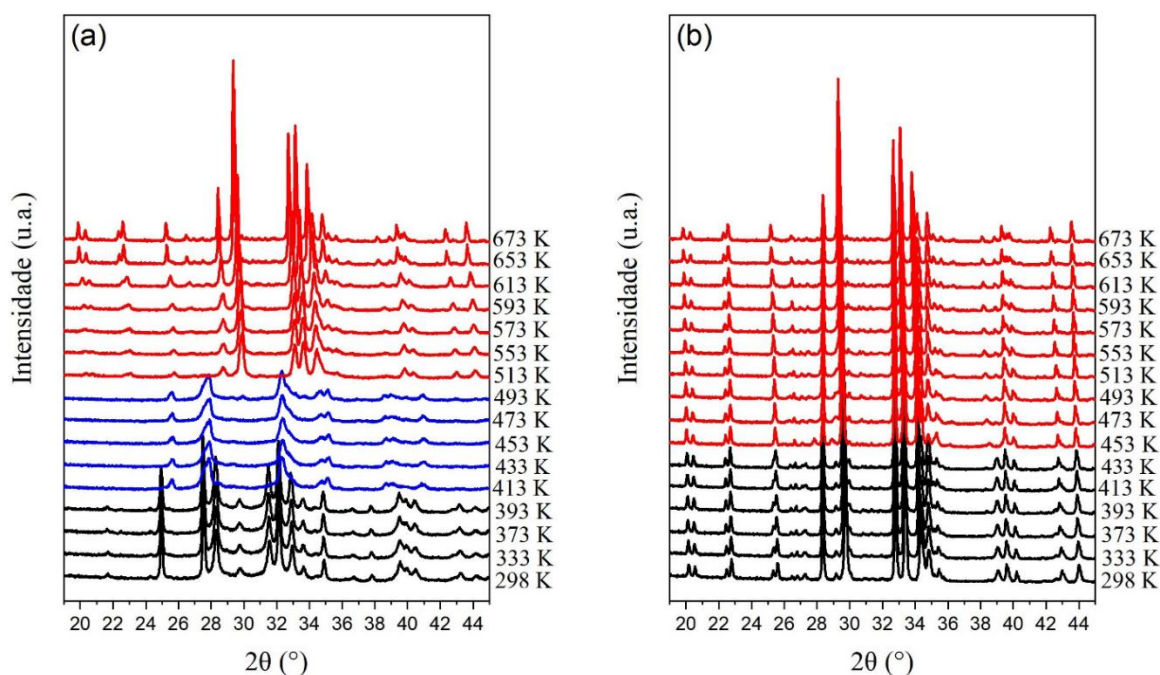
4.16 (b) apresenta os coeficientes de expansão térmica dos eixos a, b, c e Volume, no intervalo de 673 K a 453 K, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 23(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = -20(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 26(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 55(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . A Figura 5.17 (b) apresenta os coeficientes de expansão térmica dos eixos a, b, c e Volume, no intervalo de 453 K a 293 K, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 36(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = -7(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 31(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 51(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Os valores da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> variam entre o aquecimento (Figura 4.15 (b)) e o aquecimento (Figura 4.16 (b)) devido ao fato de que, durante o aquecimento, a amostra está passando pelo processo de cristalização na fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>, enquanto que, durante o resfriamento, o material já se encontra cristalizado.

#### 4.2.4 Difração em raios X em altas temperaturas do $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>

Continuamos o estudo da estabilidade térmica da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, onde foram conduzidas medidas adicionais de Difração de Raios X em altas temperaturas. Na Figura 4.17 (a), são apresentados os difratogramas da amostra  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> no intervalo de 298 a 673 K, enquanto na Figura 4.17 (b) são apresentados os difratogramas da amostra  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> no intervalo de 673 a 298 K.

Ao analisarmos a Figura 4.17 (a), é possível observar o aparecimento e o desaparecimento de picos de difração em 413 K, demonstrando uma transição de fase abrupta do material, possivelmente devido à saída da água intersticial da estrutura  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>. Essa nova fase que denominaremos  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub> apresenta picos de difração localizados em 25,5°, 27,7°, 32,3°, 34,6°, 35,1°, 38,6°, 39° e 40,1°. Esses picos são largos e de menor intensidade, indicando menor cristalinidade quando comparados à fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>. Além da transição de fase em 414 K ( $\alpha \rightarrow \alpha'$ ), os microbastões de  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> apresentam mais duas transições de fases induzidas por temperatura, uma 513 K durante o aquecimento ( $\alpha' \rightarrow \beta'$ ). Na Figura 4.17 (b) no retorno a temperatura ambiente o material passa por uma transição entre 453 e 433 K, onde há o aparecimento do pico 38,5° em 433 K e o desaparecimento dos picos em 27,7 e 28,9 em 453 K. Portanto o material passa da fase triclinica  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> para a fase monoclinica  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, essa transição já foi estudada no capítulo anterior e confirmada que se trata de transição de fase reversível.

**Figura 4.17:** (a) Difratograma da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K. (b) Difratograma da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o resfriamento, no intervalo de 673 a 298 K.



Fonte: Imagem autoral (2023).

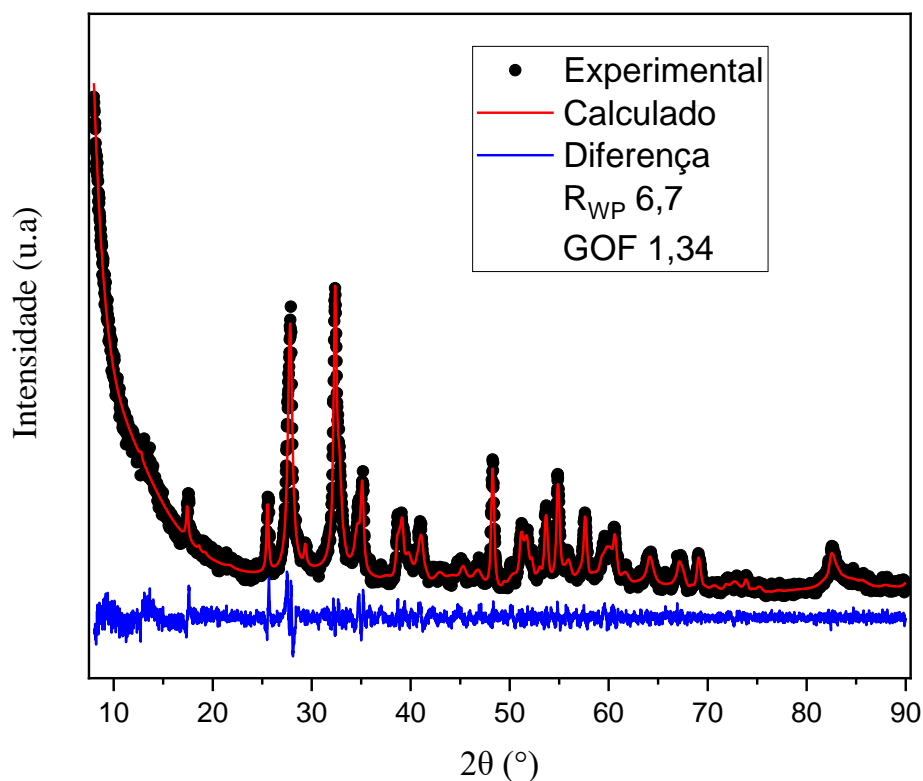
Foram realizados refinamentos pelo método de Pawley, utilizando o *software* Topas, na temperatura de 413 K para a fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub>. Assim resolvendo parcialmente a fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub> confirmamos que o material  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, do grupo espacial C2/c na fase monoclinica, transitou para a fase triclinica ( $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub>) de grupo espacial P-1. Os parâmetros de rede da fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub> em 413 K são evidenciados na Tabela 4.7, e a Figura 4.19 exhibe o difratograma observado e calculado em 413 K. Logo foi possível obter os parâmetros de rede em função da temperatura, os quais estão apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20.

**Tabela 4.7:** Parâmetros de rede refinados por Pawley da fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub> em 473 K.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	Volume (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>
10,46	9,64	5,670	89,32	100,45	90,16	562	6,7 %
(2)	(1)	(7)	(5)	(7)	(6)	(1)	

Fonte: Autor (2023).

**Figura 4.18:** Refinamento Pawley do difratograma em 413 K da fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub>



Fonte: Autor (2023).

A evolução dos parâmetros no intervalo de 298 a 393 K, conforme mostrado na Figura 4.19 (a), é similar ao comportamento em baixas temperaturas. No entanto, somente no intervalo de 413 a 493 K observam-se mudanças, uma vez que o material apresenta a transição para a fase triclinica  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub>. Isso permite a variação dos parâmetros  $\alpha$  e  $\gamma$ , enquanto os demais parâmetros também variam para valores próximos da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>.

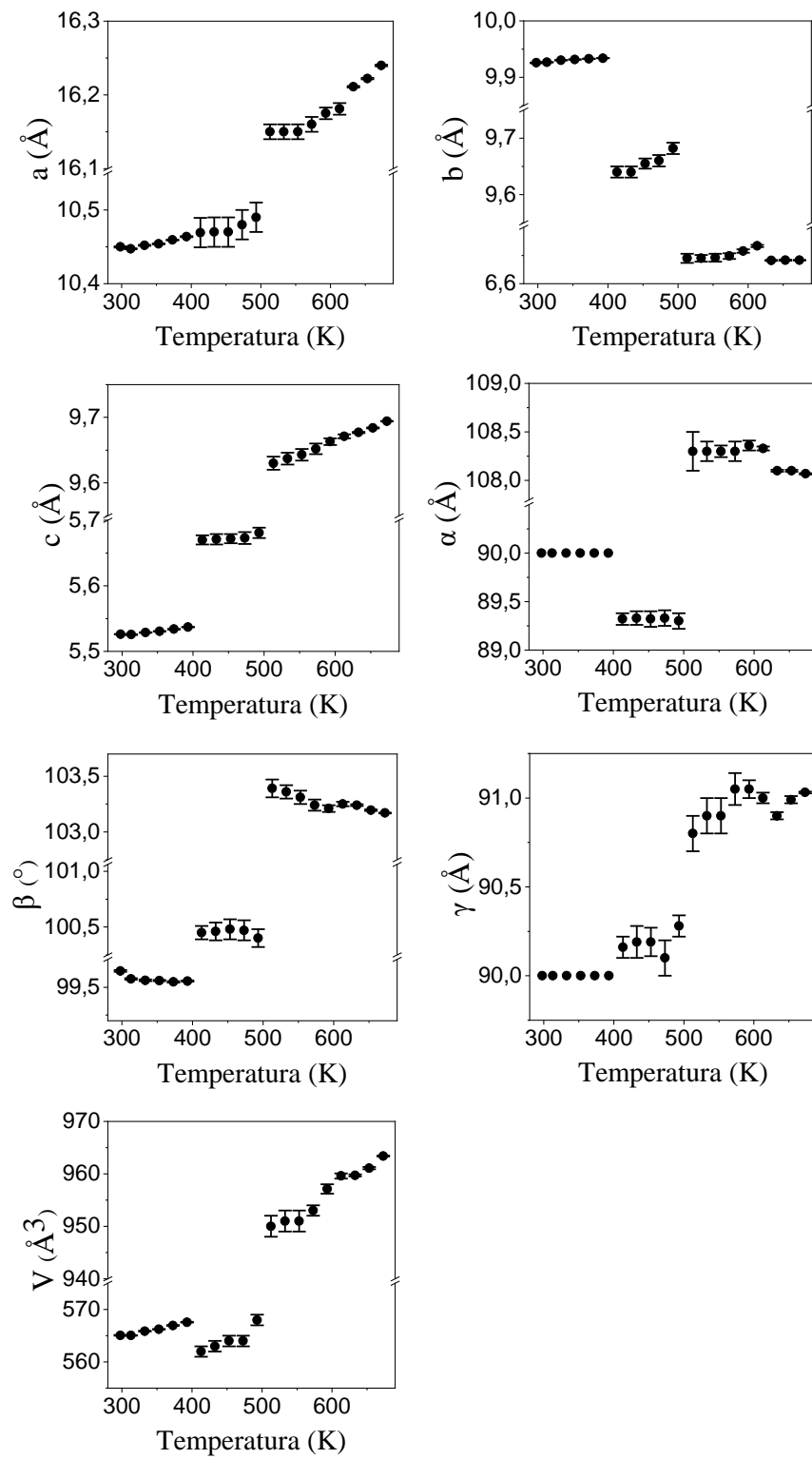
Na evolução dos parâmetros de rede com o aumento da temperatura na fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>, no intervalo de 473 a 673 K na Figura 4.19 (b), observa-se que os parâmetros  $a$  e  $c$  aumentam com a temperatura, sendo que o parâmetro de rede  $b$  não apresenta uma grande variação em seus valores. Em relação aos ângulos, nota-se uma diminuição nos ângulos  $\alpha$  e  $\beta$  à medida que a temperatura aumenta, enquanto o ângulo  $\gamma$  aumenta com o aumento da temperatura. Enquanto o volume nessa fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> praticamente dobra em relação à fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub>.

As variações dos parâmetros no retorno a temperatura ambiente são mostradas na Figura 4.20 (b), onde vemos que no intervalo de 673 a 453 K da fase triclinica  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>, os parâmetros  $b$ ,  $\alpha$  e  $\beta$  aumenta com a diminuição da temperatura, enquanto os parâmetros  $a$ ,  $c$ ,  $\gamma$  e Volume diminuem com a diminuição da temperatura. Em relação a Figura 4.20 (a) no

intervalo de 433 a 298 K da fase monoclinica  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> observamos a diminuição dos parâmetros a, c e Volume com a diminuição da temperatura, já os parâmetros b e  $\beta$  tem comportamento oposto e característico de uma expansão térmica negativa.

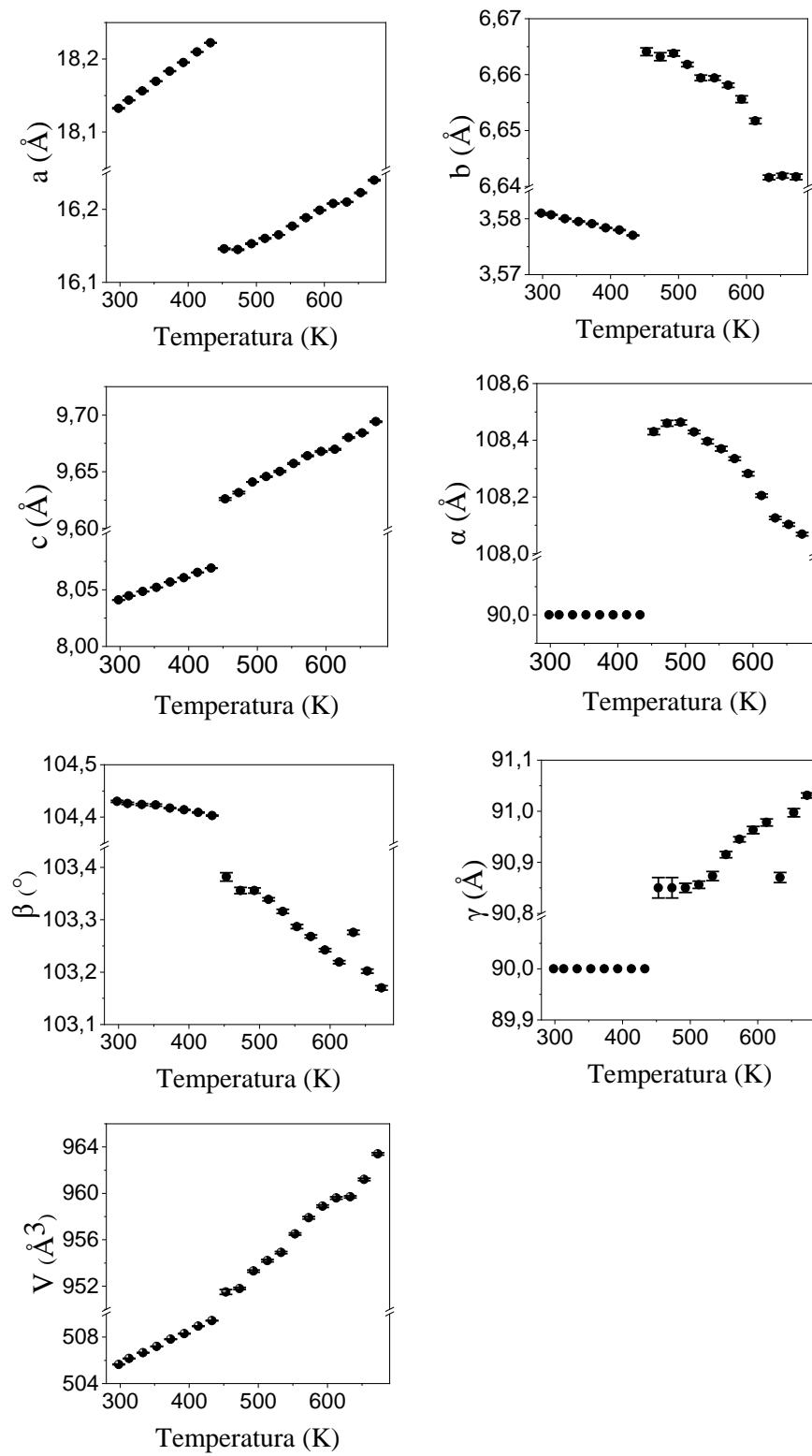


**Figura 4.19:** Parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e Volume ( $V$ ) respectivamente obtidos do refinamento Rietveld em função da temperatura, no intervalo de 298 a 673 K da fase  $\alpha$ - $\text{AgVO}_3$ .



Fonte: Imagem autoral (2023).

**Figura 4. 20:** Parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e Volume ( $V$ ) respectivamente obtidos do refinamento Pawley durante o aquecimento, no intervalo de 673 a 298 K da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>.



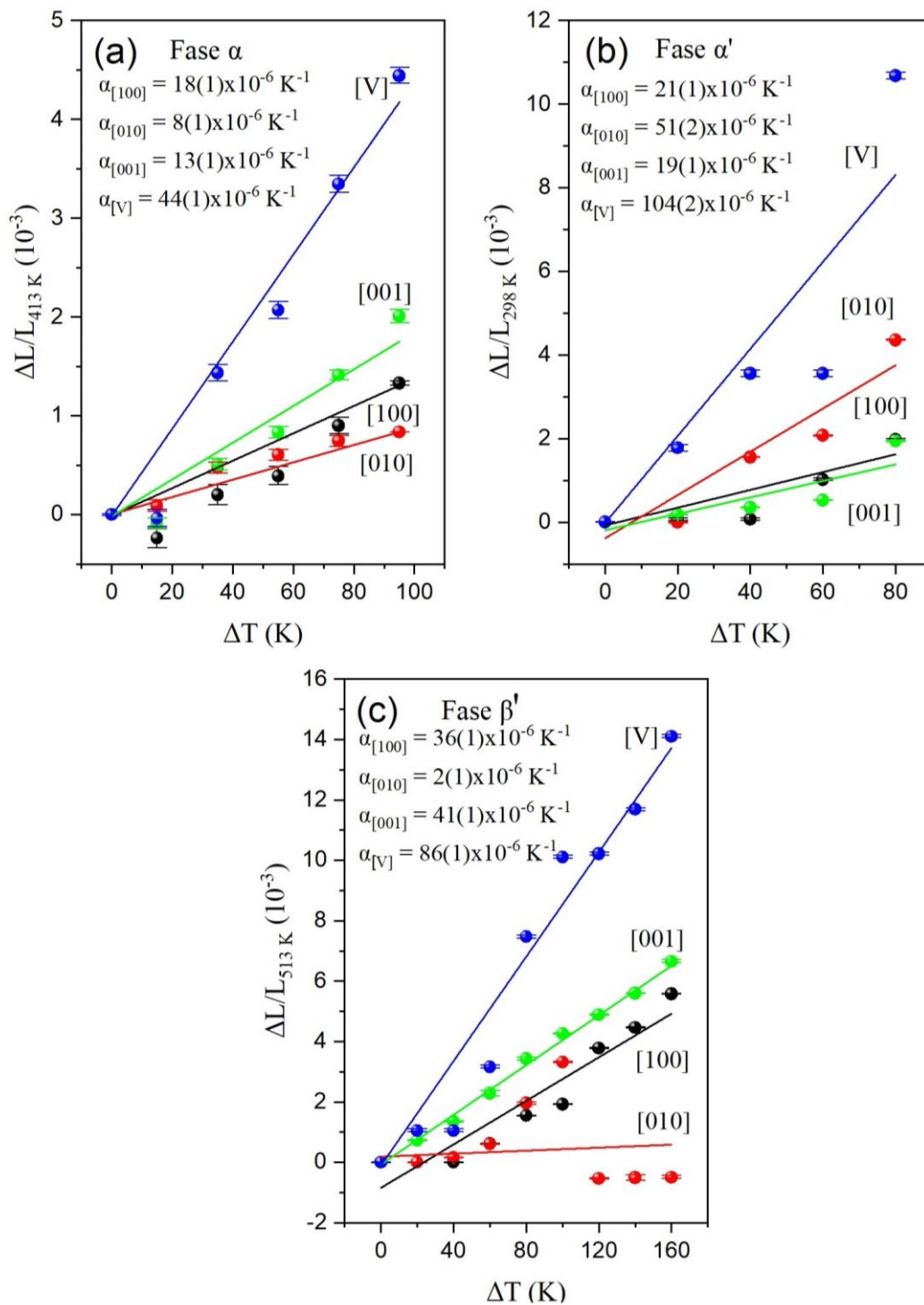
Fonte: Imagem autoral (2023).

A partir dos parâmetros refinados, foi possível encontrar os coeficientes de expansão térmica. A Figura 4.21 (a) estão apresentados os coeficientes de expansão térmica dos eixos a, b, c e do Volume, no intervalo de 298 K a 393 K da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 18(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = 8(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 13(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 44(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . A Figura 4.21 (b) são apresentados os coeficientes de expansão térmica dos eixos a, b, c e do Volume, no intervalo de 413 K a 493 K da fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub>, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 21(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = 51(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 19(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 104(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , assim vemos que os coeficientes da fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub> possuem valores menores que a fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>.

Na Figura 4.21 (c) são apresentados os coeficientes de expansão térmica dos eixos a, b, c e do Volume, no intervalo de 513 K a 673 K da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 36(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = 2(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 41(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 86(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , podemos observar que no intervalo de temperatura de 298 a 673 K o valor do coeficiente de expansão térmica na direção b foi diminuindo.

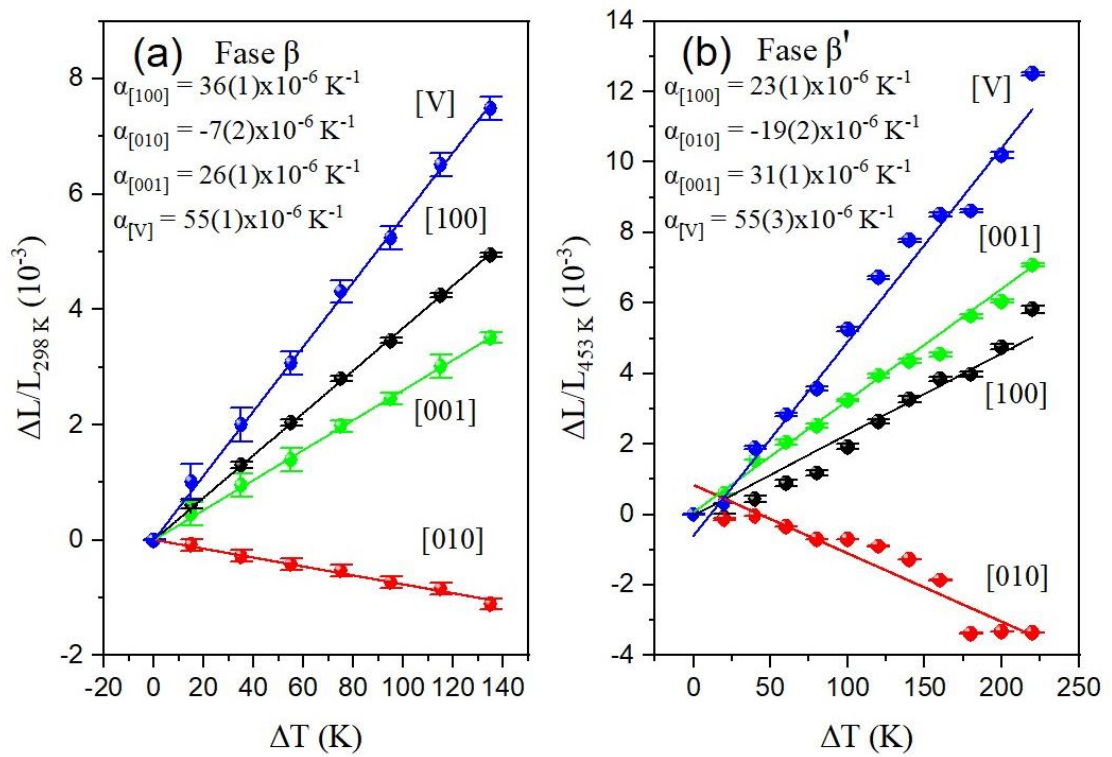
Os coeficientes de expansão térmica no retorno a temperatura ambiente são mostrados na Figura 4.22. Na Figura 4.22 (b) são apresentados os coeficientes de expansão térmica dos eixos a, b, c e do Volume, no intervalo de 673 a 453 K da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 23(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = -19(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 31(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 55(3) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Enquanto que na Figura 4.22 (a) são apresentados os coeficientes de expansão térmica dos eixos a, b, c e do Volume, no intervalo de 433 a 298 K da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, com os seguintes valores;  $\alpha_{[100]} = 36(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[010]} = -7(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[001]} = 26(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{[V]} = 55(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Assim, podemos concluir que o material  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> quando submetido a um tratamento térmico que transita de forma irreversível, o material apresenta uma expansão térmica negativa na direção b.

**Figura 4.21:** Coeficientes de expansão térmica da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> nos eixos a, b, c e Volume (V) durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K.



Fonte: Imagem autoral (2023).

**Figura 4.22:** Coeficientes de expansão térmica da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> nos eixos a, b, c e Volume durante o resfriamento, no intervalo de 673 a 298 K.



Fonte: Imagem autoral (2023).

#### 4.2.5 Experimentos Raman da amostra $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em função da temperatura

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman *in situ* em altas, na faixa de 298 K até 673 K, com o intuito de estudar a estabilidade térmica da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, bem como a dinâmica dos fônons. Na Figura 4.23 (a), são mostrados os espectros Raman no aquecimento da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em função da temperatura nas faixas de 293 a 673 K, no intervalo de 70 a 1100 cm<sup>-1</sup>. Na Figura 4.23 (b), são mostrados os espectros Raman durante o resfriamento da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em função da temperatura, abrangendo a faixa de 673 a 298 K, no intervalo de 70 a 1100 cm<sup>-1</sup>.

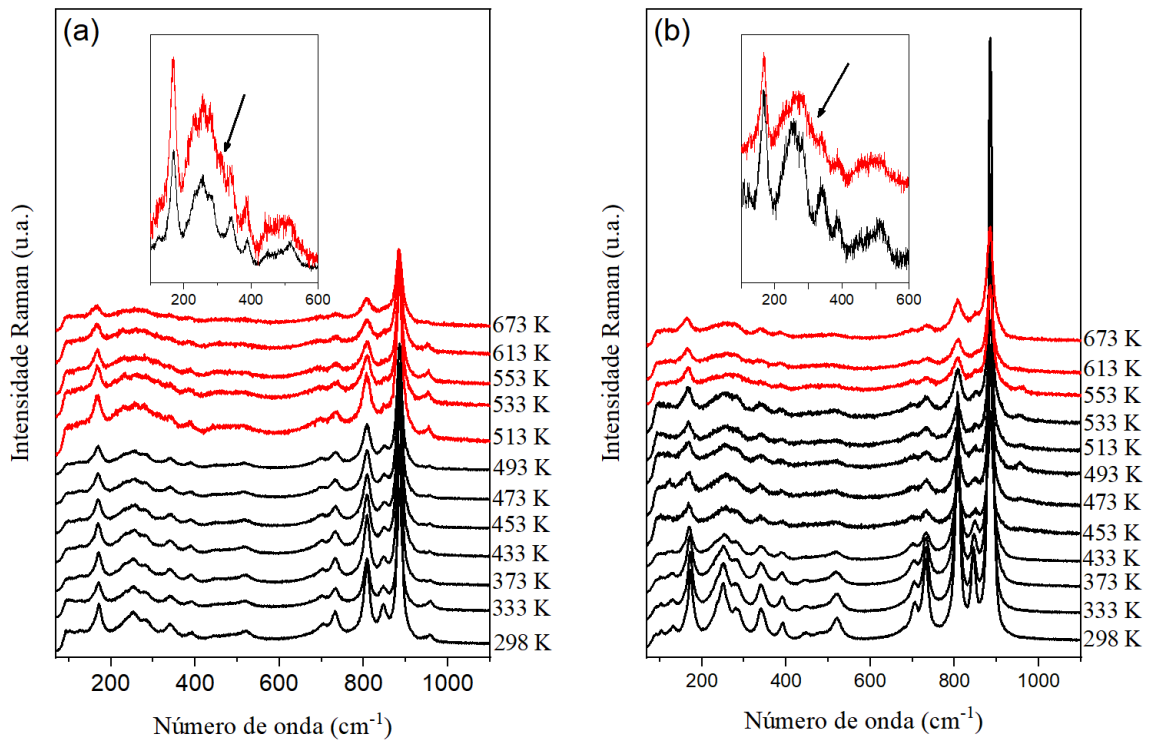
Em uma primeira análise das Figuras 4.23 (a) e (b), observa-se uma diminuição do sinal Raman, alargamento dos picos e deslocamento dos fônons para frequências mais altas. Na Figura 4.23 (a), excluindo as pequenas variações mencionadas anteriormente, os espectros Raman permanecem praticamente inalterados na faixa de 298 a 493 K. No entanto, a partir da temperatura de 513 K, são observadas mudanças nos espectros, sendo a diminuição na intensidade dos modos vibracionais uma das alterações mais evidentes. Além disso, ao examinar detalhadamente o zoom da Figura 4.23 (a), nota-se que em 513 K aparece uma banda em 300 cm<sup>-1</sup>, ao contrário do espectro em 498 K, onde havia um vale nessa região. Também pode-se observar, no zoom da Figura 4.23 (a), que durante a transição entre 493 K e 513 K, os modos Raman ganham intensidade na região de 450 e 550 cm<sup>-1</sup>, formando uma banda. Esses resultados indicam uma possível transição de fase estrutural na amostra  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em temperaturas próximas às confirmadas pela difração de raios X, que ocorreram entre 453 K e 473 K.

Os espectros durante o resfriamento da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> são mostrados na Figura 4.23 (b), onde é observado que, ao diminuir a temperatura, o material sofre uma transição em 553 K. Durante essa transição, é observado um aumento na intensidade dos modos Raman em todo o espectro em 533 K. Além disso, nota-se o desaparecimento de uma banda próxima a 300 cm<sup>-1</sup>. Outra mudança observada é a separação da banda em modos de menor intensidade na faixa de 450 a 550 cm<sup>-1</sup>. Essa transição é a mesma observada nos difratogramas em altas temperaturas entre 453 K e 433 K. Essas transições de fases ocorrem em temperaturas menores nas análises de Difração de Raios X, devido ao maior tempo de exposição do material à temperatura em comparação com a técnica Raman.

Para estudar essas transições e a dinâmica dos fônons, foram realizados ajustes experimentais em todas as medidas de alta temperatura, obtendo assim um gráfico de pontos,

onde cada ponto representa a localização de um modo Raman em determinada temperatura. Os gráficos de pontos são mostrados nas Figuras 4.24 (a) e (b).

**Figura 4.23:** (a) Espectros Raman da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> na região de 70 a 1100 cm<sup>-1</sup> durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K, com as intensidade aumentada 3 vezes em 513, 533, 553, 613, 673 K. (b) Espectros Raman da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> na região 70 a 1100 cm<sup>-1</sup> durante o resfriamento de 673 a 298 K com as intensidade aumentada em 3 vezes em 453, 473, 513, 533, 553, 613, 673 K.



Fonte: Imagem autoral (2023).

A Figura 4.24 (a) apresenta o número de onda em função da temperatura durante o aquecimento da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, para cada modo, no intervalo de 298 K a 673 K, enquanto que a Figura 4.24 (b) apresenta o número de onda em função da temperatura durante o resfriamento da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, para cada modo, no intervalo de 673 K a 298 K. Observamos um comportamento linear dos pontos em relação a temperatura, portanto utilizamos uma equação linear de ajuste dos fônons:

$$\omega = \omega_0 + \gamma T \quad (33)$$

Onde

$\omega$   $\longrightarrow$  Número de onda

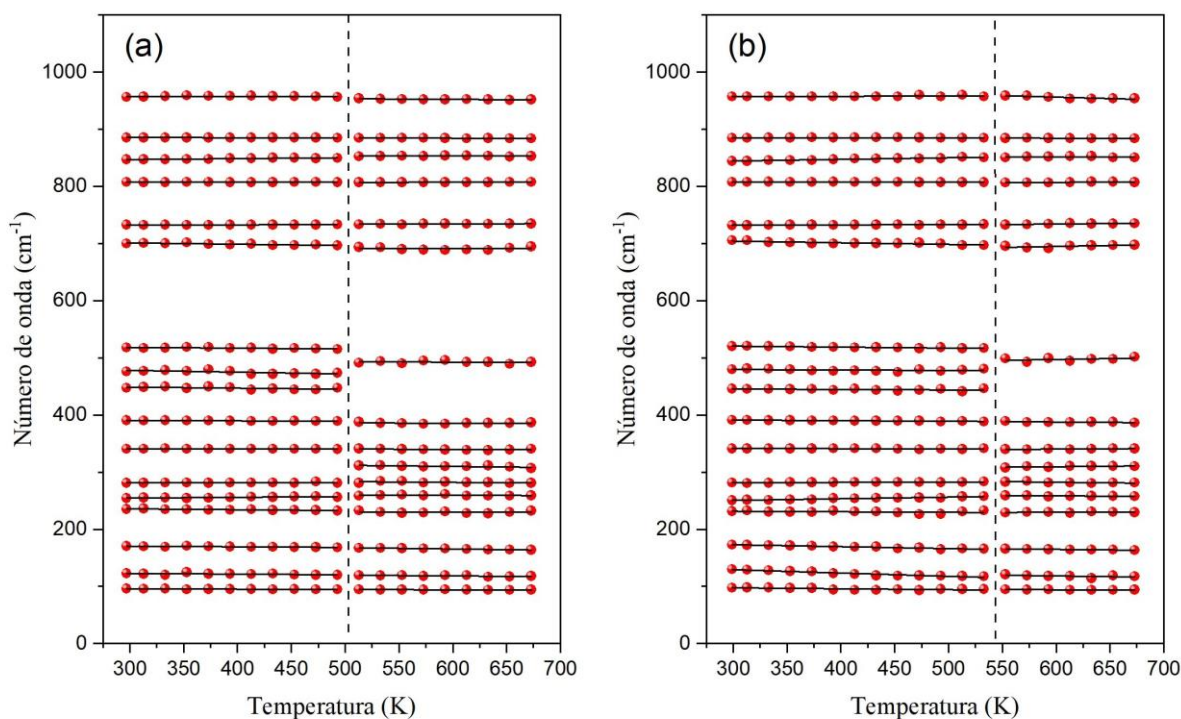
$\omega_0$   $\longrightarrow$  Intercepção do número de onda

T  $\longrightarrow$  Temperatura absoluta

$\gamma$   $\longrightarrow$  Inclinação da reta

A linha tracejada nas Figuras 4.24 (a) e (b) evidencia onde ocorreu as transições de fases estruturais, enquanto que as linhas pretas são os ajustes dos dados experimentais. Na Figura 4.24 (a), observamos na transição durante o aquecimento em 513 K, o desaparecimento de três modos na região de 450 a 550  $\text{cm}^{-1}$  e o aparecimento de um modo mais largo localizado em 491  $\text{cm}^{-1}$ , além disso, outro modo aparece em 311  $\text{cm}^{-1}$ . Na Figura 4.24 (b), durante resfriamento, podemos observar na transição em 533 K, os três picos na região de 450 a 600  $\text{cm}^{-1}$  voltam a aparecer e o pico localizado em 307  $\text{cm}^{-1}$  desaparece. Portanto, é evidenciada a natureza reversível dessas transições pela espectroscopia Raman.

**Figura 4.24:** (a) Comportamento dos modos vibracionais Raman vs temperatura da fase  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  de 298 a 673 K durante o aquecimento. (b) Comportamento dos modos vibracionais Raman vs temperatura da fase  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  de 298 a 673 K durante o resfriamento.



Fonte: Imagem autoral (2023).0

A Tabela 4.7 apresenta a dinâmica dos fônons da fase  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$  durante o aquecimento e durante o resfriamento, bem como as fases que ocorrem nas transições em 513 K e 533 K, juntamente com outras características vibracionais do material. Ao analisar a Tabela 4.7, é perceptível que ao realizar o ajuste dos pontos, há uma inclinação negativa leve, evidenciada pelos valores negativos de  $\gamma$ . Esses valores indicam uma diminuição do número de onda em



resposta ao aumento da temperatura, sugerindo um aumento da frequência das vibrações de fônons na fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> com o aumento da temperatura.

**Tabela 4.7:** Número de onda experimental das bandas Raman  $\omega_{\text{obs}}$  (cm<sup>-1</sup>) e atribuição dos modos; interceptação de número de onda  $\omega_0$  (cm<sup>-1</sup>) e coeficientes  $\alpha$  do fitting linear para as fases de alta temperatura no aquecimento da amostra  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

Picos	Fase	298 K- 493 K		Fase	513 K- 673 K	
	$\beta$ -AgVO <sub>3</sub> $\omega_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ (298 K)	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\beta'$ -AgVO <sub>3</sub> $\omega_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ (513 K)	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )
1	97	98	-0,007	94	95	-0,002
2	122	126	-0,011	119	126	-0,012
3	170	173	-0,010	167	179	-0,023
4	235	240	-0,014	233	232	-0,004
5	254	250	0,013	258	261	-0,004
6	281	280	0,003	311	289	-0,013
7	340	341	-0,001	340	344	-0,007
8	390	392	-0,007	387	386	-0,001
9	447	454	-0,018	491	495	-0,004
10	476	487	-0,031	-		
11	518	522	-0,013	-		
12	699	707	-0,022	694	692	-0,001
13	732	731	0,002	733	730	0,006
14	807	807	-0,0004	807	806	0,002
15	847	842	0,016	852	852	0,0007
16	885	885	-0,001	884	887	-0,005
17	957	957	-0,0004	954	958	-0,010

Fonte: Autor (2023).

**Tabela 4.8:** Número de onda experimental das bandas Raman  $\omega_{\text{obs}}$  (cm<sup>-1</sup>) e atribuição dos modos; interceptação de número de onda  $\omega_0$  (cm<sup>-1</sup>) e coeficientes  $\alpha$  do fitting linear para as fases de alta temperatura durante o resfriamento da amostra  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

Picos	Fase	298 K- 493 K		Fase	513 K- 673 K	
	$\beta$ -AgVO <sub>3</sub> $\omega_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ (298 K)	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\beta'$ -AgVO <sub>3</sub> $\omega_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ (533 K)	$\omega_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )
1	97	102	-0,015	94	97	-0,005
2	129	146	-0,057	120	133	-0,025
3	172	183	-0,033	165	176	-0,018
4	231	234	-0,009	228	227	0,004
5	250	242	0,028	259	264	-0,010
6	281	279	0,006	307	298	0,017
7	341	342	-0,002	340	333	0,011
8	391	394	-0,007	389	396	-0,014
9	445	447	-0,007	498	478	0,030
10	479	481	-0,007	-	-	-
11	520	525	-0,016	-	-	-

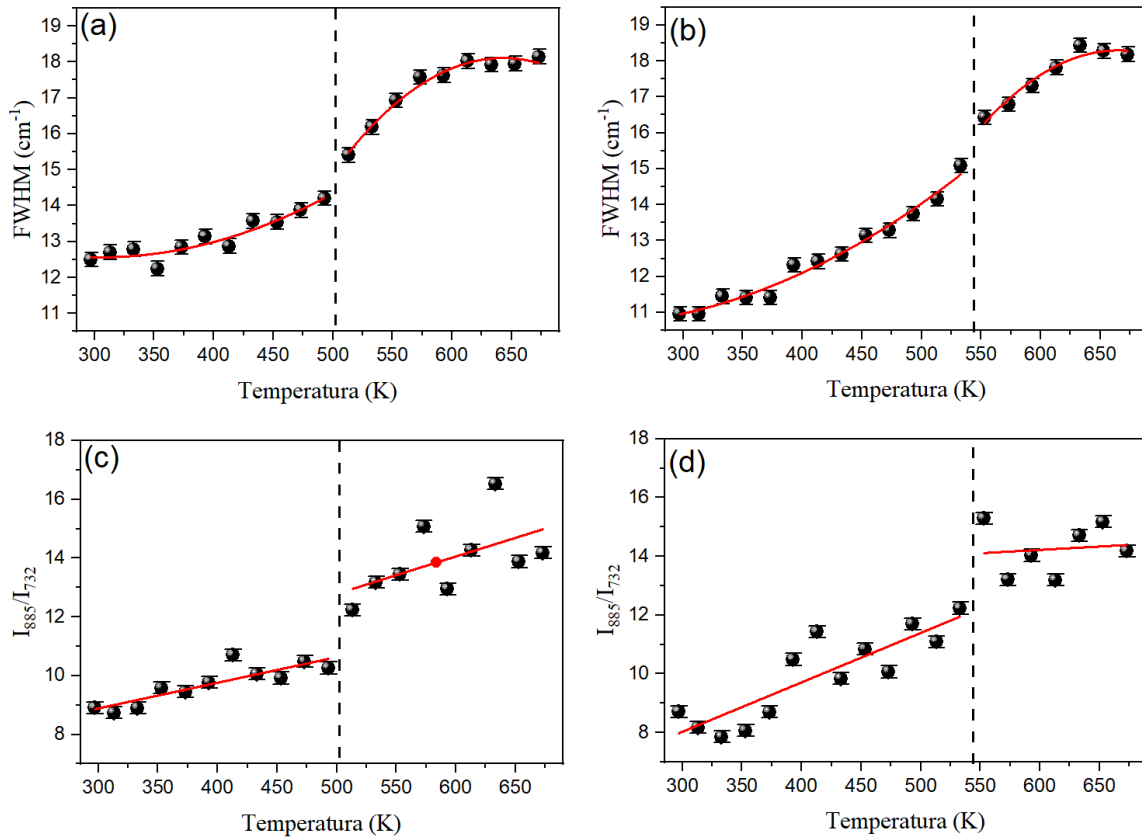
12	705	712	-0,028	695	674	0,033
13	732	730	0,004	732	722	0,018
14	807	809	-0,003	806	801	0,009
15	844	836	0,027	850	852	-0,001
16	884	885	-0,0008	884	888	-0,007
17	957	955	0,005	958	986	-0,050

Fonte: Autor (2023).

Nas Figuras 4.25 (a) e (b), são apresentadas as larguras a meia altura (FWHM) em função da temperatura do estiramento simétrico em  $885\text{ cm}^{-1}$  das ligações O-V-O na fase  $\beta$  -  $\text{AgVO}_3$ . Enquanto nas Figuras 4.25 (c) e (d), são apresentadas as intensidades relativas dos modos  $885\text{ cm}^{-1}$  e  $732\text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura. Na Figura 4.25 (a), observa-se um aumento contínuo da largura a meia altura (FWHM) à medida que a temperatura aumenta. Além disso, é evidenciada uma transição entre as temperaturas de 493 e 513 K, caracterizada por uma descontinuidade nesse intervalo (representada por uma linha tracejada), em que a fase permanece na fase de alta temperatura até 673 K.

No processo de retorno à temperatura ambiente, mostrado na Figura 4.25 (b), é observada uma transição entre 553 e 533 K, destacando a reversibilidade entre a fase de alta temperatura para a fase  $\beta$ - $\text{AgVO}_3$ . Também nas Figuras 4.25 (c) e (d), são observadas as transições de fases reversíveis nos mesmos intervalos de temperatura mencionados anteriormente. No entanto, é notável que a intensidade do modo de  $732\text{ cm}^{-1}$  apresenta uma diminuição mais acentuada em comparação com o modo de  $885\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 4.25:** (a) Largura a meia altura do modo  $885\text{ cm}^{-1}$  da fase  $\beta\text{-AgVO}_3$  no intervalo de temperatura de 298 a 673 K. (b) Largura a meia altura do modo  $885\text{ cm}^{-1}$  da fase  $\beta\text{-AgVO}_3$  no intervalo de temperatura de 673 a 298 K. (c) Intensidade relativa dos modos  $885\text{ cm}^{-1}$  e  $732\text{ cm}^{-1}$  no intervalo de temperatura 298 a 673 K. (d) Intensidade relativa dos modos  $885\text{ cm}^{-1}$  e  $732\text{ cm}^{-1}$  no intervalo de temperatura 673 a 298 K.



Fonte: Imagem autoral (2023).

Logo as análises de Raios X e Raman realizadas na amostra  $\beta\text{-AgVO}_3$  em altas temperaturas, confirmaram a ocorrência de transição da fase monoclinica para triclinica durante o aquecimento e a transição da fase triclinica para a monoclinica, no retorno a temperatura ambiente, evidenciando a reversibilidade dessas fases nesse material.

#### 4.2.6 Experimentos Raman da amostra $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> em função da temperatura

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman *in situ* em altas, na faixa de 298 K até 673 K, com o intuito de estudar a estabilidade térmica da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, bem como a dinâmica dos fônons. Na Figura 4.26 (a), são mostrados os espectros Raman no aquecimento da amostra  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> em função da temperatura nas faixas de 293 a 673 K, no intervalo de 70 a 1100 cm<sup>-1</sup>. Na Figura 4.26 (b), são mostrados os espectros Raman durante o resfriamento da amostra  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> em função da temperatura, abrangendo a faixa de 673 a 298 K, no intervalo de 70 a 1100 cm<sup>-1</sup>.

Na figura 4.26 (a) vemos que o material sofre uma transição de fase entre 393 a 413 K, onde temos perda do sinal Raman com diminuição da intensidade e alargamentos dos picos, além de um aparecimento de uma banda mais intensa em torno de 100 cm<sup>-1</sup>. Nesse intervalo de 413 a 533 K observamos a perda de intensidade da banda em 100 cm<sup>-1</sup> e também do pico em 918 cm<sup>-1</sup> característico da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>. Em 553 K ocorre uma outra transição, pois o pico característico de  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> desaparece completamente e ao longo do aquecimento observamos o aparecimento de um pico em 956 cm<sup>-1</sup>, sendo esse modo característico da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>.

Os espectros Raman no retorno a temperatura ambiente são exibidos na figura 4.26 (b), podemos observar que os modos Raman ganham intensidade e há um deslocamento para a direita com a diminuição da temperatura, efeito conhecido desse tipo de experimento. A transição entre 553 e 533 K da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> para a fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> é caracterizada pelo desaparecimento da banda entre 250 e 350 cm<sup>-1</sup> e o aparecimento de 3 modos nessa região, e além do desaparecimento do modo 315 cm<sup>-1</sup>. Essa transição se torna mais evidente nos gráficos de pontos apresentados na Figura 4.27.

A Figura 4.27 (a) apresenta o número de onda em função da temperatura durante o aquecimento da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, para cada modo, no intervalo de 298 K a 673 K, enquanto que a Figura 4.27 (b) apresenta o número de onda em função da temperatura, durante o resfriamento da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, para cada modo, no intervalo de 673 K a 298 K. Observamos um comportamento linear dos pontos em relação a temperatura, portanto utilizamos uma equação linear de ajuste dos fônons:

$$\omega = \omega_0 + \gamma T$$

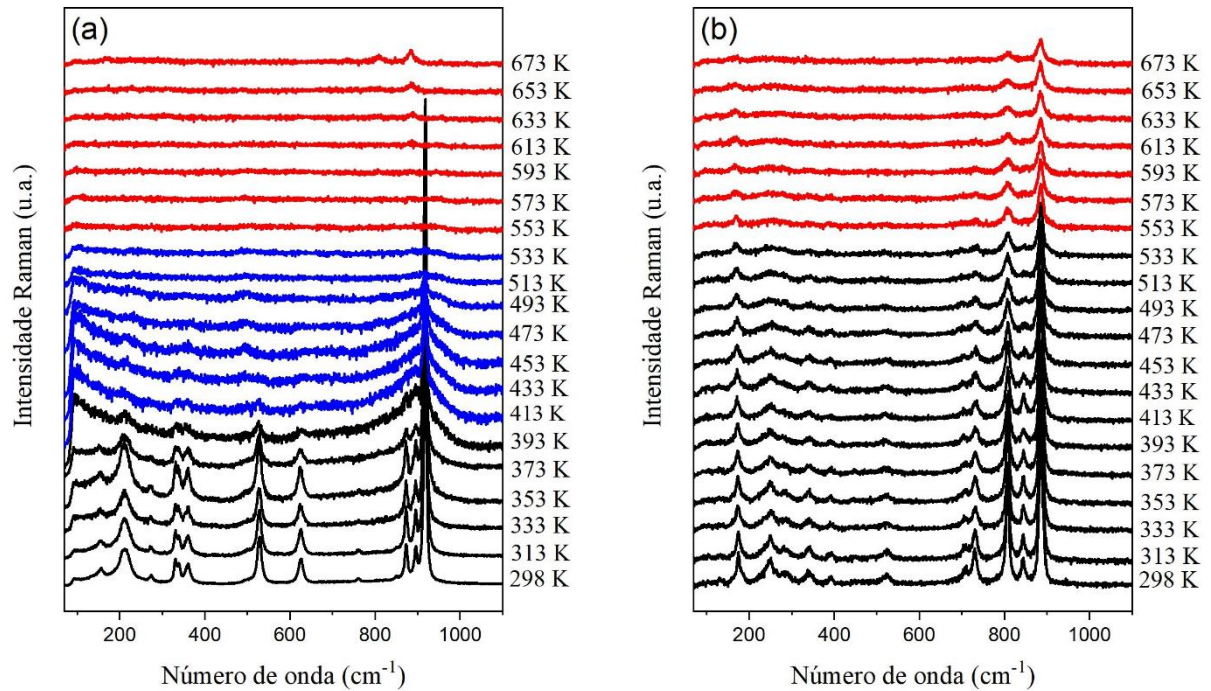
Onde

$\omega$  —→ Número de onda

$\omega_0$  —→ Intercepção do número de onda

T → Temperatura absoluta  
 $\gamma$  → Inclinação da reta

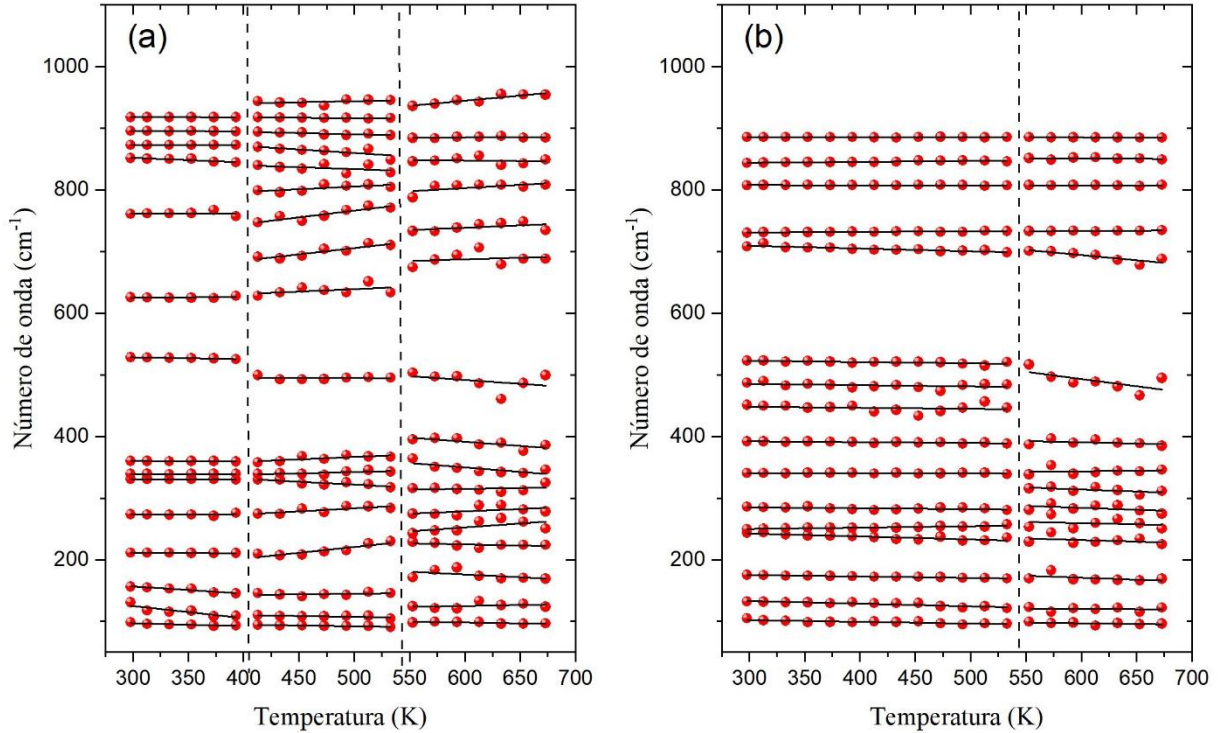
**Figura 4.26:** (a) Espectros Raman da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> na região de 70 a 1100 cm<sup>-1</sup> durante o aquecimento, no intervalo de 298 a 673 K. (b) Espectros Raman da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> na região 70 a 1100 cm<sup>-1</sup> durante o resfriamento, no intervalo de 673 a 298 K.



Fonte: Imagem autoral (2023).

A linha tracejada nas Figuras 4.27 (a) e (b) evidência onde ocorreu as transições de fases estruturais, enquanto que as linhas preta são os ajustes dos dados experimentais. Na Figura 4.27 (a), observamos na transição para a fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub> triclínica em 413 K, possui um total de 18 modos vibracionais Raman. A fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub> permanece até 533 K, quando ocorre a transição para a fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> em 533 K e aparece os modos característico dessa fase, com exceção do modo em 950 cm<sup>-1</sup> remanescente da fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub>. Na Figura 4.27 (b), durante o resfriamento, podemos o desaparecimento do modo 950 cm<sup>-1</sup> e a transição da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> para  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> que já reconhecemos que se trata de uma transição reversível.

**Figura 4.27:** (a) Comportamento dos modos vibracionais Raman vs temperatura da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o aquecimento, no intervalo 298 a 673 K. (b) Comportamento dos modos vibracionais Raman vs temperatura da fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> durante o resfriamento, no intervalo de 298 a 673 K.



Fonte: Imagem autoral (2023).

As Tabelas 4.9 e 4.10 apresenta a dinâmica dos fônons da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> durante o aquecimento e durante o resfriamento, bem como as fases que ocorrem nas transições em 413, 553 e 533 K, juntamente com outras características vibracionais do material. Ao analisar as Tabelas 4.9 e 4.10, é perceptível que ao realizar o ajuste dos pontos, há uma inclinação negativa leve, evidenciada pelos valores negativos de  $\gamma$ . Esses valores indicam uma diminuição do número de onda em resposta ao aumento da temperatura, sugerindo um aumento da frequência das vibrações de fônons na fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> com o aumento da temperatura.

**Tabela 4.9:** Número de onda experimental das bandas Raman  $\omega_{\text{obs}}$  (cm<sup>-1</sup>) e atribuição dos modos; interceptação de número de onda  $\omega_0$  (cm<sup>-1</sup>) e coeficientes  $\alpha$  do fitting linear para as fases de alta temperatura no aquecimento da amostra  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>.

Picos	Fase	298 - 393 K		Fase	413- 533 K		Fase	553- 673 K	
	$\alpha$ -AgVO <sub>3</sub>			$\alpha'$ -AgVO <sub>3</sub>			$\beta'$ -AgVO <sub>3</sub>		
	$\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_0$	$\gamma$	$\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_0$	$\gamma$	$\omega_{\text{obs}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_0$	$\gamma$
	(298 K)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(513 K)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	(553 K)	(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )
1	98	111	-0,048	94	103	-0,021	98	113	-0,025
2	131	184	-0,197	110	121	-0,028	124	133	0,029
3	156	191	-0,115	146	134	0,020	171	190	-0,089
4	211	214	-0,009	209	144	0,189	229	220	-0,035

5	273	270	0,007	274	250	0,098	242	225	0,127
6	330	333	-0,007	330	320	0,044	274	270	0,075
7	339	338	0,001	339	328	0,077	316	329	0,024
8	360	362	-0,008	358	368	-0,093	364	404	-0,144
9	528	537	-0,030	499	496	-0,004	394	444	-0,135
10	625	620	0,016	628	603	0,204	503	482	-0,123
11	-	-	-	691	678	0,218	674	656	0,051
12	760	762	-0,001	747	761	0,087	733	727	0,076
13	-	-	-	799	805	-0,047	787	776	0,104
14	851	873	-0,002	839	837	-0,061	846	859	-0,019
15	873	874	-0,073	869	895	-0,115	884	862	0,167
16	895	898	-0,008	894	905	-0,042	-	-	-
17	918	918	-0,002	917	921	-0,013	-	-	-
18	-	-	-	943	926	0,034	936	888	0,008

Fonte: Autor (2023).

**Tabela 4.10:** Número de onda experimental das bandas Raman  $\omega_{\text{obs}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuição dos modos; interceptação de número de onda  $\omega_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) e coeficientes  $\alpha$  do fitting linear para as fases de alta temperatura durante o resfriamento da mostra  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>.

Picos	Fase	298 K- 533 K		Fase	553 - 673 K	
	$\beta$ -AgVO <sub>3</sub>			$\beta'$ -AgVO <sub>3</sub>		
	$\omega_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ (298 K)	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_{\text{obs}}(\text{cm}^{-1})$ (533 K)	$\omega_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	105	110	-0,028	99	111	-0,024
2	132	146	-0,043	122	120	-0,001
3	175	182	-0,023	169	209	-0,064
4	243	243	0,022	229	262	-0,050
5	249	257	-0,048	253	282	-0,038
6	286	289	-0,013	280	322	-0,063
7	340	341	-0,002	315	334	0,015
8	392	396	-0,013	338	353	-0,066
9	451	453	-0,016	386	414	-0,039
10	487	491	-0,020	516	633	-0,023
11	522	529	-0,020	700	727	0,010
12	708	723	-0,045	733	795	-0,167
13	730	728	0,009	807	809	-0,003
14	807	808	-0,001	851	855	-0,006
15	843	839	0,015	885	889	-0,006
16	885	885	-0,001	-	-	-

Fonte: Autor (2023).

Este trabalho representa uma contribuição pioneira, investigando as propriedades estruturais e vibracionais que regem a transição da fase metaestável  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> para a fase estável  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>. Além de investigar essa transição fundamental, identificamos com sucesso duas novas fases metaestáveis até então desconhecidas, nomeadamente  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>. Observamos também a natureza reversível entre as transições das fases  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

Essas descobertas a partir da Difração de Raios X e Raman *in situ* ampliam significativamente nosso entendimento da estabilidade térmica dos vanadatos de prata.



## 5 CONCLUSÕES

Foi apresentado neste trabalho o resultado das sínteses das amostras  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> pelo processo de coprecipitação, sendo estas identificadas nas fases estruturais monoclinicas por Difração de Raios X. A morfologia em forma de microbastões das amostras  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> foi confirmada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Durante as análises por Difração de Raios X *in situ* nos microbastões  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em baixas temperaturas, não foi observada nenhuma transição de fase. Além disso, o parâmetro de rede b da fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> indicou uma expansão térmica negativa ao longo do eixo b, o que foi confirmado pelo valor do coeficiente de expansão térmica  $\alpha_{[010]} = -6(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  nessa direção. Nas análises por Difração de Raios X *in situ* nos microbastões  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em altas temperaturas, foi constatada uma transição da fase de monoclinica ( $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>), de grupo espacial C/m, para triclínica ( $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>), de grupo espacial P-1, ocorrendo entre 453 e 473 K durante o aquecimento, e o processo inverso foi observado durante o resfriamento entre 453 e 433 K. Também foi observado que a fase monoclinica ( $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>) apresentou coeficientes de expansão térmica menores em comparação com a fase triclínica ( $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>). Durante o aquecimento a fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> o material sofreu duas transições distintas observadas pelo DRX: a primeira ocorre a 413 K, resultando na fase  $\alpha'$ -AgVO<sub>3</sub>, enquanto a segunda acontece a 513 K, levando à formação da fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub>, durante o aquecimento a fase  $\beta'$ -AgVO<sub>3</sub> passa por uma nova transição, convertendo-se na fase  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em 433 K. Os resultados obtidos no estudo de espectroscopia Raman *in situ* nos microbastões  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> confirmaram a ocorrência das transições reversíveis das fases observadas nas temperaturas de 493 a 513 K durante o aquecimento, e nas temperaturas de 553 a 533 K durante o resfriamento. Enquanto para a fase  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> confirmaram as transições de fases nas temperaturas de 393 a 413 e 533 a 553 K durante o aquecimento. Todas as transições dos microbastões  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> foram observadas no Raman em altas temperaturas e pelo estudo de Difração de Raios X em altas temperaturas.

## **PERPECTIVAS FUTURAS**

Empregar a técnica de Difração de Raios X com radiação Síncrotron para estudar as propriedades estruturais dos cristais de  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> e  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> em função da pressão. A Espectroscopia Raman também será utilizada para investigar as propriedades vibracionais desses materiais em função da pressão.

## 6 APÊNDICE

### 6.1 Análise de Grupo para o $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>

Para a análise do grupo  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>, empregaremos o método do Porto [71], que requer a obtenção de informações da carta cristalográfica ICSD n° 50645 [20]. Com base nessa fonte, identificamos que o grupo espacial da estrutura cristalina é C2/c na nomenclatura H-M. Além disso, a célula unitária contém  $Z = 8$  moléculas, sendo a molécula AgVO<sub>3</sub> composta por 5 átomos. A partir dessas informações, podemos concluir que o número de modos é:

$$N^{\circ} = \frac{3NZ}{LP} = 60 \text{ modos,}$$

onde LP é número de pontos na rede por célula, que, para o grupo espacial C2/c, é igual a 2.

Ao subtrair os 3 modos acústicos, ficamos com 57 modos óticos.

Ao converter a nomenclatura do grupo espacial H-M para a de Schoenflies, através da Tabela Internacional para Cristalógrafos [72], vemos que o grupo C2/c corresponde ao  $C_{2h}^6$ . Na Tabela 6.1 temos informações da carta cristalográfica, onde podemos observar os sítios Wickoff dos determinados átomos, além das posições atômicas.

**Tabela 6.1:** Parâmetros do cristal  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>.

Átomo	x	y	Z	Ocupação	Sítio
Ag1	0	0.58892(4)	0.25	1.000	4e
Ag2	0	0.21547(5)	0.25	1.000	4e
V1	0.30067(7)	0.41408(6)	0.2150(1)	1.000	8f
O1	0.1394(4)	0.4040(3)	0.1715(8)	1.000	8f
O2	-0.1355(4)	0.7722(4)	0.3312(7)	1.000	8f
O3	0.3533(3)	0.5499(3)	0.4265(5)	1.000	8f

Utilizando a Tabela A do Porto [71] podemos relacionar os grupos espaciais com seus relativos sítios, dessa forma temos a seguinte relação, onde vemos que os átomos possuem simetria C1 e C2.

$$C_{2h}^6 (B112/b) \longrightarrow \infty[fC_1(8)] + \infty[eC_2(4)] + \infty[(d + c + b + a)C_1(4)]$$

Na Tabela B do Porto [71] encontram-se as representações irreduzíveis para seus respectivos sítios de simetria, dessa forma temos para C1 e C2, o seguinte:

$$C_1 \longrightarrow 3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$$

$$C_2 \longrightarrow A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$$

**Tabela 6.2:** Podemos observar a contribuição das representações irreduzíveis de cada átomo na célula primitiva da estrutura de  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>.

Átomo	Wyckoff	Simetria	Contribuição
Ag1	4e	$C_2$	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
Ag2	4e	$C_2$	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
V1	8f	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O1	8f	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O2	8f	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O3	8f	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$

Observando na Tabela 6.2 vemos a contribuição das representações irreduzíveis dos átomos, assim temos:

$$\Gamma_T^{(\alpha)} = 14A_g + 14A_u + 16B_g + 16B_u,$$

portanto 60 representações irreduzíveis.

Para determinarmos os modos acústicos (translacionais), é necessário a Tabela 5E do porto [71], sendo ela reproduzida pela Tabela 6.3.

**Tabela 6.3:** Tabela 5E do Porto [71]. Regra de seleção.

$C_{2h}$	$E$	$C_2^z$	$i$	$\sigma_h$	Regras de seleção	$C_{2h}$
$A_g$	1	1	1	1	$R_z$	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
$A_u$	1	1	-1	-1	$T_z$	
$B_g$	1	-1	1	-1	$R_x, R_y$	$\alpha_{xz}, \alpha_{yz}$
$B_u$	1	-1	-1	1	$T_x, T_y$	
$\chi_T$	3	-1	-3	1		

A partir da regra de seleção na Tabela 6.3 vemos que os modos acústicos são dados por:

$$\Gamma_{Ac}^{(\alpha)} = A_u + 2B_u,$$

Assim, o cristal possui 3 modos acústicos, os modos vibracionais óticos são calculados pela subtração dos modos totais pelo os modos acústicos, dessa forma, temos:

$$\Gamma_{vo}^{(\alpha)} = 14A_g + 14A_u + 16B_g + 16B_u - A_u - 2B_u = 14A_g + 13A_u + 16B_g + 14B_u.$$

Portanto, o cristal possui 57 modos óticos no centro da zona de Brillouin. Observando a tabela 5E, podemos determinar as simetrias dos modos que são ativos no infravermelho, sendo:

$$\Gamma_{IR}^{(\alpha)} = 13A_u + 14B_u.$$

Logo, temos 27 modos infravermelho ativos. A partir da Tabela 5E, podemos determinar os modos de simetrias que são ativos no Raman:

$$\Gamma_R^{(\alpha)} = 14A_g + 16B_g.$$

Logo, temos 30 modos ativos Raman.

## 6.2 Análise de Grupo para o $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>

Para a análise do grupo  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>, empregaremos o método do Porto [71], que requer a obtenção de informações da carta cristalográfica ICSD n° 82079 [27]. Com base nessa fonte, identificamos que o grupo espacial da estrutura cristalina é *C/m* na nomenclatura H-M. Além disso, a célula unitária contém  $Z = 8$  moléculas, sendo a molécula AgVO<sub>3</sub> composta por 5 átomos. A partir dessas informações, podemos concluir que o número de modos é:

$$N^o = \frac{3NZ}{LP} = 60 \text{ modos,}$$

onde LP é número de pontos na rede por célula, com valor igual a 2 para o Grupo *C/m*. Ao subtrair os 3 modos acústico, ficamos com 57 óticos.

Ao converter a nomenclatura do grupo espacial H-M para a de Schoenflies através da Tabela Internacional para Cristalógrafos [72] vemos que o grupo *C/m* corresponde ao  $C_s^3$ . Na Tabela 6.4 temos informações da carta cristalográfica, onde podemos observar os sítios Wickoff dos determinados átomos, além das posições atômica.

**Tabela 6.4:** Parâmetros do cristal  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

Átomo	x	y	Z	Ocupação	B	Sítio
Ag1	0.5	0.5	0.5	1.000	1.34(8)	2a
Ag2	0.5526(3)	0	0.8663(6)	1.000	1.4(1)	2a
Ag3	0.4496(3)	0	0.1406(6)	1.000	1.5(1)	2a
Ag4	0.2550(3)	0	0.9616(6)	1.000	1.8(1)	2a
V1	0.1316(4)	0	0.2308(9)	1.000	0.7(1)	2a
V2	0.3214(4)	0	0.4436(9)	1.000	1.1(1)	2a
V3	0.1805(4)	0.5	0.5640(8)	1.000	0.1(1)	2a
V4	0.3725(4)	0.5	0.7754(8)	1.000	0.5(2)	2a
O1	0.037(1)	0	0.232(2)	1.000	0.5(3)	2a
O2	0.125(1)	0	0.014(3)	1.000	0.9(3)	2a
O3	0.265(1)	0	0.243(2)	1.000	0.6(3)	2a
O4	0.404(2)	0	0.403(3)	1.000	1.9(4)	2a
O5	0.349(2)	0	0.719(3)	1.000	1.2(4)	2a
O6	0.194(1)	0	0.500(3)	1.000	0.6(3)	2a
O7	0.090(1)	0.5	0.589(2)	1.000	0.9(3)	2a
O8	0.152(1)	0.5	0.295(3)	1.000	0.4(3)	2a
O9	0.314(1)	0.5	0.514(3)	1.000	1.1(3)	2a
O10	0.465(1)	0.5	0.764(3)	1.000	1.8(5)	2a
O11	0.377(2)	0.5	0.980(3)	1.000	1.6(2)	2a
O12	0.240(1)	0.5	0.762(3)	1.000	1.3(4)	2a

Utilizando a Tabela A do Porto [71], podemos relacionar os grupos espaciais com seus relativos sítios, dessa forma temos a seguinte relação, onde vemos que todos os átomos possuem simetria  $C_s$ , pois estão localizados no sitio a, assim temos:

$$C_s^3 \longrightarrow \infty [bC_1(4)] + \infty [a C_s(2)].$$

Na Tabela B do Porto [71] exprime as representações irredutíveis para seus respectivos sítios de simetria. Dessa forma, temos para  $C_s^3$ , o seguinte:

$$C_s \longrightarrow 2A' + A''.$$

Na Tabela 6.5, podemos observar a contribuição das representações irredutíveis de cada átomo da célula primitiva da estrutura de  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

**Tabela 6.5:** Podemos observar a contribuição das representações irredutíveis de cada da célula primitiva da estrutura de  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>.

Átomo	Wyckoff	Simetria	Contribuição
Ag1	2a	$C_s$	$2A' + A''$
Ag2	2a	$C_s$	$2A' + A''$
Ag3	2a	$C_s$	$2A' + A''$
Ag4	2a	$C_s$	$2A' + A''$
V1	2a	$C_s$	$2A' + A''$
V2	2a	$C_s$	$2A' + A''$
V3	2a	$C_s$	$2A' + A''$
V4	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O1	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O2	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O3	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O4	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O5	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O6	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O7	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O8	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O9	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O10	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O11	2a	$C_s$	$2A' + A''$
O12	2a	$C_s$	$2A' + A''$

Observando na Tabela 6.5, vemos a contribuição das representações irredutíveis dos átomos, assim temos:

$$\Gamma_T^{(\beta)} = 40A' + 20A'',$$

Portanto, 60 representações irredutíveis.

Para determinarmos os modos acústicos (translacionais), é necessário a Tabela 5E do Porto [71], sendo ela reproduzida pela Tabela 6.6.

**Tabela 6.6:** Tabela 4E do Porto [71]. Regra de seleção.

$C_s$	E	$\sigma^{xy}$	Regras de seleção
$A'$	1	1	$T_x, T_y; R_z$ $\alpha_{xx}^{x,y}, \alpha_{yy}^{x,y}, \alpha_{zz}^{x,y}, \alpha_{xy}^{x,y}$
$A''$	1	-1	$T_z; R_x, R_y$ $\alpha_{xz}^z, \alpha_{yz}^z$
$\chi_T$	3	1	

A partir da regra de seleção na Tabela 6.6, vemos que os modos acústicos são dados por:

$$\Gamma_{Ac}^{(\beta)} = 2A' + A'',$$

assim, o cristal possui 3 modos acústicos, os modos vibracionais óticos são calculados pela subtração dos modos totais pelo os modos acústicos. Dessa forma, temos:

$$\Gamma_{vo}^{(\beta)} = \Gamma_T^{AgVO_3} - \Gamma_{Ac}^{AgVO_3} = 40A' + 20A'' - 2A' - A'' = 38A' + 19A''.$$

Portanto, o cristal possui 57 modos óticos no centro da zona de Brillouin. Observando a tabela E, determinamos que os modos de simetria ativos no infravermelho são os mesmos que os do Raman, sendo:

$$\Gamma_{IR}^{(\beta)} = 38A' + 19A''.$$

$$\Gamma_R^{(\beta)} = 38A' + 19A''.$$

Logo, temos 57 modos ativos no Raman e Infravermelho.

## REFERÊNCIAS

- [1] B.R.C. de Menezes, R.G. Ribas, V.M. Schatkoski, T.L. do Amaral Montanheiro, C.Y. Koga-Ito, G.P. Thim, Synthesis of  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> nanowires by hydrothermal and precipitation routes: a comparative study, *SN Appl Sci.* 1 (2019) 1327. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1396-1>.
- [2] M. Pudukudy, Q. Jia, H. Wang, S. Shan, R. Rajendran, Influence of synthesis parameters on the crystalline, structural, textural, optical and photocatalytic properties of  $\alpha$  and  $\beta$  polymorphs of AgVO<sub>3</sub> nanorods, *Mater Sci Semicond Process.* 107 (2020) 104824. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104824>.
- [3] V. Sivakumar, R. Suresh, K. Giribabu, V. Narayanan, AgVO<sub>3</sub> nanorods: Synthesis, characterization and visible light photocatalytic activity, *Solid State Sci.* 39 (2015) 34–39. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.016>.
- [4] L. Mai, L. Xu, Q. Gao, C. Han, B. Hu, Y. Pi, Single  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> Nanowire H<sub>2</sub>S Sensor, *Nano Lett.* 10 (2010) 2604–2608. <https://doi.org/10.1021/nl1013184>.
- [5] B.N.A. da S. Pimentel, F.H. Marin-Dett, M. Assis, P.A. Barbugli, E. Longo, C.E. Vergani, Antifungal Activity and Biocompatibility of  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, and  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> Using a Three-Dimensional Coculture Model of the Oral Mucosa, *Front Bioeng Biotechnol.* 10 (2022). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.826123>.
- [6] D. McNulty, Q. Ramasse, C. O'Dwyer, The structural conversion from  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> to  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub>: Ag nanoparticle decorated nanowires with application as cathode materials for Li-ion batteries, *Nanoscale.* 8 (2016) 16266–16275. <https://doi.org/10.1039/c6nr04825k>.
- [7] K.J. Takeuchi\*, A.C. Marschilok, S.M. Davis, R.A. Leising, E.S. Takeuchi\*, Silver vanadium oxides and related battery applications, *Coord Chem Rev.* 219–221 (2001) 283–310. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00340-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00340-X).
- [8] Y. Xing, J. Wu, X. Li, A Novel 2D Graphene Oxide Modified  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> Nanorods: Design, Fabrication and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance, (2021). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-577266/v1>.
- [9] M. Feng, L.B. Luo, B. Nie, S.H. Yu, P-type beta-silver vanadate nanoribbons for nanoelectronic devices with tunable electrical properties, *Adv Funct Mater.* 23 (2013) 5116–5122. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300413>.
- [10] G.-T. Pan, M.-H. Lai‡, R.-C. Juang, T.-W. Chung, T.C.-K. Yang, Preparation of Visible-Light-Driven Silver Vanadates by a Microwave-Assisted Hydrothermal Method for the Photodegradation of Volatile Organic Vapors, *Ind Eng Chem Res.* 50 (2011) 2807–2814.



- [11] J.M. Song, Y.Z. Lin, H. Bin Yao, F.J. Fan, X.G. Li, S.H. Yu, Superlong  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> nanoribbons: High-Yield synthesis by a pyridine-assisted solution approach, their stability, electrical and electrochemical properties, *ACS Nano*. 3 (2009) 653–660. <https://doi.org/10.1021/nn800813s>.
- [12] D.M. Ayaad, M.Y.A. Abdelaal, A.M. Aboelkheir, A.M. Abdelghany, Performance Enhancement of Chitosan Filled Silver Vanadate Nano-rods, *J Inorg Organomet Polym Mater*. 29 (2019) 901–907. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-01064-1>.
- [13] Q. Zhou, M. Shao, R. Que, L. Cheng, S. Zhuo, Y. Tong, S.T. Lee, Silver vanadate nanoribbons: A label-free bioindicator in the conversion between human serum transferrin and apotransferrin via surface-enhanced Raman scattering, *Appl Phys Lett*. 98 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3590712>.
- [14] T.S.K. Sharma, K.Y. Hwa, Facile Synthesis of Ag/AgVO<sub>3</sub>/N-rGO Hybrid Nanocomposites for Electrochemical Detection of Levofloxacin for Complex Biological Samples Using Screen-Printed Carbon Paste Electrodes, *Inorg Chem*. 60 (2021) 6585–6599. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00389>.
- [15] S. Kittaka, S. Nishida, T. Iwashita, T. Ohtani, Reactivity and Structural Properties of a Mechanochemically Treated Ag<sub>2</sub>O–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System in Relation to AgVO<sub>3</sub> Polymorphs, *J Solid State Chem*. 164 (2002) 144–149. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9461>.
- [16] S. Kittaka, Y. Yata, K. Matsuno, H. Nishido, Interaction of Ag ions with a vanadium pentoxide hydrate—Formation of silver vanadate at low temperature, *J Mater Sci*. 35 (2000) 2185–2192.
- [17] X. Kong, Z. Guo, C. Zeng, J. Huang, L. Cao, L. Li, L. Yin, P. Wen, Q. Feng, Z. Xu, Soft chemical in situ synthesis, formation mechanism and electrochemical performances of 1D bead-like AgVO<sub>3</sub> nanoarchitectures, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 18127–18135. <https://doi.org/10.1039/C5TA05110J>.
- [18] T. Chen, M. Shao, H. Xu, C. Wen, S.-T. Lee, Control over the crystal phase, crystallinity, morphology of AgVO<sub>3</sub> via protein inducing process, *J Colloid Interface Sci*. 366 (2012) 80–87. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.075>.
- [19] C. Belver, C. Adán, S. García-Rodríguez, M. Fernández-García, Photocatalytic behavior of silver vanadates: Microemulsion synthesis and post-reaction characterization, *Chemical Engineering Journal*. 224 (2013) 24–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.102>.
- [20] S. Kittaka, K. Matsuno, H. Akashi, Crystal Structure of  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> and Phase Relation of AgVO<sub>3</sub>, *J Solid State Chem*. 142 (1999) 360–367. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8044>.

- [21] A. Beltrán, L. Gracia, J. Andrés, E. Longo, First-Principles Study on Polymorphs of AgVO<sub>3</sub>: Assessing to Structural Stabilities and Pressure-Induced Transitions, *The Journal of Physical Chemistry C*. 121 (2017) 27624–27642. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09865>.
- [22] C. Han, Y. Pi, Q. An, L. Mai, J. Xie, X. Xu, L. Xu, Y. Zhao, C. Niu, A.M. Khan, X. He, Substrate-Assisted Self-Organization of Radial  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> Nanowire Clusters for High Rate Rechargeable Lithium Batteries, *Nano Lett.* 12 (2012) 4668–4673. <https://doi.org/10.1021/nl301993v>.
- [23] J. Xie, X. Cao, J. Li, H. Zhan, Y. Xia, Y. Zhou, Application of ultrasonic irradiation to the sol–gel synthesis of silver vanadium oxides, *Ultrason Sonochem.* 12 (2005) 289–293. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.01.041>.
- [24] J. Zhou, Q. Liang, A. Pan, X. Zhang, Q. Zhu, S. Liang, G. Cao, The general synthesis of Ag nanoparticles anchored on silver vanadium oxides: towards high performance cathodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 11029–11034. <https://doi.org/10.1039/C4TA00437J>.
- [25] W. Klöckner, C.P. Vidal, C.L. de Dicastillo, R.M. Yadav, D.P. Singh, Large scale synthesis of silver vanadate nanowires consolidated into bulk cylinder with enhanced antibacterial properties, *Mater Lett.* 278 (2020) 128403. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128403>.
- [26] A. Singh, D.P. Dutta, A. Ballal, A.K. Tyagi, M.H. Fulekar, Visible light driven photocatalysis and antibacterial activity of AgVO<sub>3</sub> and Ag/AgVO<sub>3</sub> nanowires, *Mater Res Bull.* 51 (2014) 447–454. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.001>.
- [27] P. Rozier, J.-M. Savariault, J. Galy,  $\beta$  AgVO<sub>3</sub> Crystal Structure and Relationships with Ag<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> and  $\delta$  Ag<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *J Solid State Chem.* 122 (1996) 303–308. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0117>.
- [28] R.C. Oliveira, M.M. Teixeira, J.P.C. Costa, M. Penha, E.M. Francisco, J.S. da Silva, M.S. Li, E. Longo, L. Gracia, J. Andrés,  $\alpha$ - and  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> polymorphs as photoluminescent materials: An example of temperature-driven synthesis, *Ceram Int.* 44 (2018) 5939–5944. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.161>.
- [29] W. Zhang, L. Du, H. Lan, C. Huang, W. Zhang, Wear behavior of a NiCr/AgVO<sub>3</sub> self-lubricating composite, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 26 (2013) 435–440. <https://doi.org/10.1007/s40195-013-0109-9>.
- [30] S. Sharma, M. Panthöfer, M. Jansen, A. Ramanan, Ion exchange synthesis of silver vanadates from organically templated layered vanadates, *Mater Chem Phys.* 91 (2005) 257–260. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.08.024>.

- [31] S. Kittaka, K. Matsuno, H. Akashi, Crystal Structure of  $\alpha$ -AgVO<sub>3</sub> and Phase Relation of AgVO<sub>3</sub>, *J Solid State Chem.* 142 (1999) 360–367. <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8044>.
- [32] R.C. Oliveira, M.M. Teixeira, J.P.C. Costa, M. Penha, E.M. Francisco, J.S. da Silva, M.S. Li, E. Longo, L. Gracia, J. Andrés,  $\alpha$ - and  $\beta$ -AgVO<sub>3</sub> polymorphs as photoluminescent materials: An example of temperature-driven synthesis, *Ceram Int.* 44 (2018) 5939–5944. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.161>.
- [33] J.P. Peña, P. Bouvier, M. Hneda, C. Goujon, O. Isnard, Raman spectra of vanadates MV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (M= Mn, Co, Ni, Zn) crystallized in the non-usual columbite-type structure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 154 (2021) 110034. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.110034>.
- [34] M.M. Sajid, H. Assaedi, H. Zhai, Transition metal vanadates (MVO; M=Bi, Fe, Zn) synthesized by a hydrothermal method for efficient photocatalysis, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 34 (2023) 539. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-09923-5>.
- [35] H. Yamamoto, S. Kamiyama, T. Nishikubo, M. Azuma, I. Yamada, H. Kimura, Large negative thermal expansion induced by cation dimerization in ilmenite-type vanadate ceramic, *Appl Phys Lett.* 120 (2022).
- [36] Z.-Y. Yao, G.-Q. Zhang, W.-W. Yao, X.-Z. Wang, Y. Qian, X.-M. Ren, Uniaxial thermal expansion behaviors and ionic conduction in a layered (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, *Dalton Trans.* 49 (2020) 10638–10644. <https://doi.org/10.1039/D0DT01833C>.
- [37] H. Wang, M. Yang, M. Chao, J. Guo, Q. Gao, Y. Jiao, X. Tang, E. Liang, Negative thermal expansion property of  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Solid State Ion.* 343 (2019) 115086. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115086>.
- [38] N. Zhang, L. Li, M. Wu, Y. Li, D. Feng, C. Liu, Y. Mao, J. Guo, M. Chao, E. Liang, Negative thermal expansion and electrical properties of  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *J Eur Ceram Soc.* 36 (2016) 2761–2766. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.030>.
- [39] J. Fiala, Book Review Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, Ron Jenkins and Robert L. Snyder, John Wiley and Sons, New York 1996, ISBN 0 471 51339 3, 403+XXIII pp., *Powder Diffraction* 12 (2013) 128–129. <https://doi.org/10.1017/S0885715600020340>.
- [40] W.D. CALLISTER, D.G. RETHWISCH, *Materials science and engineering: an introduction*, 8 ed, New York, 2010.
- [41] H.M. Rietveld, The Rietveld method, *Phys Scr.* 89 (2014). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/89/9/098002>.

- [42] G. Will, Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data, 2006. <https://doi.org/10.1007/3-540-27986-5>.
- [43] CARLOS DE OLIVEIRA PAIVA SANTOS, Aplicação do método de Rietveld e potencialidades do método de Sacarlett-Madsen, Universidade Estadual de São Paulo, 2009.
- [44] R. A. Young, 2ed. The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. ISBN 0-19-855577-6, (n.d.).
- [45] V. Shatokha, Sintering - Methods and Products, 2012. <https://doi.org/10.5772/1305>.
- [46] A. Le Bail, H. Duroy, J.L. Fourquet, Ab-initio structure determination of LiSbWO<sub>6</sub> by X-ray powder diffraction, Mater Res Bull. 23 (1988) 447-452. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408\(88\)90019-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-5408(88)90019-0).
- [47] C. V Raman, A new radiation [Reproduced from Indian J. Phys., 1928, 2, 387-398], Curr Sci. 74 (1998) 382-386. <http://www.jstor.org/stable/24101519>.
- [48] N. Tarcea, T. Frosch, P. Rösch, M. Hilchenbach, T. Stuffer, S. Hofer, H. Thiele, R. Hochleitner, J. Popp, Raman spectroscopy - A powerful tool for in situ planetary science, Space Sci Rev. 135 (2008) 281-292. <https://doi.org/10.1007/s11214-007-9279-y>.
- [49] G. Guimbretière, S. Duraipandian, T. Ricci, Field remote Stokes/anti-Stokes Raman characterization of sulfur in hydrothermal vents, Journal of Raman Spectroscopy. 49 (2018) 1385-1394. <https://doi.org/10.1002/jrs.5378>.
- [50] O. SALA, Fundamentos da Espectroscopia e no Infravermelho, 2 ed, Unesp, São Paulo, 2008.
- [51] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores, Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007, 2007.
- [52] M. Ana Maria, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, UFSC, n.d.
- [53] L. Da, L. Duarte, P.L. Juchem, G. Maria, T. Martini, D. Brum, N. Chodur, A. Liccardo, A. Fischer, R. Acauan, Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos brasileiros, Pesquisas Em Geociências. 30 (2003) 3-15. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.19585>.
- [54] A.A. Coelho, J. Evans, I. Evans, A. Kern, S. Parsons, The TOPAS symbolic computation system, Powder Diffr. 26 (2011) S22-S25. <https://doi.org/DOI:10.1154/1.3661087>.

- [55] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat Methods*. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [56] N. V Kosova, D.O. Rezepova, A.B. Slobodyuk, Effect of annealing temperature on the structure and electrochemistry of  $\text{LiVO}_3$ , *Electrochim Acta*. 167 (2015) 75–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.130>.
- [57] C.K. Divya Krishnan, S. Savitha Pillai, Effect of Fe doping on the structural, dielectric, and magnetic properties of  $\text{Li V}(1-X) \text{Fe}_x \text{O}_3$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$ ) ceramics, *Mater Today Proc.* 66 (2022) 3355–3359. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.076>.
- [58] A. Grzechnik, P.F. McMillan, High temperature and high pressure Raman study of  $\text{LiVO}_3$ , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 56 (1995) 159–164. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00145-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00145-6).
- [59] S.H. Tang, Z.X. Shen, C.W. Ong, M.H. Kuok, Raman spectroscopic study of  $\text{LiVO}_3$  and  $\text{LiVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , *J Mol Struct.* 354 (1995) 29–35. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2860\(95\)08848-P](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)08848-P).
- [60] R.C. De Oliveira, C.C. De Foggi, M.M. Teixeira, M.D.P. Da Silva, M. Assis, E.M. Francisco, B.N.A.D.S. Pimentel, P.F.D.S. Pereira, C.E. Vergani, A.L. Machado, J. Andres, L. Gracia, E. Longo, Mechanism of Antibacterial Activity via Morphology Change of  $\alpha\text{-AgVO}_3$ : Theoretical and Experimental Insights, *ACS Appl Mater Interfaces*. 9 (2017) 11472–11481. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00920>.
- [61] S. Liang, J. Zhou, X. Zhang, Y. Tang, G. Fang, T. Chen, X. Tan, Hydrothermal synthesis of  $\text{Ag}/\beta\text{-AgVO}_3$  nanobelts with enhanced performance as a cathode material for lithium batteries, *CrystEngComm*. 15 (2013) 9869–9873. <https://doi.org/10.1039/C3CE41496E>.
- [62] W. Zhao, Y. Guo, S. Wang, H. He, C. Sun, S. Yang, A novel ternary plasmonic photocatalyst: ultrathin  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  nanosheet hybridized by  $\text{Ag}/\text{AgVO}_3$  nanoribbons with enhanced visible-light photocatalytic performance, *Appl Catal B*. 165 (2015) 335–343. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.016>.
- [63] R.C. De Oliveira, M. Assis, M.M. Teixeira, M.D.P. Da Silva, M.S. Li, J. Andres, L. Gracia, E. Longo, An Experimental and Computational Study of  $\beta\text{-AgVO}_3$ : Optical Properties and Formation of Ag Nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*. 120 (2016) 12254–12264. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02840>.
- [64] A. Beltrán, L. Gracia, J. Andrés, E. Longo, First-Principles Study on Polymorphs of  $\text{AgVO}_3$ : Assessing to Structural Stabilities and Pressure-Induced Transitions, *The Journal of Physical Chemistry C*. 121 (2017) 27624–27642. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09865>.

- [65] P.M. Amarasinghe, J.-S. Kim, S. Trivedi, S.B. Qadri, E.P. Gorzkowski, G. Imler, J. Soos, N. Gupta, J. Jensen, Negative Thermal Expansion of Mercurous Halides, *J Electron Mater.* 48 (2019) 7063–7067. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07518-7>.
- [66] X. Ge, Y. Mao, X. Liu, Y. Cheng, B. Yuan, M. Chao, E. Liang, Negative thermal expansion and broad band photoluminescence in a novel material of ZrScMo<sub>2</sub>VO<sub>12</sub>, *Sci Rep.* 6 (2016) 24832. <https://doi.org/10.1038/srep24832>.
- [67] X. Yu, H. Yang, M. Ni, Apparatus and its principle for thermal aberration compensation, *Appl. Opt.* 61 (2022) 8624–8632. <https://doi.org/10.1364/AO.464483>.
- [68] M.B. Jakubinek, C. O’Neill, C. Felix, R.B. Price, M.A. White, Temperature excursions at the pulp–dentin junction during the curing of light-activated dental restorations, *Dental Materials.* 24 (2008) 1468–1476. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.03.012>.
- [69] L. Wang, R. Zhu, G. Li, Temperature and Strain Compensation for Flexible Sensors Based on Thermosensation, *ACS Appl Mater Interfaces.* 12 (2020) 1953–1961. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21474>.
- [70] BRUKER, DIFFRAC.TOPAS. disponível em <<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-topas.html>>., (2023).
- [71] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *Journal of Raman Spectroscopy.* 10 (1981) 253–290. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250100152>.
- [72] M.I. Aroyo, ed., *International Tables for Crystallography*, International Union of Crystallography, Chester, England, 2016. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000114>.