

Artigo de Revisão

Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigornas de Diamante

Cláudio A. Perottoni^{1,2} e João Alziro Herz da Jornada^{2,3}

¹Universidade de Caxias do Sul, Departamento de Física e Química, 95070-560 Caxias do Sul – RS, Brasil

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

³Inmetro, Av. N. Sra. das Graças, 50 - Xerém, 25250-020 Duque de Caxias - RJ, Brasil

Neste artigo são descritos alguns procedimentos experimentais comumente empregados em física de altas pressões, com ênfase na câmara de bigornas de diamante. Também são descritas sucintamente algumas das técnicas analíticas disponíveis no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para a realização de medidas *in situ* com amostras submetidas a altas pressões. A diversidade de comportamentos observados em experimentos em altas pressões é ilustrada por meio de exemplos da literatura e de estudos conduzidos em nosso laboratório.

In this paper we describe some experimental procedures commonly employed in high pressure physics studies, with emphasis in the diamond anvil cell. Some of the analytical facilities available in the Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, Instituto de Física, at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul, for *in situ* studies of samples subjected to high pressures are also described. The diversity of phenomena observed in high pressure experiments is illustrated by means of several examples taken from the literature and also from studies carried out in our laboratory.

1 Introdução

Dentre as variáveis físicas, a pressão é uma das que apresenta o maior intervalo de variação, cobrindo cerca de 60 ordens de magnitude [1]. No limite superior, temos a pressão no interior de estrelas de nêutrons, que é de cerca de 10^{30} atmosferas. No outro extremo, a pressão parcial de hidrogênio no mais remoto vácuo intergalático é algo em torno de 10^{-32} atmosferas. Por altas pressões subentende-se pressões acima de 1 GPa, ou cerca de 10000 atmosferas, 10 vezes maior, portanto, que a pressão máxima atingida nas fossas marinhas mais profundas do oceano Pacífico¹.

Neste artigo serão sucintamente descritas algumas técnicas de geração de altas pressões, com ênfase na câmara de bigornas de diamante. Serão apresentados também exemplos de aplicação de altas pressões no estudo de materiais, bem como alguns estudos conduzidos nos últimos anos no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF/UFRGS).

2 A geração de altas pressões

O dispositivo pioneiro na geração de altas pressões foi a câmara pistão-cilindro. Na sua versão mais simples, este

dispositivo consiste de um cilindro, feito de material com alta resistência mecânica, dentro do qual é colocada a amostra, entre dois pistões. A pressão é gerada pela compressão uniaxial da amostra, pela aplicação de uma força atuando diretamente sobre os pistões. Dadas as limitações de resistência dos materiais disponíveis, este dispositivo se limita à geração de pressões de, no máximo, alguns gigapascals. Este limite pode ser estendido, mediante o cintamento do cilindro, com anéis embutidos sob interferência. Desta forma, o cilindro central (ou núcleo da câmara) fica submetido previamente a uma tensão radial, de fora para dentro. Dependendo do tipo de câmara, a utilização de núcleos de metal duro² ou diamante sinterizado, bem como de gaxetas cerâmicas para a contenção da amostra, com geometria otimizada, permite a obtenção de pressões da ordem de 20 GPa e temperaturas superiores a 2300 K (por aquecimento direto, através da amostra, ou indireto, com o uso de um forno de grafite), com amostras de volume típico da ordem de algumas dezenas de milímetros cúbicos. Esta quantidade de material é suficiente para permitir a aplicação da grande maioria das técnicas de análise de materiais (inclusive difração de nêutrons). Atualmente, a análise das amostras processadas em câmaras de grande volume geralmente é conduzida *a posteriori*, e não durante a aplicação

¹A unidade de pressão no Sistema Internacional (SI) é o Pascal (Pa), que corresponde à pressão gerada por uma força de 1 Newton aplicada sobre uma superfície de 1 m^2 . Na Física de altas pressões, faz-se uso freqüente das seguintes unidades: 1 GPa (Gigapascal) = 10^9 Pa = 10 kbar (kilobares) = 9869 atm (atmosferas).

²Compacto de WC sinterizado com cobalto.

da pressão³. Estas câmaras de grande volume encontram grande aplicação na síntese de materiais (inclusive a nível industrial, como se dá com a preparação de diamante e nítreto de boro cúbico sintéticos) e, também, na sinterização de materiais refratários.

O limite de pressão estática acessível experimentalmente pode ser ampliado em uma ordem de grandeza, com o emprego da câmara de bigornas de diamante (DAC, da sigla para *Diamond Anvil Cell*). Isto se dá, entretanto, às custas de uma considerável diminuição da massa da amostra, que agora é limitada a uns poucos microgramas. Consequentemente, uma das grandes realizações da Física de altas pressões foi, justamente, o desenvolvimento e a implementação de uma série de técnicas analíticas para utilização em conjunto com a DAC. Dessa forma, apesar da reduzida quantidade de amostra, hoje é possível realizar, *in situ*, com a DAC, uma série de medidas espectroscópicas (incluindo espectroscopia Raman, Brillouin e de absorção no infravermelho), medidas elétricas (como resistividade e efeito Hall), magnéticas (com câmaras especialmente confeccionadas com ligas de Cu-Be), ressonância magnética nuclear, difração de raios X por dispersão em energia e dispersão angular, viscosidade, entre outras. O leitor interessado pode consultar as Refs. [1, 26, 27, 45] para uma revisão das técnicas experimentais implementadas em conjunto com a DAC,.

No Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS foram confeccionadas câmara de bigornas de diamantes (DAC) do tipo Piermarini-Block [46]. As origens deste dispositivo remontam ao final da década de 50 quando Jamieson, Lawson e Nachtrieb, da Universidade de Chicago e Weir *et al*, do National Bureau of Standards (NBS)⁴, propuseram, independentemente, duas versões diferentes da DAC [26]. Desde então, o projeto de câmaras de diamantes tem progredido continuamente, de tal forma que atualmente dispõe-se de câmaras adaptadas às mais diversas técnicas de investigação experimental.

O princípio básico da DAC é de fácil compreensão e está ilustrado na Fig. 1. Por tratar-se do material mais duro conhecido do homem, o diamante é uma excelente escolha para as bigornas, em substituição ao aço, ou mesmo metal duro, utilizados nos sistemas geradores de altas pressões de grande volume. A escolha do tipo de diamante a ser usado na DAC depende da técnica experimental a que ela se destina [48].

Os diamantes, na forma “brilhante”, têm sua extremidade lapidada paralelamente à base, até um diâmetro de cerca de 0.5 mm. A planicidade das faces opostas dos dois diamantes é verificada, após assentamento dos diamantes na DAC, mediante a observação, sob luz branca, das franjas de interferência. Um dos diamantes é fixo a uma base cilíndrica, cuja posição horizontal pode ser ajustada mediante três parafusos de fixação lateral. O outro diamante, por

sua vez, é montado sobre um hemisfério móvel, o que permite que se ajuste o paralelismo entre as faces opostas dos dois diamantes. A Fig. 2 apresenta um diagrama do tipo de DAC disponível no LAPMA, com algumas de suas principais características.

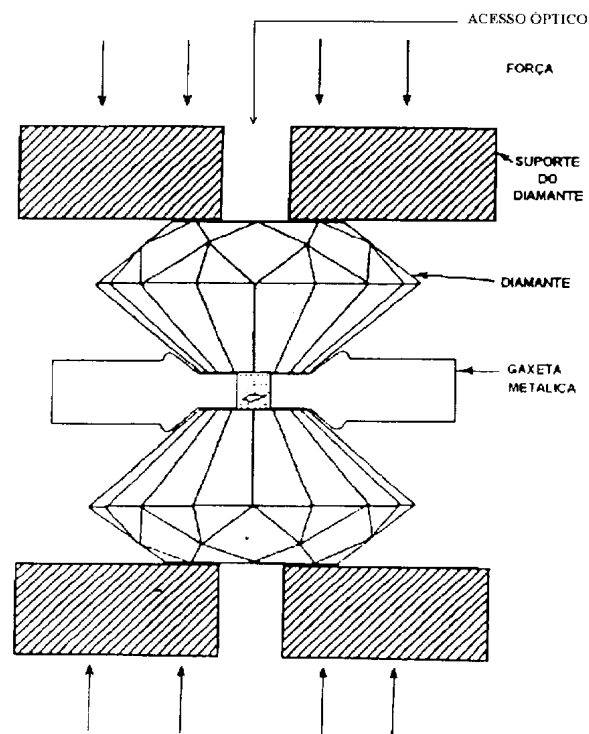


Figura 1. Esquema ilustrativo do princípio de funcionamento da câmara de bigornas de diamantes (DAC).

Os diamantes, além de servir como bigornas para a geração de altas pressões, fornecem o acesso óptico à amostra, permitindo a realização de diversas medidas espectroscópicas, no intervalo de comprimento de onda entre o infravermelho e o ultravioleta próximo ($E \leq 5$ eV), assim como medidas que utilizem raios X de energia superior a cerca de 10 keV [49, 50].

Após a introdução das câmaras de bigornas de diamantes, três desenvolvimentos posteriores da técnica de altas pressões merecem destaque:

1. a utilização de gaxetas metálicas entre as bigornas de diamantes;
2. a introdução de meios transmissores de pressão e,
3. a técnica de fluorescência do rubi para a medida da pressão no interior da DAC.

³Há exceções, como a câmara Paris-Edimbourg, com a qual se realizam experimentos de difração de raios X e nêutrons de amostras submetidas, simultaneamente, a altas pressões e altas temperaturas [44].

⁴Hoje National Institute of Standards and Technology (NIST).

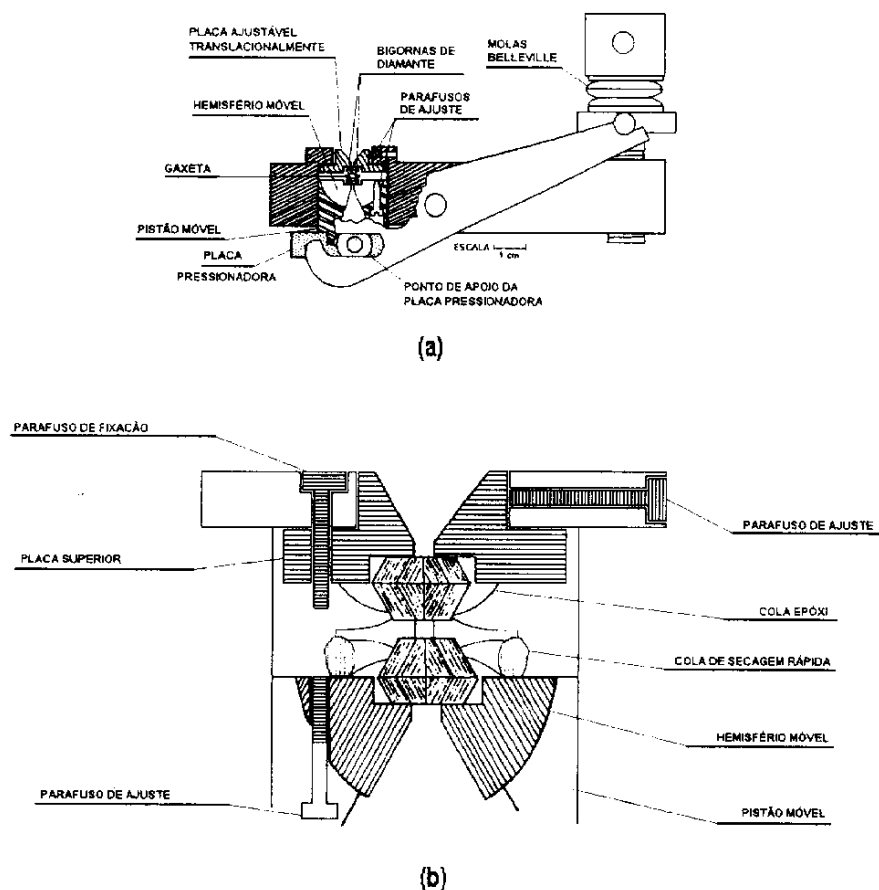


Figura 2. (a) DAC tipo Piermarini-Block e (b) detalhe do sistema de posicionamento dos diamantes e fixação da gaxeta metálica com a amostra. Adaptado da Ref. [47].

A gaxeta onde será acondicionada a amostra é preparada a partir de uma lâmina metálica, com cerca de 1 cm de aresta, pré-imprensa entre os dois diamantes. No centro desta impressão é aberto um orifício circular, com diâmetro da ordem de $300 \mu\text{m}$. Em seguida, a gaxeta é fixa, com cola de secagem rápida, sobre um dos diamantes, observando-se a mesma orientação na qual ela foi pré-imprensa.

Junto com a amostra, um pequeno cristal de rubi (Al_2O_3 dopado com Cr^{+3}) é posto no orifício da gaxeta metálica. Seu espectro de fluorescência servirá para a medida de pressão no interior da DAC, como se verá a seguir. Finalmente, o orifício da gaxeta é inundado com o meio transmissor de pressão, fechando-se a DAC em seguida para evitar a evaporação do mesmo.

A gaxeta metálica exerce duas funções igualmente importantes, pois serve de contenção para a amostra e o meio transmissor de pressão (melhorando a condição de hidrostaticidade) e fornece sustentação lateral às bigornas de diamante, evitando tensões trativas na ponta do diamante,

que poderiam provocar sua ruptura.

Um meio transmissor de pressão muito conveniente, do ponto de vista experimental, consiste de uma mistura de metanol-etanol-água na proporção de 16:3:1, em volume [51]. Com essa mistura, é possível a geração de pressões de até 14.4 GPa, mantendo a amostra sob condições hidrostáticas. Acima desta pressão, o meio sofre uma transição vítrea. Outros meios transmissores, utilizados em condições moderadas de pressão, incluem óleo de silicone [52], misturas de metanol-etanol (4:1) [53, 54], pentano-isopentano, entre outros [45].

O intervalo de pressões geradas sob condições de razoável hidrostaticidade pode ser estendido até cerca de 100 GPa com a utilização de gases raros - Xe, Ar, He - ou hidrogênio, como meios transmissores de pressão⁵. Esses gases são introduzidos no orifício da gaxeta a baixa temperatura ou, alternativamente, em alta pressão [27].

A estimativa, com exatidão e precisão, do valor da pressão a que as amostras se encontram submetidas em ex-

⁵Existem circunstâncias excepcionais em que a geração de tensões não-hidrostáticas é desejável. Tal é, por exemplo, o caso de uma técnica recentemente desenvolvida para a estimativa das constantes elásticas de materiais submetidos a condições de pressão e temperatura típicas do interior do nosso planeta, por meio da análise do espectro de difração de raios X no plano radial de uma amostra comprimida uniaxialmente [55].

perimentos com da DAC, constitui um problema de Metrologia dos mais interessantes⁶. Acima de uns poucos GPa, a deformação plástica e o atrito interno entre os componentes dos diversos dispositivos geradores de altas pressões impede que a pressão atuando sobre a amostra seja estimada diretamente, a partir de sua definição formal, como a razão entre a força e a área sobre a qual ela é aplicada. A evolução da técnica de geração de altas pressões teve, portando, de ser acompanhada do desenvolvimento de procedimentos experimentais que permitiram avaliar indiretamente a pressão à qual se está submetendo o material em estudo.

Antes da introdução da técnica do rubi, o valor da pressão no interior da DAC era obtida a partir da análise do padrão de difração de raios X de uma substância (NaCl, por exemplo) cuja equação de estado já fosse conhecida por outros meios. Este método apresenta o inconveniente da demora na obtenção do padrão de difração do calibrante de pressão (quando se utilizam fontes convencionais de raios X). Piermarini *et al.* [56] propuseram, em 1975, a utilização da linha R_1 de fluorescência do rubi, como calibrante de pressão. À pressão e temperatura ambiente, a linha R_1 do dubleto de fluorescência do rubi apresenta um comprimento de onda de cerca de 6942 Å, que varia linearmente com a pressão. Piermarini e seus colaboradores utilizaram como padrão primário de pressão a equação de estado do NaCl, calculada por Decker a partir de potenciais inter-iônicos semi-empíricos [57, 58, 59]. Observando conjuntamente o espectro de difração de NaCl e o deslocamento da posição do pico de fluorescência R_1 do rubi, em função da pressão, Piermarini *et al.* estabeleceram uma escala de pressão baseada na medida do espectro de fluorescência do rubi, a saber,

$$P(\text{GPa}) = 0.274(\lambda - \lambda_0) \quad (1)$$

onde λ (em Å) é o comprimento de onda da linha R_1 do espectro de fluorescência do rubi à pressão P e λ_0 o valor equivalente, à pressão ambiente. Posteriormente, Mao *et al.* [60] estenderam o limite de pressão acessível à técnica do rubi até cerca de 100 GPa, observando um desvio da linearidade acima de 30 GPa. Mais recentemente, Chen e Silvera demonstraram a viabilidade técnica da excitação e observação do espectro de fluorescência do rubi a pressões de até 250 GPa [61].

Além de possibilitar a medida da pressão a que a amostra se encontra submetida dentro da DAC, a técnica de fluorescência do rubi fornece um meio de verificar a condição de hidrostaticidade do meio, pois a largura dos picos do dubleto aumenta consideravelmente à medida que o rubi é sujeito a tensões deviatórias⁷, tal como ilustra a Fig. 3 [53, 62].

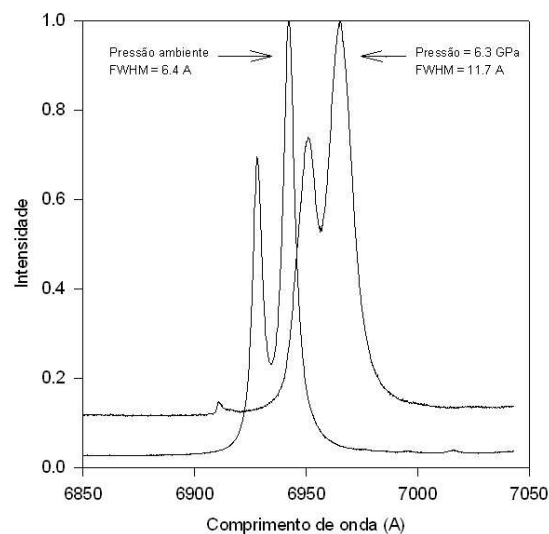


Figura 3. Evolução do dubleto de fluorescência do rubi (R_2, R_1 , da esquerda para a direita) com a pressão. O meio transmissor de pressão, neste caso, é NaCl. Na legenda, FWHM (da sigla inglesa para Full Width at Half Maximum) representa o valor da largura a meia altura do pico R_1 do dubleto de fluorescência do rubi. O pequeno pico, que aparece em torno de 6910 Å, no espectro obtido a 6.3 GPa, corresponde ao pico Raman do modo totalmente simétrico do diamante que constitui a bigorna da DAC.

Como complemento às técnicas de geração de altas pressões estáticas, vamos agora descrever sucintamente dois outros recursos experimentais utilizados na Física de altas pressões. No limite extremo das técnicas de alta pressão, atualmente temos os experimentos nos quais a pressão é gerada dinamicamente por meio de ondas choque. Estas podem ser provocadas por feixes de laser de grande potência ou por detonações de explosivos, químicos ou nucleares. Nestes experimentos, uma onda de choque propaga-se pela amostra, comprimindo (e aquecendo adiabaticamente) o material à sua frente. Trata-se, portanto, de experimentos dinâmicos, nos quais as medidas *in situ* são feitas no breve intervalo de tempo durante o qual a onda atravessa a amostra. Com esta técnica é possível atingir pressões extremamente elevadas, da ordem de terapascal [63]. No entanto, o aquecimento da amostra complica significativamente a determinação da equação de estado isotérmica do material, pois a compensação do efeito da temperatura depende do conhecimento de outras propriedades da amostra que se está estudando [64]. Além disso, o equipamento necessário para a geração das ondas de choque e o caráter transiente destes experimentos, que dificulta sobremaneira a aplicação de métodos tradicionais de análise, limitam a utilização desta técnica a poucos centros de pesquisa.

⁶Basta citar, como exemplo, que boa parte do recente artigo de Narayana *et al.* [19], relativo à tentativa de metalização do H_2 a 342 GPa, foi devotado à estimativa da pressão à qual a amostra foi submetida naquele experimento.

⁷Tensões que atuam em uma direção definida no espaço e, portanto, de maneira não-isotrópica.

Usada há muito tempo como um procedimento de ensaio de materiais, a medida de dureza, por meio de microimpressões, constitui outro processo no qual são geradas altas pressões. De fato, a aplicação de uma ponteira de diamante sobre a superfície de materiais de razoável dureza pode levar à geração de pressões bastante elevadas (dezenas ou mesmo centenas de GPa) no ponto de contato. Esta pressão, acompanhada de tensões cizalhantes, pode induzir efeitos distintos daqueles observados em condições de compressão isotrópica. Entre os sistemas estudados sob estas condições e que exibem transições de fase, encontram-se o silício e, até mesmo, o diamante [65, 66, 67].

3 Alguns efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada

A aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada induz a uma miríade de efeitos físicos interessantes. Em primeiro lugar, a compressão da matéria leva a um empacotamento atômico mais denso, frequentemente acompanhado de mudança no número de coordenação. Um exemplo disto é a seqüência de polimorfos da sílica, SiO_2 , que se formam em condições de altas pressões⁸.

Em condições extremas de pressão, as propriedades exibidas pelos materiais podem ser completamente diferentes daquelas observadas à pressão ambiente. Isto não é de todo surpreendente, uma vez que a variação energética provocada pela compressão da matéria, dentro dos limites da técnica atualmente disponível, é da mesma ordem da energia de ligação química. De fato, a aplicação de altas pressões provoca, em geral, alterações da energia livre dos materiais muito superiores àquelas obtidas pela simples variação da temperatura [24]. Considere, por exemplo, a variação da energia livre do iodeto de céscio (CsI) - relativa ao valor à pressão e temperatura ambiente - em função da variação da pressão e temperatura. A variação da energia livre do CsI , quando aquecido até o ponto de fusão, corresponde à variação obtida com uma compressão isotérmica até $V/V_0 \approx 0,65$, em cerca de 15 GPa [24]. A modificação da energia livre induzida pela compressão deste composto até 80 GPa é mesmo superior à variação observada durante a vaporização de CsI à pressão ambiente (cerca de 2.0 eV/molécula).

A maior compactação da matéria sob altas pressões pode levar a transições do tipo isolante \rightarrow condutor, acompanhadas, ou não, de transições estruturais. Isto pode ocorrer mesmo com materiais que originalmente exibiam um *gap*

significativo entre as bandas de valência e de condução. Considere, por exemplo, o efeito da aplicação de altas pressões sobre o iodo [1]. À pressão ambiente, o iodo é um sólido molecular (I_2), semicondutor. Quando comprimido até 20 GPa (cerca de 200.000 atmosferas), as unidades moleculares de I_2 são rearranjadas de maneira mais compacta, fechando o *gap* entre as bandas de valência e de condução, de modo que o iodo torna-se um metal molecular. Após uma seqüência de transições estruturais, acima de 50 GPa (e até pelo menos 275 GPa), as moléculas de I_2 se dissociam, e o iodo constitui um metal monoatômico, com estrutura cúbica de face centrada, e exibe supercondutividade em baixas temperaturas [10].

Outro exemplo interessante dos efeitos da aplicação de altas pressões sobre a matéria condensada é a formação dos compostos de van der Waals [10-13]. Estes compostos exóticos parecem desafiar todas as regras de reatividade química. Assim é que, em altas pressões, um gás inerte como o hélio forma um sólido molecular com estequiometria $\text{He}(\text{N}_2)_{11}$ [11]. Outros compostos deste tipo incluem $\text{Ne}(\text{He})_2$, $\text{Ar}(\text{H}_2)_2$, $(\text{H}_2)_4(\text{O}_2)_3$ e $\text{Ar}(\text{O}_2)_3$.

Outra área de intensa pesquisa na comunidade de altas pressões é a metalização do hidrogênio, o “Santo Graal” da Física da Matéria Condensada⁹. O hidrogênio é, de longe, o elemento químico mais abundante no Universo. Assim, o estudo experimental de seu comportamento em condições de alta pressão (e temperatura) é fundamental, não apenas para o teste das várias abordagens teóricas já aplicadas a este problema, mas também para ampliar nossa compreensão acerca da estrutura interna de estrelas e planetas jovianos, massivos e ricos em hidrogênio.

Preparado pela primeira vez em laboratório há cerca de um século, o hidrogênio sólido é um isolante elétrico, com um *gap* de cerca de 15 eV, e constitui o único exemplo conhecido de sólido quântico molecular. As moléculas de H_2 têm massa tão reduzida e interação tão fracamente entre si que, mesmo no estado sólido, em baixas pressões, apresentam completa liberdade rotacional.

No entanto, a simplicidade da molécula de hidrogênio é apenas superficial. Na realidade, a pequena massa do próton (em comparação com a de outros núcleos atômicos) torna a aproximação de Born-Oppenheimer de pouca valia na descrição teórica do hidrogênio sólido¹⁰. Para se ter uma idéia, no sólido cristalino diatômico, a amplitude do movimento de ponto-zero das moléculas de H_2 , em torno de sua posição de equilíbrio, é de cerca de 18% do parâmetro de rede [15]. Desta forma, uma descrição teórica adequada do H_2 sólido implica em que elétrons e núcleos se-

⁸A seqüência de transições polimórficas α -quartzo \rightarrow coesita \rightarrow stishovita $\rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \alpha\text{-PbO}_2 \rightarrow \text{Pa}\bar{3}$ é acompanhada pela mudança de coordenação do silício, de 4 para 8. A natureza das fases pós-stishovita da sílica é, atualmente, um dos grandes temas da Física de altas pressões, em grande parte devido ao interesse geofísico envolvido nesta questão. A literatura a este respeito é bastante ampla. Veja, por exemplo, as Refs. [6-9].

⁹Veja, por exemplo, os números 5-6, do volume 16 do periódico *High Pressure Research* (2000), que são inteiramente dedicados ao estudo do comportamento do hidrogênio sob altas pressões. Veja também a Ref. [14].

¹⁰Na descrição quântica de sistemas poliatômicos, a aproximação universalmente adotada consiste em separar o movimento dos elétrons e dos núcleos. Estes últimos são tratados classicamente, enquanto que a distribuição eletrônica é obtida, a cada passo, resolvendo a equação de Schrödinger para os elétrons submetidos ao potencial gerado pela configuração estática dos núcleos.

jam similarmente e simultaneamente tratados como entidades quânticas. Junte-se a isto as várias transições orientacionais e estruturais exibidas pelo hidrogênio sólido em altas pressões [16] e teremos uma idéia do desafio inerente à descrição teórica, de primeiros princípios, do comportamento deste sistema [17].

Wigner e Huntington foram os primeiros a prever, já em 1935, a metalização do hidrogênio em altas pressões [18]. Isto deveria acontecer, segundo estes autores, acima de 25 GPa. Hoje, este limite já foi superado em mais de uma ordem de grandeza. De fato, em experimentos recentes não se observou a transição para o estado condutor até uma pressão limite de 342 ± 10 GPa, à temperatura ambiente [19]. Nestas condições, a densidade do hidrogênio sólido aumenta por um fator de doze vezes. Há, por outro lado, evidências de uma fase fluida, condutora, gerada dinamicamente em experimentos de compressão por ondas de choque, a 140 GPa e cerca de 3000 K [20, 21]. Os experimentos computacionais mais recentes sugerem que a transição para a fase metálica, molecular, deva ocorrer em pressões estáticas em torno de 400 GPa [18].

Curiosamente, resultados computacionais igualmente recentes sugerem que o lítio metálico (cuja estrutura de bandas, à pressão ambiente, é similar à de um sistema de elétrons livres) é instável frente à formação de pares atômicos em altas pressões [22]. Este metal alcalino segue, aparentemente, o caminho inverso àquele segundo o qual supunha-se que o hidrogênio molecular, em altas pressões, viria a se tornar um metal alcalino, monoatômico. Pelo contrário, há evidências que sugerem que os metais alcalinos podem constituir sólidos moleculares isolantes, sob grande compressão. Ao que parece, a questão da metalização do hidrogênio em altas pressões ainda reserva surpresas para o futuro.

Os exemplos citados até aqui constituem uma pequena amostra, arbitrariamente escolhida, dos efeitos que são observados quando a matéria é submetida a condições extremas de compressão. Muitos outros fenômenos interessantes foram descritos desde os trabalhos pioneiros de Percy Bridgman, na Universidade de Harvard, que deram início, na primeira década do século XX, à moderna Física de altas pressões¹¹ [23]. O leitor interessado pode consultar os vários artigos de revisão do tema, disponíveis na literatura, dentre os quais, as Refs. [24, 25, 26, 27, 28, 29].

A utilização de altas pressões no estudo de materiais tem se tornado progressivamente mais importante nos últimos anos, e o intervalo de pressão e temperatura acessível experimentalmente tem sido constantemente ampliado. No limite atual da técnica, há quem reivindique ter reproduzido, em laboratório, condições de pressão estática da ordem de 560 GPa [29]. Também é possível, simultaneamente à aplicação da pressão, obter-se temperaturas de cerca de 5000 K, mediante aquecimento da amostra por pulsos de laser [24].

A utilização da pressão como parâmetro termodinâmico de controle no estudo do equilíbrio de fases tem uma peculiaridade adicional: ao contrário da temperatura, a variação de pressão provoca mudanças na energia livre do sistema, sem, em geral, alterar significativamente a cinética do processo que se está estudando. Dependendo do tipo de transição de fase a que o material se submete, a simples inversão da estabilidade relativa de duas fases não é suficiente para provocar a transição, de modo que o aspecto cinético não pode ser desprezado. Assim, a aplicação de altas pressões permite alterar a estabilidade relativa entre diferentes fases de um material, deixando a temperatura como parâmetro auxiliar de controle da cinética do processo de transição.

Recentemente, o desenvolvimento e a maior facilidade de acesso a equipamentos para geração de altas pressões, tem levado a um número crescente de aplicações desta técnica na síntese de novos materiais. Este processo teve um grande crescimento na década de 50, com a produção industrial de diamante sintético, para aplicações em ferramentas de corte e abrasão, que hoje constitui um mercado bilionário [31].

Se o diamante é, por excelência, a referência mais conhecida de material que atualmente é preparado artificialmente, em condições de alta pressão (e temperatura), outros exemplos podem ajudar a compreender em que medida a aplicação de altas pressões tem se tornado uma ferramenta importante, não só para a Física ou Geofísica, mas também para a Ciência dos Materiais.

Considere, por exemplo, o composto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. Sintetizado e sinterizado em altas pressões, esta cerâmica apresenta, atualmente, uma das maiores temperaturas de transição para o estado supercondutor, cerca de 164 K a 30 GPa [29].

Técnicas de altas pressões também são utilizadas comumente no estudo de rotas de síntese para a produção de novos materiais de alta dureza, tal como o nitreto de boro cúbico (cBN). Este material, que não é encontrado na natureza, hoje é produzido artificialmente em escala industrial, e constitui o segundo material mais duro conhecido pelo homem, sendo superado apenas pelo diamante. A busca por materiais de dureza intermediária entre a do cBN e a do diamante, e que possam ser usados na usinagem de materiais ferrosos (para os quais as ferramentas diamantadas são inadequadas) é outro aspecto de grande interesse tecnológico, no qual a aplicação de altas pressões desempenha um papel fundamental. Basta citar, por exemplo, os esforços atualmente dispendidos para a síntese da fase $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, prevista teoricamente por Liu e Cohen, em 1989 [32, 33], da qual se espera uma dureza similar (se não superior) à do diamante. Outros exemplos da aplicação de altas pressões na síntese de materiais de alta dureza podem ser citados, entre eles os estudos de óxidos de silício e de metais de transição, com módulo

¹¹P. W. Bridgman foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física em 1946, “pela invenção de um aparato para a produção de pressões extremamente altas e pelas descobertas feitas com ele no campo da Física de altas pressões” [29].

volumétrico e dureza bastante elevados [34, 35], além de fases polimerizadas de fulerenos [29, 30].

Um aspecto importante relacionado à aplicação de técnicas de altas pressões em Ciência dos Materiais é sua utilização na sinterização de materiais refratários. A aplicação de altas pressões promove um contato mais íntimo entre as partículas, o que reduz sensivelmente o tempo de sinterização. Isto é particularmente importante quando se quer reduzir os efeitos indesejáveis do processo de sinterização, tal como o crescimento de grão, ou quando a aplicação de altas temperaturas promove alguma transição de fase. Neste caso, uma alternativa é a sinterização a frio, sob alta pressão [36].

Outros exemplos de materiais preparados sob condições de alta pressão incluem novos compostos covalentes de CO₂, análogos aos polimorfos da sílica [37, 38, 39, 40, 41, 42]. A técnica de altas pressões tem encontrado aplicação até mesmo em estudos biológicos, nos quais se procura determinar as condições limites sob as quais a vida pode se desenvolver [28]. Outras aplicações interessantes da técnica de altas pressões à ciência dos materiais podem ser encontradas nas Refs. [29, 31, 43].

4 Algumas técnicas analíticas implementadas no LAPMA para uso com a DAC

Nesta seção serão descritas duas técnicas analíticas implementadas no LAPMA para a realização de medidas *in situ* com auxílio da câmara de bigornas de diamante.

4.1 Difração de raios X por dispersão em energia

A obtenção de espectros de difração de raios X de boa qualidade, de amostras consistindo de uns poucos microgramas de material, e submetidas a pressões elevadas, constitui um notável desafio experimental. Uma das técnicas de difração empregadas nestes casos é a difração de raios X por dispersão em energia. No LAPMA, os experimentos de difração de raios X em alta pressão utilizam radiação policromática de frenagem (*Bremsstrahlung*) proveniente de um tubo de tungstênio, operando com uma tensão de aceleração de 45 kV e uma corrente de 20 mA. A radiação assim produzida é colimada mediante um tubo cilíndrico, de aço, cuja extremidade consiste de um capilar de carboneto de

tungstênio, com 160 μm de diâmetro. O diâmetro do feixe de raios X é suficientemente pequeno para que, mediante um cuidadoso alinhamento da DAC, não sejam observados picos de difração do material da gaxeta.

A Fig. 4 mostra, de forma esquemática, o arranjo experimental utilizado nos experimentos de difração de raios X por dispersão em energia. A inclusão de uma primeira fenda (com largura de, aproximadamente, 200 μm), próxima à amostra, tem por finalidade reduzir a fração da radiação espalhada pelos diamantes que atinge o detector, reduzindo assim a altura do *background*. Desde que o sistema esteja perfeitamente alinhado, a redução do sinal proveniente da amostra, devido à utilização desta fenda, é mínima [68].

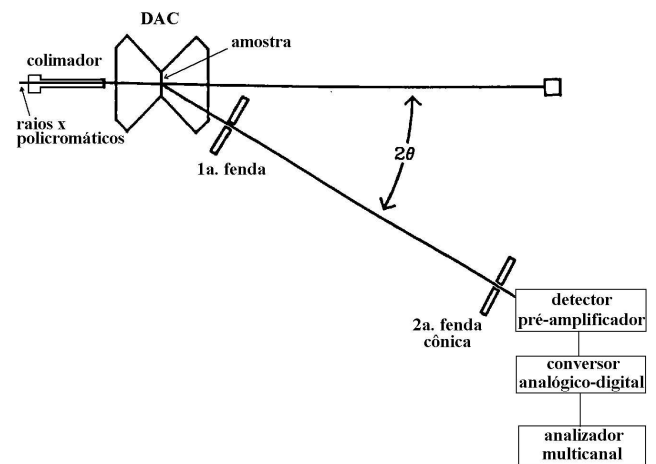


Figura 4. Representação esquemática do equipamento de difração de raios X por dispersão em energia empregado neste trabalho.

Nos experimentos de difração de raios X por dispersão em energia, ao contrário do método difratométrico, o ângulo entre o feixe primário de raios X e o detector é mantido constante, e utiliza-se o espectro contínuo do tubo de raios X. Assim, a condição de Bragg para um máximo de difração [69],

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \tag{2}$$

é satisfeita, com θ constante, para fótons de diferentes energias (λ's distintos), cada uma destas energias correspondendo a um valor específico de d_{hkl}.

A intensidade integrada dos picos de difração de raios X, obtidos por dispersão em energia, de uma amostra em pó, de pequena espessura, é dada por [70].

$$P(\theta, E) = K |F(hkl)|^2 pI_0(E) \frac{A(\theta, E)\eta(E)}{E^2 \sin^2 \theta} \frac{(e^{-\mu\tau \sec 2\theta} - e^{-\mu\tau})}{\mu(1 - \sec 2\theta)} \tag{3}$$

Nesta expressão, K é uma constante, $I_0(E)$ é a intensidade relativa da radiação incidente, com energia E , $F(hkl)$ é o fator de estrutura do pico de índices de Miller hkl , p o fator de multiplicidade do pico, τ é a espessura da amostra, $\eta(E)$ é a eficiência do detector de estado sólido (no presente caso, um detector de germânio intrínseco) e $A(\theta, E)$ representa a absorção da radiação pelo ar e pelos diamantes da câmara de alta pressão. O último termo desta expressão dá conta da absorção da radiação pela amostra.

A Fig. 5 ilustra a dependência com a energia de alguns dos fatores que fazem parte da expressão (3). Nesta figura, não foi considerada explicitamente a dependência da eficiência do detector com a energia e, por tratar-se de uma amostra genérica, não foi considerado o fator de estrutura nem o fator de multiplicidade dos picos de difração.

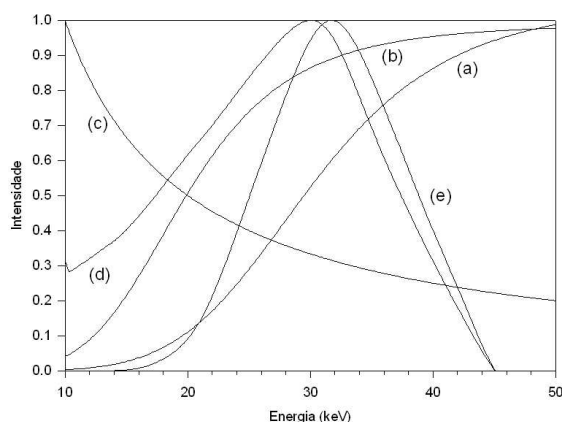


Figura 5. Perfil de intensidade de difração de raios X, por dispersão em energia, para uma amostra genérica, de acordo com a expressão (3). As diferentes curvas representam (a) transmitância da amostra, (b) transmitância dos diamantes, (c) dependência em $1/E^2$, (d) espectro do tubo, $I_0(E)$, (e) perfil de intensidade resultante. A curva de emissão da fonte, em função da energia do fóton, $I_0(E)$, é devida a Gilfrich [71].

A escolha do ângulo de difração irá depender das características da amostra. Este ângulo está limitado a um valor máximo de 15° , dadas as características geométricas da DAC utilizada no LAPMA. Por conveniência, a equação de Bragg (2) pode ser escrita em termos da energia associada a cada pico de difração,

$$E_{hkl} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{2d_{hkl} \sin \theta} \quad (4)$$

ou, mais simplesmente,

$$E_{hkl} d_{hkl} = \frac{6.1993}{\sin \theta} \quad (5)$$

onde d_{hkl} (em Å) é a distância interplanar associada ao plano de índices de Miller hkl e E_{hkl} (em keV) é a energia do pico correspondente, observado no espectro de difração por dispersão em energia, quando o feixe primário de raios

X e a direção apontando para o detector formam um ângulo 2θ . Dessa expressão, depreende-se que, para ângulos 2θ pequenos, apenas alguns picos (correspondentes a grandes valores de d_{hkl}) serão observados no intervalo de energia até 45 keV (valor máximo permitido, em função da tensão de aceleração do tubo de raios X). Por outro lado, a escolha de um ângulo de difração maior irá *comprimir* o espectro dentro de um intervalo muito reduzido de energia, com perda de resolução. A escolha do ângulo de difração se dá, portanto, considerando a curva de distribuição de intensidade relativa (3) e as energias associadas aos picos de difração de interesse do composto que se está estudando [2].

Outro fator que deve ser levado em conta na escolha do ângulo de difração é a presença de picos de fluorescência de elementos presentes na amostra [2, 3]. Tal é o caso de um dos composto estudados no LAPMA, NH_4NbWO_6 , que apresenta picos de fluorescência do nióbio (linhas $K\alpha_{1,2}$), acima de 15 keV. Como a posição destes picos (em uma escala de energia do fóton) independe do ângulo em que se posiciona o detector, este ângulo deve ser escolhido de tal forma que não haja sobreposição com picos de difração da amostra.

Dependendo das características da amostra, um espectro de difração de raios X de boa qualidade, de amostras submetidas a altas pressões, na DAC, requer um tempo de integração, no dispositivo multicanal, de 24 a 48 horas. A partir de uma série de espectros de difração de raios X, adquiridos em diferentes pressões, é possível determinar o parâmetro de rede da amostra e sua dependência com a pressão. Este conjunto de resultados, por sua vez, permite a determinação da equação de estado do composto em questão, como será descrito mais adiante.

Os procedimentos de alinhamento do equipamento, escolha do ângulo de difração, aquisição e análise dos dados de difração de raios X por dispersão em energia, em altas pressões, encontram-se descritos em maior detalhe na Ref. [2]. Mais detalhes sobre esta e outras técnicas de difração de raios X, bem como sua implementação com a câmara de bigornas de diamante e outros dispositivos geradores de altas pressões, podem ser obtidos nas Refs. [64, 72, 73].

4.2 O espectrômetro Raman

O espectrômetro micro-Raman do LAPMA foi construído acoplado a um microscópio Olympus (modelo BH-2), parcialmente adaptado pela empresa francesa Dilor, e permite a obtenção de espectros Raman de regiões selecionadas da amostra, mesmo dentro da câmara de bigornas de diamante, com resolução espacial micrométrica. Como fonte de excitação, optou-se por um laser de HeNe de potência nominal de 10 mW. A escolha deste laser foi feita com o intuito de reduzir a excitação de fluorescência na amostra. A geometria utilizada é de retro-espalhamento. A luz espalhada na amostra é dispersa por um monocromador simples (Jobin-Yvon, modelo HR320), munido de

uma grade de difração holográfica (com 600 ou 1800 linhas/mm). Adaptado ao monocromador encontra-se um detector CCD (EG&G Princeton Applied Research), refrigerado com nitrogênio líquido, com 1024x256 pixels, especialmente sensível na região de comprimento de onda próximo à linha de emissão do laser de HeNe. A dispersão típica deste sistema, quando equipado com a rede holográfica de 1800 linhas/mm, é da ordem de 0.4 Å/pixel. A componente elástica (espalhamento Rayleigh) é atenuada, por um fator de 10⁵, por um divisor de feixe holográfico (HB-1887, Kaiser Optical Systems, Inc.) e por um filtro Super Notch (HSNF-3057, Kaiser Optical Systems, Inc.), ambos montados no eixo óptico do microscópio. A calibração deste sistema é feita com o uso de uma lâmpada de neônio, colocada na posição da amostra. A Fig. 6 apresenta um esquema sucinto deste equipamento.

Com este equipamento é possível obtidos espectros Raman de amostras submetidas a altas pressões, bem como os espectros de fluorescência do rubi, que serviram para determinar a pressão no interior da DAC.

Uma descrição sucinta das técnicas de espectroscopia vibracional e sua utilização na identificação de fases e no estudo de transições estruturais, pode ser encontrada na Ref. [74]. A aplicação destas técnicas em conjunto com a câmara de bigornas de diamante é revista com detalhes na Ref. [45].

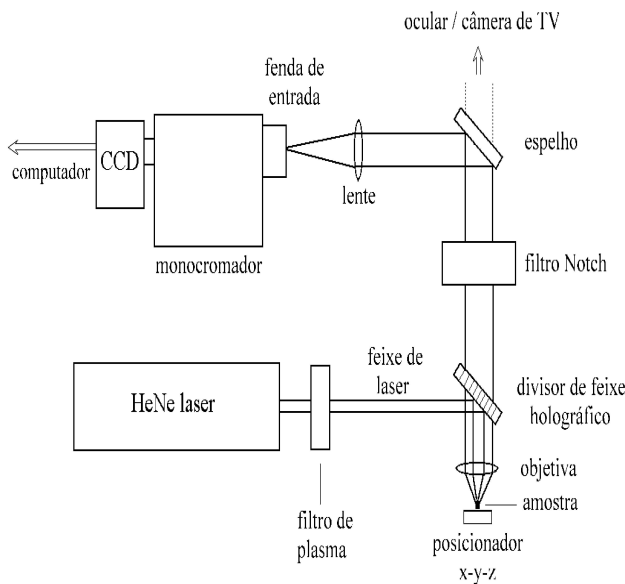


Figura 6. Esquema do equipamento de espectroscopia Raman montado no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do IF/UFRGS.

5 Equações de estado de sólidos sob compressão isotrópica

Considere um sistema físico constituído por N partículas, confinadas em um volume V, em equilíbrio com um reser-

vatório térmico à temperatura T e caracterizado por uma função de partição Z(V,T,N). O potencial termodinâmico adequado para a descrição deste sistema é o potencial de Helmholtz, definido como

$$F(V, T, N) = -k_B T \ln Z(V, T, N) \quad (6)$$

Partindo desta expressão, a pressão atuando sobre o sistema é dada pela equação de estado,

$$P(V, T, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (7)$$

Em se tratando do estudo de sólidos submetidos a altas pressões, podemos enumerar três principais contribuições à energia livre (6), a saber:

- a contribuição estática, ou energia do estado fundamental do sistema, no limite atérmico (T=0 K, descontando a energia de vibração do ponto zero), F₀(V);
- a contribuição vibracional, F_{vib}(V,T);
- a contribuição da excitação térmica dos elétrons, F_{el}(V,T).

Da relação (7), podemos escrever,

$$P(V, T) = P_0(V) + P_{vib}(V, T) + P_{el}(V, T) \quad (8)$$

O termo P_{vib}(V,T) é usualmente conhecido como pressão de fônons e tipicamente contribui com cerca de 0.3 GPa à pressão total do sistema, na temperatura ambiente [75]. Sua contribuição, apesar de pequena, freqüentemente acaba sendo a responsável pela determinação das fases de equilíbrio em altas temperaturas [76, 77]. A contribuição do último termo na expressão (8) é usualmente desprezável, salvo, possivelmente, em condições tais como as obtidas em experimentos com ondas de choque, quando a temperatura do sistema pode atingir valores muito elevados. O termo mais importante na expressão (8) é, portanto, P₀(V).

É necessário obter expressões analíticas que permitam uniformizar a linguagem e também possibilitem a comparação entre resultados teóricos e experimentais. Ao contrário do que ocorre, por exemplo, com os gases ideais, não há uma única equação universalmente aceita que descreva o comportamento de sólidos submetidos a altas pressões. Há, isso sim, uma série de equações de estado semi-empíricas, de uso freqüente na literatura.

Os estudos realizados com a DAC no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados freqüentemente têm sido conduzidos com sistemas que foram estudados experimentalmente à temperatura constante. Estamos interessados, portanto, na obtenção dos parâmetros das equações de estado isotérmicas, em sistemas de um só componente, para os quais P=P(V). Dentre as várias escolhas possíveis

que a literatura especializada oferece (veja, por exemplo, a Ref. [75]), serão aqui descritas brevemente, a seguir, três equações de estado, que encontram ampla utilização em estudos que envolvem altas pressões.

5.1 Equação de estado de Murnaghan

Considere o módulo volumétrico (ou inverso da compressibilidade), definido como

$$B \equiv -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (9)$$

A uma pressão diferente de zero, vamos supor que o módulo volumétrico $B(P)$ possa ser escrito como uma série de Taylor em P , da forma

$$B(P) = B_0 + B'_0 P + \frac{1}{2} B''_0 P^2 + \dots \quad (10)$$

onde B_0 , B'_0 e B''_0 são, respectivamente, o módulo volumétrico e suas derivadas primeira e segunda em relação à pressão, à pressão zero. Tomando esta expressão até a primeira ordem, podemos fazer

$$-V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_0 + B'_0 P \quad (11)$$

Separando as variáveis e integrando, obtemos a equação de estado de Murnaghan de primeira ordem,

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B'_0} - 1 \right] \quad (12)$$

Nesta expressão, V_0 é o volume do sistema à pressão zero (usualmente a pressão ambiente).

Um dos grandes atrativos da equação de Murnaghan, além de sua simplicidade conceitual, reside na facilidade com que ela é invertida, fornecendo o volume do sistema em função da pressão,

$$\frac{V}{V_0} = \left[1 + \frac{B'_0}{B_0} P \right]^{-\frac{1}{B'_0}} \quad (13)$$

5.2 Equação de estado de Birch-Murnaghan

Trata-se de uma equação amplamente utilizada na literatura, inicialmente proposta por Birch em 1947. Ele a obteve expandindo a energia de deformação E em uma série de Taylor, tendo como parâmetro da expansão a deformação Euleriana

$$\epsilon \equiv -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right],$$

$$E(\epsilon) = a_0 + a_1 \epsilon + a_2 \epsilon^2 + a_3 \epsilon^3 + a_4 \epsilon^4 + \dots \quad (14)$$

Os dois primeiros termos desta expansão são identicamente nulos, pois a energia de deformação é igual a zero para $\epsilon = 0$ e deve ser positiva para qualquer valor de $\epsilon \neq 0$,

seja ele positivo ou negativo. Assim, retendo o termo de 2ª ordem e usando a definição da pressão, $P \equiv -\partial E / \partial V$, obtém-se a equação de estado de Birch-Murnaghan,

$$P(x) = \frac{3}{2} B_0 x (1+x)^{5/2} (1 + A'x + A''x^2) \quad (15)$$

onde $x = -2\epsilon = \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right]$, $A' = \frac{3}{4}(B'_0 - 4)$ e $A'' = \frac{3}{8}(B_0 B''_0 + B_0'^2 - 7B'_0 + \frac{143}{9})$.

Quando se assume que $A'' = 0$, temos a equação de Birch-Murnaghan de primeira ordem e, quando, igualmente, $A' = 0$, temos a equação de Birch-Murnaghan de ordem zero (veja, por exemplo, as Refs. [44, 47] e as referências lá citadas).

5.3 Equação de Vinet

A equação de Vinet [76, 78] foi proposta, mais recentemente, como uma equação universal, adequada para a descrição de sólidos com variados tipos de ligações químicas (metálica, iônica, covalente, van der Waals). Esta equação assume a forma

$$P(x) = \frac{3B_0(1-x)}{x^2} \exp \left[\frac{3}{2}(B'_0 - 1)(1-x) \right] \quad (16)$$

onde $x = (V/V_0)^{1/3}$ é a compressão linear. Esta equação foi obtida a partir de uma expressão para a energia de coesão, cujo único parâmetro variável consiste na distância interatômica normalizada [76]. A razão pela qual uma mesma expressão pode descrever adequadamente vários tipos distintos de ligações químicas reside no fato de que, no limite de grandes compressões, a compressibilidade é dominada pelas interações repulsivas de curto alcance, que independem do tipo de sólido.

Neste ponto é interessante efetuar uma comparação entre o comportamento destas três equações de estado. A Fig. 7 ilustra a variação de volume com a pressão para um sólido hipotético com $B_0=100$ GPa e $B'_0=4$ (valores similares aos do silício com estrutura de diamante). As três equações de estado são, para todos os efeitos, praticamente idênticas até cerca de $V/V_0=0.8$. Isto corresponde, para o sólido em questão, a uma pressão de cerca de 35 GPa.

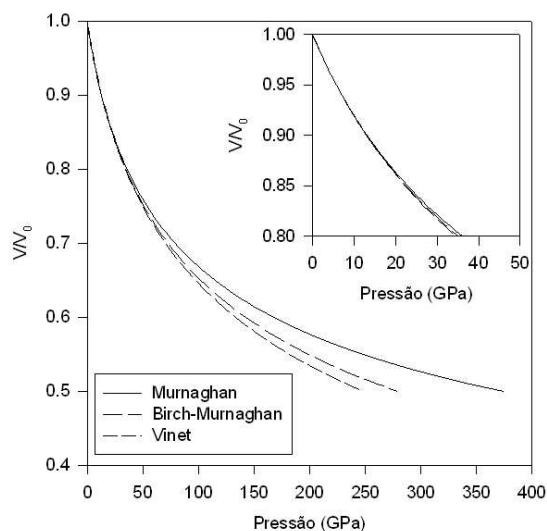


Figura 7. Comparação entre as três equações de estado descritas no texto, para um sólido com $B_0 = 100$ GPa e $B'_0 = 4$. Adaptado, com modificações, da Ref. [44].

O comportamento das diferentes equações de estado diverge à medida em que a pressão aumenta. No limite de grandes compressões, no qual $V/V_0 \rightarrow 0$, a compressibilidade de um sólido qualquer tende para o valor limite de um gás de elétrons, para o qual $B' = 5/3$ [79]. Das equações de estado que descrevemos acima, a equação de Vinet é a que mais se aproxima deste limite¹². De fato, a comparação com os resultados experimentais sugere que a equação de Vinet é a mais apropriada para a descrição da compressão da matéria no regime de pressões ultra-altas ($P \geq 1$ TPa) [76].

6 Alguns estudos conduzidos com a DAC

No Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a câmara de bigornas de diamante têm sido utilizada em estudos da variação do índice de refração de materiais cerâmicos em altas pressões [80,84], no estudo da estabilidade de fases da zircônia [48,85-88], na exploração do comportamento de compostos de estrutura aberta sob altas pressões [2, 3, 5], em estudos de estabilidade relativa das formas *cis* e *trans* de poliacetileno [89] e de modos vibracionais de corantes orgânicos [90] e, mais recentemente, no estudo da estabilidade da estrutura de escuterudita sob altas pressões e em estudos conduzidos com ácido bórico [91, 92]. No que segue iremos nos concentrar na descrição de alguns resultados obtidos em estudos do comportamento de compostos de estrutura aberta em altas pressões.

¹²No limite $V/V_0 \rightarrow 0$, a equação de Murnaghan de primeira ordem fornece $B' = B'_0$, a equação de Birch-Murnaghan de primeira ordem resulta em $B' = 3$ e a equação de Vinet, $B' = 2/3$.

O comportamento dos pirocloros de defeito NH_4NbWO_6 , RbNbWO_6 , CsNbWO_6 e $p\text{-WO}_3$, sob altas pressões, foi estudado com auxílio de uma câmara de bigornas de diamantes (DAC), utilizada em medidas de difração de raios X e espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho. Nossos estudos com o pirocloro NH_4NbWO_6 resultaram na observação de uma seqüência de transições em alta pressão. O mais importante, porém, foi a observação de um efeito inusitado, inédito na literatura, de inserção de água do meio transmissor de pressão para o interior das cavidades do NH_4NbWO_6 , com aumento de volume da rede hospedeira, em altas pressões [3]. Este efeito, reversível, se dá sem maiores alterações na estrutura do pirocloro.

Assim como com o pirocloro de amônio, com RbNbWO_6 também ocorre a reação de inserção de água sob altas pressões, com aumento de volume da rede hospedeira. Entretanto, o mesmo efeito não foi observado com o pirocloro de cério, o que demonstra que um dos fatores determinantes para a ocorrência desta reação de inserção é a disponibilidade de um volume, no interior das cavidades do pirocloro, grande o suficiente para acomodar a espécie hóspede: o íon Cs^+ , de grande volume, não permite a inserção de moléculas de água na estrutura de pirocloro.

Outro composto de estrutura aberta estudado no LAPMA foi o tungstato de zircônio, ZrW_2O_8 . Este composto foi sintetizado com o objetivo de estudar a existência de uma conexão entre os fenômenos de expansão térmica negativa (ETN), por ele exibida, e a amorfização em altas pressões. Experimentos de difração de raios X por dispersão em energia e espectroscopia Raman do tungstato de zircônio, na DAC, confirmaram a transição cúbica \rightarrow ortorrômbica, entre 0.2 GPa e 0.6 GPa, já observada por Evans *et al* [4]. Em nossos estudos, o tungstato de zircônio foi submetido a pressões mais elevadas, o que resultou na observação de uma progressiva e irreversível amorfização [5]. A amorfização do ZrW_2O_8 , observada em nossos experimentos entre 1.5 GPa e 3.5 GPa, constitui uma das menores pressões de transição cristalino \rightarrow amorfo já observada. Este processo de amorfização foi observado em condições razoavelmente hidrostáticas. Sob cisalhamento, observamos que o tungstato de zircônio amorfiza mesmo quando cominuído em almofariz de ágata. Os resultados obtidos sugerem uma conexão entre a expansão térmica negativa e a amorfização em altas pressões em estruturas altamente flexíveis. Desde então, esta conexão têm sido verificada por outros autores em diversos compostos [93,96], mas os mecanismos por trás desta conexão ainda precisam ser estudados em detalhe.

7 Conclusão

A DAC tem se mostrado desde sua concepção original (e, principalmente, após a introdução do uso de gaxetas para a contenção das amostras e da técnica de fluorescência do rubi para a medida da pressão) um instrumento verdadeiramente revolucionário para a realização de estudos em altas pressões. Em conjunto com técnicas de aquecimento por laser, a DAC tem permitido o estudo de amostras em condições de pressão estática e temperatura similares àquelas encontradas no núcleo do nosso planeta. A relativa facilidade de operação, aliada ao grande número de técnicas analíticas para a realização de medidas *in situ* têm possibilitado grandes avanços na nossa compreensão do comportamento da matéria em condições de alta pressão. Com este artigo, esperamos ter oferecido uma breve revisão de alguns avanços recentes em Física de altas pressões, bem como de alguns dos estudos que vêm sendo conduzidos no LAPMA-IF/UFRGS.

Referências

- [1] JAYARAMAN, A. The diamond-anvil high-pressure cell. *Scientific American*, New York, v. 250, n. 4, p. 42-50, Apr. 1984.
- [2] PEROTTONI, C. A. *Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física - UFRGS, 2000. Tese.
- [3] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. Pressure induced water insertion in the defect pyrochlore NH_4NbWO_6 . *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 78, n. 15, p. 2991-2994, Apr. 1997.
- [4] EVANS, J. S. O. et al. Compressibility, phase transitions, and oxygen migration in zirconium tungstate, ZrW_2O_8 . *Science*, Washington, v. 275, n. 5296, p. 61-65, Jan. 1997.
- [5] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in ZrW_2O_8 . *Science*, Washington, v. 280, p. 886-889, May 1998.
- [6] STIXRUDE, L., COHEN, R. E., HEMLEY, R. J. Theory of minerals at high pressure. In: HEMLEY, R. J. (Ed.) *Ultrahigh-pressure mineralogy*. Washington: Mineralogical Society of America, 1998. p. 639-671. (Reviews in Mineralogy, 37).
- [7] SHARP, T. G. et al. A post-stishovite SiO_2 polymorph in the meteorite Shergotty: implications for impact events. *Science*, Washington, v. 284, n. 5419, p. 1511-1513, May 1999.
- [8] DEMUTH, Th. et al. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 11, n. 19, p. 3833-3874, May 1999.
- [9] ANDRAULT, D. et al. Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Science*, Washington, v. 282, n. 5389, p. 720-724, Oct. 1998.
- [10] HEMLEY, R. J., ASHCROFT, N. W. The revealing role of pressure in the condensed matter sciences. *Physics Today*, Woodbury, v. 51, n. 8, p. 26-32, Aug. 1998.
- [11] VOS, W. L. et al. A high-pressure van der Waals compound in solid nitrogen-helium mixtures. *Nature*, London, v. 358, n. 6381, p. 46-48, July 1992.
- [12] SCHOUTEN, J. A. Recent advances in the study of high-pressure binary systems. *J. Phys.: Condens. Matter*, Bristol, v. 7, n. 3, p. 469-482, Jan. 1995.
- [13] LOUBEYRE, P., JEAN-LOUIS, M., LeTOULLEC, R. High pressure measurements of the He-Ne binary phase diagram at 296 K: evidence for the stability of a stoichiometric $\text{Ne}(\text{He})_2$ solid. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 70, n. 2, p. 178-181, Jan. 1993.
- [14] MARTIN, R. M. Simple metals under pressure. *Nature*, London, v. 400, n. 6740, p. 117-119, July 1999.
- [15] NELLIS, W. J. Metastable solid metallic hydrogen. *Philos. Mag. B*, London, v. 79, n. 4, p. 655-661, Apr. 1999.
- [16] MAO, H. K., HEMLEY, R. J. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen. *Rev. Mod. Phys.*, Woodbury, v. 66, n. 2, p. 671-692, Apr. 1994.
- [17] KITAMURA, H. et al. Quantum distribution of protons in solid molecular hydrogen at megabar pressures. *Nature*, London, v. 404, n. 6775, p. 259-262, Mar. 2000.
- [18] HEMLEY, R. J. The element of uncertainty. *Nature*, London, v. 404, n. 6775, p. 240-241, Mar. 2000.
- [19] NARAYANA, C. et al., Solid hydrogen at 342 GPa: no evidence for an alkali metal. *Nature*, London, v. 393, n. 6680, p. 46-49, May 1998.
- [20] WEIR, S. T., MITCHELL, A. C., NELLIS, W. J. Metallization of fluid molecular hydrogen at 140 GPa (1.4Mbar). *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 76, n. 11, p. 1860-1863, Mar. 1996.
- [21] NELLIS, W. J. Metallic hydrogen at high pressures and temperatures in Jupiter. *Chemistry: A European J.*, Weinheim, v. 3, n. 12, p. 1921-1924, Dec. 1997.
- [22] NEATON, J. B., ASHCROFT, N. W. Pairing in dense lithium. *Nature*, London, v. 400, p. 141-144, July 1999.
- [23] BRIDGMAN, P. W. *Collected experimental papers*. Cambridge: Harvard University Press, 1964.
- [24] JEANLOZ, R. Physical chemistry at ultrahigh pressures and temperatures. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Palo Alto, v. 40, p. 237-259, 1989.
- [25] HAZEN, R. M., FINGER, L. W. Crystals at high pressure. *Scientific American*, New York, v. 252, n. 5, p. 84-91, May 1985.
- [26] JAYARAMAN, A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, New York, v. 55, n. 1, p. 65-108, Jan. 1983.
- [27] JAYARAMAN, A. Ultrahigh pressures. *Rev. Sci. Instrum.*, Woodbury, v. 57, n. 6, p. 1013-1031, June 1986.
- [28] SCHILLING, J. S. The use of high pressure in basic, materials, and life sciences. *Hyperfine Interactions*, Bussum, v. 128, n. 1-3, p. 3-27, 2000.
- [29] SCHILLING, J. S. The use of high pressure in basic and materials science. *J. Phys. Chem. Solids*, Oxford, v. 59, n. 4, p. 553-568, Apr. 1998.
- [30] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. First-principles calculation of the structure and elastic properties of a 3D-polymerized fullerite. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 65, 224208, 2002.

- [31] BADDING, J. V. High-pressure synthesis, characterization and tuning of solid state materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Palo Alto, v. 28, p. 631-658, 1998.
- [32] LIU, A. Y., COHEN, M. L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, Washington, v. 245, n. 4920, p. 841-842, Aug. 1989.
- [33] COHEN, M. L. Structural, electronic and optical properties of carbon nitride. *Mater. Sci. Eng. A*, Lausanne, v. 209, n. 1/2, p. 1-4, May 1996.
- [34] LÉGER, J. M., HAINES, J. The search for superhard materials. *Endeavour*, Amsterdam, v. 21, n. 3, p. 121-124, Sept. 1997.
- [35] LÉGER, J. M. et al. Discovery of the hardest known oxide. *Nature*, London, v. 383, p. 401, Oct. 1996.
- [36] COSTA, T. M. H. *Compactação em alta pressão de pós nanométricos de gel de sílica e de alumina γ* . Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - UFRGS, 1997. Tese.
- [37] IOTA, V., YOO, C. S., CYNNE, H. Quartzlike carbon dioxide: an optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures. *Science*, Washington, v. 283, n. 5407, p. 1510-1513, Mar. 1999.
- [38] SERRA, S. et al. Pressure-induced solid carbonates from molecular CO₂ by computer simulation. *Science*, Washington, v. 284, n. 5415, p. 788-790, Apr. 1999.
- [39] YOO, C. S. et al. Crystal structure of carbon dioxide at high pressure: "superhard" polymeric carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, Melville, v. 83, n. 26, p. 5527-5530, Dec. 1999.
- [40] DONG, J., TOMFOHR, J. K., SANKEY, O. F. Non-molecular carbon dioxide (CO₂) solids. *Science*, Washington, v. 287, n. 5450, p. 11a, Jan. 2000.
- [41] CAVAZZONI, C., et al. Non-molecular carbon dioxide (CO₂) solids. *Science*, Washington, v. 287, n. 5450, p. 11a, Jan. 2000. Resposta.
- [42] YOO, C. S. Non-molecular carbon dioxide (CO₂) solids. *Science*, Washington, v. 287, n. 5450, p. 11a, Jan. 2000. Resposta.
- [43] BADDING, J. V., PARKER, L. J., NESTING, D. C. High pressure synthesis of metastable materials. *J. Solid State Chem.*, Orlando, v. 117, n. 2, p. 229-235, July 1995.
- [44] GALLARDO, P. G. *Etude par diffraction X du tellure de mercure HgTe sous haute pressions et temperatures*. Paris: Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1995. These.
- [45] EREMETS, M. *High pressure experimental methods*. Oxford: Oxford University Press, 1996.
- [46] PIERMARINI, G. J., BLOCK, S. Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale. *Rev. Sci. Instrum.*, New York, v. 46, n. 8, p. 973-979, Aug. 1975.
- [47] PEREIRA, A. S. *Estabilidade de fases de ZrO₂ sob altas pressões*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física - UFRGS, 1995. Tese.
- [48] SEAL, M. Diamond anvils. *High Temp.-High Pressures*, London, v. 16, n. 5, p. 573-579, 1984.
- [49] DUNSTAN, D. J., SPAIN, I. L. The technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Bristol, v. 22, n. 11, p. 913-923, Nov. 1989.
- [50] SPAIN, I. L., DUNSTAN, D. J. The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, Bristol, v. 22, n. 11, 923-933, Nov. 1989.
- [51] FUJISHIRO, I. et al. Viscosities and glass transition pressures in the methanol-ethanol-water system. In: BACKMAN, C.-M., JOHANNISSON, T., TEGNÉR, L. (Eds.) *High pressure in research and industry*. Uppsala: Arkitek Tkopia, 1982. v.2, p. 608-611.
- [52] RAGAN, D. D., CLARKE, D. R., SCHIFERL, D. Silicone fluid as a high-pressure medium in diamond anvil cells. *Rev. Sci. Instrum.*, Woodbury, v. 67, n. 2, p. 494-496, Feb. 1996.
- [53] PIERMARINI, G. J., BLOCK, S., BARNETT, J. D. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 44, n. 12, p. 5377-5382, Dec. 1973.
- [54] OTTO, J. W., VASSILIOU, J. K., FROMMEYER, G. Nonhydrostatic compression of elastically anisotropic polycrystals. I. Hydrostatic limits of 4:1 methanol-ethanol and paraffin oil. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 57, n. 6, p. 3253-3263, Feb. 1998.
- [55] SINGH, A. K. et al. Estimation of single-crystal elastic moduli from polycrystalline x-ray diffraction at high pressure: application to FeO and iron. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 80, n. 10, p. 2157-2160, Mar. 1998.
- [56] PIERMARINI, G. J. et al. Calibration of the pressure dependence of the R₁ ruby fluorescence line to 195 Kbar. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 46, n. 6, p. 2774-2780, June 1975.
- [57] DECKER, D. L. Equation of state of NaCl and its use as a pressure gauge in high-pressure research. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 36, n. 1, p. 157-161, Jan. 1965.
- [58] DECKER, D. L. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 42, n. 8, p. 3239-3244, July 1971.
- [59] BROWN, J. M. The NaCl pressure standard. *J. Appl. Phys.*, Melville, v. 86, n. 10, p. 5801-5808, Nov. 1999.
- [60] MAO, H. K. et al. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd and Ag and calibration of the ruby R₁ fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar. *J. Appl. Phys.*, New York, v. 49, n. 6, p. 3276-3283, June 1978.
- [61] CHEN, N. H., SILVERA, I. F. Excitation of ruby fluorescence at multimegabar pressures. *Rev. Sci. Instrum.*, Woodbury, v. 67, n. 12, p. 4275-4278, Dec. 1996.
- [62] MUNRO, R. G., et al. Model line-shape analysis for the ruby R lines used for pressure measurement. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 57, n. 2, p. 165-169, Jan. 1985.
- [63] CAUBLE, R. et al. Absolute equation-of-state data in the 10-40 Mbar (1-4 TPa) regime. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 80, n. 6, p. 1248-1251, Feb. 1998.
- [64] BRISTER, K. X-ray diffraction and absorption at extreme pressures. *Rev. Sci. Instrum.*, Woodbury, v. 68, n. 4, p. 1629-1647, Apr. 1997.
- [65] GOGOTSI, Y. G., KAILER, A., NICKEL, K. G. Transformation of diamond to graphite. *Nature*, London, v. 401, n. 6754, p. 663-664, Oct. 1999.

- [66] GOGOTSI, Y. et al. Microindentation device for *in situ* study of pressure-induced phase transformations. *Rev. Sci. Instrum.*, Melville, v. 70, n. 12, p. 4612-4617, Dec. 1999.
- [67] GOGOTSI, Y. G., KAILER, A., NICKEL, K. G. Phase transformations in materials studied by micro-Raman spectroscopy of indentations. *Mater. Res. Innovat.*, Berlin, v. 1, n. 1, p. 3-9, June 1997.
- [68] JORNADA, J. A. H. da et al. Phase transition and compression of LiNbO_3 under static high pressure. *J. Appl. Phys.*, Woodbury, v. 57, n. 3, p. 842-844, Feb. 1985.
- [69] KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2.ed. New York: John Wiley, 1974.
- [70] BAUBLITZ Jr., M. A., ARNOLD, V., RUOFF, A. L. Energy dispersive x-ray diffraction from high pressure polycrystalline specimens using synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.*, New York, v. 52, n. 11, p. 1616-1624, Nov. 1981.
- [71] GILFRICH, J. V., BIRKS, L. S. Spectral distribution of X-rays tubes for quantitative X-ray fluorescence analysis. *Anal. Chem.*, Washington, v. 40, n. 7, p. 1077-1080, June 1968.
- [72] PARISE, J. B. et al. In situ studies of the properties of materials under high-pressure and temperature conditions using multi-anvil apparatus and synchrotron x-rays. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Palo Alto, v. 28, p. 349-374, 1998.
- [73] ADAMS, D. M. X-ray powder diffraction and high pressure physics. In: PROCEEDINGS OF THE SCOTTISH UNIVERSITIES' SUMMER SCHOOL IN PHYSICS, 30, 1985, Aberdeen. *Synchrotron radiation sources and their applications*, edited by GREAVES, G. N., MUNRO, I. H. Edinburg: Edinburg University, 1989. p. 247.
- [74] McMILLAN, P. F., HOFMEISTER, A. M. Infrared and Raman spectroscopy. In: HAWTHORNE, F. C. (ed.) *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*. Washington: Mineralogical Society of America, 1988, p. 99-159. (Reviews in Mineralogy, 18).
- [75] HOLZAPFEL, W. B. Physics of solids under strong compression. *Rep. Prog. Phys.*, Bristol, v. 59, n. 1, p. 29-90, Jan. 1996.
- [76] DUFFY, T. S., WANG, Y. Pressure-volume-temperature equations of state. In: HEMLEY, R. J. (ed.) *Ultrahigh-pressure mineralogy*. Washington: Mineralogical Society of America, 1998, p. 425-457. (Reviews in Mineralogy, 37).
- [77] BUKOWINSKI, M. S. T. Phonons rewrite structural recipes. *Nature*, London, v. 398, n. 6726, p. 372-373, Apr. 1999.
- [78] VINET, P. et al. A universal equation of state for solids. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, London, v. 19, n. 20, p. L467-L473, July 1986.
- [79] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D. *Solid state physics*. New York: Saunders College Publishing, 1976.
- [80] BALZARETTI, N. M. *Estudo experimental sobre o efeito de altas pressões no índice de refração de materiais cerâmicos*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física - UFRGS, 1995. Tese.
- [81] BALZARETTI, N. M., JORNADA, J. A. H. Pressure dependence of the refractive index of monoclinic and yttria-stabilized cubic zirconia. *Phys. Rev. B*, v. 52, n. 13, p. 9266-9299, 1995.
- [82] BALZARETTI, N. M., JORNADA, J. A. H. Pressure dependence of the refractive index of diamond, cubic silicon carbide and cubic boron nitride. *Solid State Commun.*, v. 99, n. 12, p. 943-948, 1996.
- [83] BALZARETTI, N. M., DENIS, J. P., JORNADA, J. A. H. Variation of the refractive index and polarizability of sapphire under high pressures. *J. Appl. Phys.*, v. 73, n. 3, p. 1426-1429, 1993.
- [84] BALZARETTI, N. M., JORNADA, J. A. H., Pressure dependence of the refractive index and electronic polarizability of LiF , MgF_2 and CaF_2 . *J. Phys. Chem. Solids*, v. 57, n. 2, p. 179-182, 1996.
- [85] PEREIRA, A. S., JORNADA, J. A. H., Study of the martensite nucleation in ZrO_2 under pressure. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 8, n. 11, p. 1353-1354, 1989.
- [86] PEREIRA, A. S., JORNADA, J. A. H., Relaxation process in the transformation pressure of ZrO_2 single crystals. *High Pressure Res.*, v. 7/8, n. 1/3, p. 99-101, 1991.
- [87] PEREIRA, A. S., JORNADA, J. A. H., Environment and time dependent hardness in zirconia. *J. Mater. Res.*, v. 9, n. 5, p. 1059-1062, 1994.
- [88] PEREIRA, A. S., LÉGER, J. M., JORNADA, J. A. H., Environment and temperature effects on the phase stability of ZrO_2 under high pressure. *Acta Metall. Mater.*, v. 42, n. 8, p. 2701-2708, 1994.
- [89] BALZARETTI, N. M., N. M. PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. High-pressure Raman and infrared spectroscopy of polyacetylene. *J. Raman Spectrosc.* v. 34, p. 259-263, 2003.
- [90] BALZARETTI, N. M., GALAS, M. R., COSTA, T. M. H., STAFANI, V., PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. Raman investigation of 2,5-bis (benzoxazol-2'-4-methoxy)phenol under high pressure. *J. Raman Spectrosc.*, v. 34, p.244-247, 2003.
- [91] PEREIRA, A. S., PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H., Raman spectroscopy as a probe for in situ studies of pressure-induced amorphization: some illustrative examples. *J. Raman Spectrosc.*, v. 34, p. 578-586, 2003.
- [92] PEREIRA, A. S., PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H., Study of boric acid under high-pressure. In: Joint 19th AIRAPT - 41st EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, 2003, Bordeaux - França.
- [93] CHEN, B., MUTHU, D. V. S., LIU, Z. X., SLEIGHT, A. W. and KRUGER, M. B. High-pressure Raman and infrared study of HfW_2O_8 . *Phys. Rev. B* 64, 214111, 2001.
- [94] CARLSON, S. and ANDERSEN, A. M. K. High-pressure properties of TiP_2O_7 , ZrP_2O_7 and ZrV_2O_7 . *J. Appl. Cryst.* v. 34, 7-12, 2001.
- [95] LIU, H., SECCO, R. A., HUANG, Y. Pressure-induced amorphization of hydrated Na-X zeolite. *PhysChemComm*, v. 8, p.1-3, 2001.
- [96] MUTHU, D. V. S., CHEN, B., WROBEL, J. M., ANDERSEN, A. M. K., CARLSON, S., KRUGER, M. B., Pressure-induced phase transitions in $\alpha\text{-ZrMo}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. B*, v. 65, 064101, 2002.