

Projeto e desenvolvimento de uma máquina com extremos de diamante para geração de altas pressões hidrostáticas (10 GPa)

José Renato Mei

orientadora

Profa. Dra. Vólia Lemos Crivelenti

co-orientadora

Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A
REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFEN-
DIDA POR José Renato Mei

QUE FOI APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM

08/10/93.

Crivelenti

Dissertação apresentada na Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas - São Paulo

Agosto 1993

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS

Tese de: Mestrado

Título da Tese: Projeto e desenvolvimento de uma máquina com extremos de diamante para geração de altas pressões hidrostáticas (10 GPa)

Autor: José Renato Mei

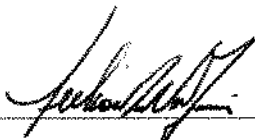
Orientadora: Profa. Dra. Vólia Lemos Crivelenti

Co-orientadora: Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Aprovado por:



Profa. Dra. Vólia Lemos Crivelenti, Presidente



Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Junior



Profa. Dra. Maria Clara Filipini Ierardi

Campinas, 08 de outubro de 1993

A meus pais, Laura e Renato.

A minha esposa Fátima e meus filhos João Pedro e Gabriel.

Agradecimentos

- à Profa. Dra. Vólia Lemos Crivelenti, orientadora deste trabalho, pela confiança, incentivo e apoio desde a iniciação científica;
- à Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, co-orientadora deste trabalho, pela confiança, incentivo e assistência;
- a minha esposa, Fátima, pelo incentivo e paciência pelas horas que deixei de dedicar a família;
- ao Prof. João Loureiro, diretor da escola SENAI Roberto Mange, por ceder a máquina de eletro erosão;
- aos técnicos do CEB, Marcia de Souza Queiróz e Rogério Marcon por cederem os pós abrasivos utilizados no polimento;
- ao técnico André Rebac de Paula do IFGW pelo auxílio na montagem da máquina;
- ao Centro de Tecnologia da UNICAMP, pelo empréstimo de máquinas diversas;
- ao meu irmão Eduardo Mei, pela orientação quanto a gramática, dicas de redação e apoio;
- aos meus colegas mestrandos do DFESCM do IFGW, Carlos Kasuo Inoki, Edilson S. Silveira e o doutorando Paulo Freire de Tarso pela orientação no uso do editor de texto;
- a FAEP/UNICAMP; CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Abstract

In this work a diamond anvil cell was built, using diamonds with top tables bigger than usual, to be loaded with samples of thicknesses $\sim 150 \mu\text{m}$. This allow for the increase of Raman efficiency as a consequence of increasing the scattering volume. The limit attainable was established to be $P = 8.4 \text{ GPa}$. Several modifications were introduced to improve the project of the original NBS - type cell (National Bureau of Standard - type). The most important was the method employed here to fix the diamonds permanently. The cell was tested in use, to study the Raman scattering of LiCsSO_4 up to 7 GPa . As the use imposed several runs, the cell proved perfect operation up to the limiting pressure of this project.

Resumo

Este trabalho relata a construção de uma cela para altas pressões com extremos de diamante, usando diamantes com área de topo maior que a usual, para ser carregada com amostras de espessura $\sim 150 \mu\text{m}$. Isto permite o aumento da eficiência Raman como consequência do aumento do volume de espalhamento. O limite atingível foi estabelecido ser $P = 8,4 \text{ GPa}$. Várias modificações foram introduzidas para melhorar o projeto original tipo NBS (National Bureau of Standard). A mais importante foi o método empregado aqui para fixar os diamantes permanentemente. A cela foi testada em uso, para estudar o espalhamento Raman do LiCsSO_4 até 7 GPa . Como o uso impôs diversas medições, a cela demonstrou perfeito funcionamento até o limite de pressão deste projeto.

Conteúdo

1	Dedicatória	ii
1	Agradecimentos	iii
1	Abstract	iv
1	Resumo	v
1	INTRODUÇÃO	8
2	HISTÓRICO E DESCRIÇÕES GENÉRICAS	13
	I. Pressão dinâmica	14
	II. Pressão estática - grandes volumes	16
	III. Pressão estática - pequenos volumes	16
	III.1. Histórico da cela a extremos de diamante	17
	IV. Histórico do Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física "GLEB WATAGHIN"	24
3	CELA A EXTREMOS DE DIAMANTE	28
	I. Descrição do funcionamento da cela	28
	I.1. Montagem	30
4	PROJETO E CONSTRUÇÃO	33
	I. Cálculo da faixa útil de pressão e características operacionais	33
	II. Fixação dos diamantes	35
	II.1. Métodos usuais para fixação dos diamantes	35

II.2.	Novo sistema	41
III.	Escolha dos materiais	43
III.1.	Superligas a base de níquel	43
III.2.	Aços inoxidáveis	45
III.3.	Ligas não-ferrosas	45
III.4.	Material sinterizado	46
III.5.	Aços de ultra-alta resistência	47
III.6.	Aços "maraging"	49
III.7.	Opção	50
IV.	Considerações sobre o projeto	63
IV.1.	Suporte dos diamantes	64
IV.2.	Pistão e bucha	65
IV.3.	Gaxeta	65
IV.4.	Peças novas	70
IV.5.	Extremos	72
IV.6.	Molas prato	75
IV.7.	Fluidos transmissores de pressão hidrostática	77
V.	Descrição da construção	79
5	TESTE E UTILIZAÇÃO DA MÁQUINA	82
I.	Introdução	82
II.	Descrição experimental	83
III.	Resultados e discussões	84
IV.	Conclusões	91
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
I.	Facilitando a montagem	94
II.	Nova cela para altas pressões e baixas temperaturas	94
II.1.	Utilização prevista para o sistema cela-criostato	95
7	APENDICE	106
I.	Introdução ao espalhamento Raman	106
I.1.	Efeitos da pressão em espalhamento Raman por sólidos	107

II. Equipamento experimental 108

Lista de Figuras

2.1	Cela de pressão tipo Basset.	20
2.2	Cela de pressão tipo Merrill-Basset: 1-Corpo de aço inox, 2-discos de berílio, 3-gaxeta de inconel, 4-janelas de diamante.	20
2.3	Cela tipo NBS, desenho de conjunto: 1-parafuso, 2-prato das molas, 3-guia do parafuso, 4-pino, 5-braço de alavanca, 6-corpo da cela, 7-pino de apoio do braço de alavanca, 8-prato de apoio do pistão, 9-bucha, 10 ^o -suporte do diamante, 11-arruela (anel externo do diamante), 12 ^o -suporte do diamante, 13 ^o -pistão, 14 ^o -Bucha, A-gaxeta metálica, B-diamante.	21
2.4	Cela de pressão tipo Syassen-Holzapfel.	22
2.5	Cela de pressão tipo Mao-Bell: 1-cilindro, 2-pistão, 3-bloco de compressão, 4-pino de apoio, 5-braço de alavanca, 6-corpo principal, 7-parafuso, 8-molas Bellevile.	22
3.1	Câmara de amostra e diamante com topo chanfrado.	31
3.2	Vista lateral da gaxeta e compartimento da amostra.	31
3.3	(A) Montagem utilizada no Laboratório de Altas Pressões do IFGW; (B) outra montagem possível.	32
4.1	(a) Diamante com corte tipo jóia, (b) diamante com corte especial para uso em celas de alta pressão.	35
4.2	Quatro métodos de fixação dos diamantes; A) fixação através de parafusos e anel externo; B) fixação através de parafuso, anel externo e rebite; C) fixação em furo rebaixado com rebite e D) fixação através de cola a base de resina epoxi.	36

4.3	Arruela.	37
4.4	Anel de índio sobre arruela de latão.	38
4.5	Eixo escalonado que serve de guia.	38
4.6	Montagem.	39
4.7	Diamante fixado com índio.	39
4.8	(a) diamante visto por baixo, parte hachuriada representa a parte metalizada, o centro não é metalizado para permitir acesso óptico, (b) vista lateral do diamante, a lateral é metalizada.	41
4.9	Primeiro protótipo do suporte de diamante.	42
4.10	Bucha de latão, protótipo não aprovado.	42
4.11	Anel externo do diamante para ser usada junto com a peça (12').	43
4.12	Suporte lateral do diamante.	44
4.13	Bucha de cobre recozido, protótipo aprovado.	44
4.14	Parafuso, o número (1) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.	51
4.15	Prato das molas, o número (2) se refere ao desenho de conjunto da figura 2.3.	52
4.16	Guia do parafuso, o número (3) se refere ao desenho de conjunto da figura 2.3.	53
4.17	Pino, o número (4) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.	53
4.18	Braço de alavanca, o número (5) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.	54
4.19	Corpo da cela, o número (6) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.	55
4.20	Parafuso prisioneiro, o número (7) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.	56
4.21	Prato, o número (8) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.	57
4.22	Bucha guia do prato (8), o número (9) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.	58
4.23	Suporte do diamante, o número (10 ^o) se refere ao esquema geral da montagem conforme figura 2.3.	59

4.24	Suporte semi-esférico do diamante, o número (12') se refere ao esquema geral da montagem conforme figura 2.3.	60
4.25	Pistão, o número (13) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.	61
4.26	Bucha, o número (14') se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.	62
4.27	Gráfico da pressão em função do raio no topo do diamante: a) o furo se alarga com o aumento da pressão - regime instável; b) o furo diminui de diâmetro com o aumento da pressão - regime estável.	67
4.28	Assento para a gaxeta.	70
4.29	Guia da gaxeta.	71
4.30	Pino guia.	71
4.31	Pino guia.	72
4.32	Diagrama de fase do carbono.	76
4.33	Peça usada para pressionar a bucha de cobre (17).	80
5.1	Espectro Raman do LiCsSO_4 a vários valores de pressão aplicada.	86
5.2	Gráfico de frequência vs pressão para os modos Raman do LiCsSO_4 de baixa frequência.	87
5.3	Gráfico de frequência vs pressão para os modos Raman do LiCsSO_4 internos de torção.	88
5.4	Gráfico de frequência vs pressão para os modos Raman do LiCsSO_4 internos de estiramento.	89

Lista de Tabelas

2.1	DACs para estudos a altas pressões.	18
4.1	Composição da liga PH 13-9 Mo.	50
4.2	Comparação entre a composição dos aços "maraging" MARVAL 18 e EMVAC MAR 300, onde * foi obtida através de análise química e ** consta de catálogo do fabricante.	58
4.3	Composição de duas ligas de BeO adequadas para uso como gaxeta: .	69
4.4	Alguns fluidos usados como meio transmissor de pressão hidrostática e suas faixas úteis. A = fácil de colocar na câmara de amostra; B = é necessário alta pressão ou temperatura criogênica; C = é necessário temperatura abaixo de 165 K; D = é necessário temperatura criogênica. 78	78
5.1	Coefficientes de pressão para os modos Raman do LiCsSO_4 na fase ortorrômbica e na fase de altas pressões ($3,8 \leq P \leq 6,7$ GPa).	92

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Nesta introdução será examinada uma pequena parcela de um assunto muito vasto para tentar localizar o desenvolvimento deste trabalho no âmbito internacional. A situação no âmbito nacional ficará esclarecida na seqüência, após a leitura do histórico geral do desenvolvimento de sistemas para aplicação de pressão e em particular do Laboratório de Altas Pressões do IFGW - UNICAMP. Neste contexto ficará definida a importância da construção desta cela.

A importância de submeter materiais a pressões externas pode ser apreciada dado o grande número de aplicações práticas decorrentes: síntese de novos materiais, novas propriedades induzidas por transição de fase ou deformações mecânicas e no entendimento de ciências geofísicas e planetárias. Alguns exemplos destas aplicações são citados a seguir para permitir uma visualização mais abrangente do assunto. Dentre as sínteses de materiais, a mais famosa é a do diamante a partir de grafite. O método comumente empregado utiliza um processo de gradiente de temperatura e catálise simultânea em cela de altas pressões ($P \simeq 5,5$ GPa) e temperaturas ($T \simeq 1700$ K). O método está descrito nas referências históricas [1, 2, 3]. Um aperfeiçoamento do processo, usando diamante policristalino como fonte de carbono, permite crescer cristais de até 3 quilates a uma razão de 2 mg/h [4]. Por processo similar são fabricados os chamados materiais superduros de vasta aplicação tecnológica, dentre os quais estão algumas cerâmicas, nitreto de boro cúbico, carbetos de silício, etc..

É interessante notar como a utilização da pressão auxiliou de maneira indireta a produção da cerâmica hoje conhecida como supercondutor de altas temperaturas.

Após a descoberta da supercondutividade a altas temperaturas [5], seguiu-se a experiência de Chu e colaboradores [6], na qual a temperatura crítica foi aumentada de 30 K para 40 K por aplicação de pressão em La-Ba-Cu-O. Este efeito de compressão gerou a idéia de substituir o lantânio por ítrio (um átomo menor) na cerâmica. Em decorrência, foi fabricada a cerâmica Y-Ba-Cu-O, com propriedades supercondutoras acima do ponto de ebulição do N₂, T_c ~ 90 K [7]. Após este evento houve um aumento significativo da temperatura crítica publicada (T_c ~ 135 K). Considerando que o material conduz eletricidade sem perda de energia, a temperaturas cujo custo é baixo, a utilidade é altíssima. Sistemas de geração e distribuição de eletricidade se beneficiam de supercondutores devido a baixa perda. Em eletrônica, as junções Josephson, como unidade comutadora, são ~ 100 x mais rápida que o transistor. Os eletroímãs supercondutores podem ser usados em medicina (aparelhos de ressonância magnética) e levitação de trens especiais.

Uma das mais atraentes idéias da atualidade em síntese de materiais, está relacionada com a produção de hidrogênio metálico cuja importância é o fato de ser um constituinte primário de interiores planetários e estelares. Acredita-se que 40 % do sistema planetário é constituído de hidrogênio metálico e que, em particular, existe em grande abundância em Júpiter. O assunto está ainda em estudo, dado o alto valor de pressão estática necessária para a síntese deste material, da ordem de 400 GPa [8, 9]. Processos dinâmicos são desaconselháveis por falta de calibração "in situ" da pressão.

É atual também o emprego de altíssimas pressões combinadas com processos modernos de aquecimento a laser para pesquisa de materiais que constituem nosso planeta, para reprodução das condições de P/T no centro da terra [10]. Como resultado, é possível obter informação quantitativa sobre propriedades físicas e químicas de minerais existentes nas diversas profundidades. Tais dados servem aos propósitos de simulação de propagação de ondas elásticas, sua distribuição no manto terrestre e sua influência na geração de terremotos.

O estudo de deformações mecânicas produzidas por compressão, levou ao conhecimento de propriedades elásticas dos materiais. Tais propriedades podem ser descritas em termos de parâmetros fenomenológicos conhecidos por potenciais de deformação, associados às constantes elásticas do material. Uma classe importante de materiais,

os semicondutores, se beneficia deste conhecimento, no sentido de permitir projetar novos dispositivos. Recentemente, com a concepção de processos modernos de crescimento epitaxial, é possível crescer camadas muito finas, até da ordem de grandeza de monocamadas ($\sim 1,5 \text{ \AA}$, variando conforme o material). Com isso, surgiu um novo estudo em semicondutores, que consiste em "dar formas" e criar novos sistemas artificiais. As superredes semicondutoras, por exemplo, são fabricadas por crescimento epitaxial (em geral usando MBE, Molecular Beam Epitaxy) de camadas alternadas de dois constituintes sobre um substrato previamente escolhido. Tais superredes, provaram oferecer grandes vantagens na construção de dispositivos semicondutores [11], em comparação com "bulk", o material na forma natural. Em particular, as tensões internas nas camadas, que são consequência da diferença em parâmetros de rede dos materiais constituintes, têm um papel fundamental em aplicações. Na determinação das tensões internas é imprescindível conhecer os valores dos potenciais de deformação. Embora existam tabelas para os valores destes parâmetros para muitos elementos e compostos duplos [12], a predição em ligas ternárias e quaternárias comumente empregadas em superredes, é ainda assunto de pesquisa.

Neste contexto, é necessário citar também como efeitos de pressão aplicada servem para realimentação de dados úteis na melhoria de crescimento. A pressão externa pode ser usada para sintonizar tensões internas em camadas epitaxiais de constituintes com constantes elásticas suficientemente diferentes. Isto gera a expectativa de aplicar tensões bi-axiais para produzir crescimento epitaxial coerente em situações em que um colchão químico não pode servir a estes propósitos. A pressão de coerência foi recentemente medida para uma série de 14 heteroestruturas [13]. Estas heteroestruturas são particularmente importantes em aplicações na construção de lasers de semicondutores com ação no visível, baseados em compostos II-VI.

Finalmente, no que concerne a superredes e heteroestruturas semicondutoras, o estudo de propriedades eletrônicas é fundamental para aplicações. Este estudo se beneficia de maneira indireta do conhecimento das tensões internas e diretamente pelo do movimento das bandas de energia causados por compressão. Uma revisão do assunto será publicada em breve [14], bem como uma extensão do efeito sobre bandas de impureza em poços quânticos múltiplos [15, 16].

Enfim, convém ressaltar que pressão e temperatura são as variáveis termodinâmi-

cas fundamentais para o entendimento de propriedades físicas e químicas da matéria condensada. Em cristais, a compressão muda o parâmetro de rede em consequência da diminuição das distâncias interatômicas, podendo dar origem a transições de fase de primeira ou segunda ordem. Tentativas de explicar estas transformações têm se manifestado em tratamentos teóricos [17, 18] para compostos iônicos, porém o entendimento ainda é embrionário. Para este tipo de composto em particular, existe uma classificação semi-empírica de transições, baseada em tendências observadas [19]. Experiências em espalhamento Raman de sulfatos duplos, se conformam com alguns critérios estabelecidos nesta classificação [20, 21, 22], porém outros membros da mesma família, constituem contra-exemplos das chamadas transições de fase por pseudo-rotações de poliedros [23]. Para fornecer subsídios experimentais é necessário informações muito mais detalhadas das propriedades vibracionais destes materiais, incluindo imprescindivelmente os modos rotacionais do sistema, os quais devem ser os mais afetados nas transições por rotação de poliedros. Porém, tais modos são em geral muito fracos, com intensidades da ordem de 50 vezes menor que aquela devido a modos internos de estiramento. Soma-se a isto, o fato de que convencionalmente cristais dentro de celas de pressão têm volume reduzido. As amostras são clivadas de placas polidas a espessuras de ~ 20 a $60 \mu\text{m}$. Isto impõe um decréscimo na intensidade observada devido a secção de choque de espalhamento Raman ser proporcional ao volume. Esta restrição pode ser parcialmente vencida, se construída uma cela que acomode volumes maiores de amostras. **Este foi precisamente o intuito do trabalho descrito nesta dissertação.** Para isto foram adquiridos diamantes de tamanho conveniente para servirem de extremos, os quais foram importados, após uma escolha criteriosa das pedras e talhe especial. Estes extremos foram as únicas peças compradas fora do país. Todos os outros materiais empregados na fabricação da máquina, foram comprados no comércio nacional. Para construção da cela foi feita uma modificação fundamental na montagem dos diamantes. Esta modificação, projetada e executada por nós, permitiu uma fixação permanente dos extremos facilitando enormemente o uso da cela. Os detalhes estão compilados no capítulo 4 intitulado "*Projeto e construção da cela*". A cela foi testada até próximo ao limite de pressão previsto, tendo apresentado bom desempenho. O teste foi realizado em uso, para estudar o espalhamento do sulfato de lítio e céσιο sob pressão, o qual está

detalhado no final desta dissertação. Este estudo coroou os esforços empregados na construção desta cela de pressão, tendo permitido a observação de muitos dos modos externos de vibração de rede. Estes modos dão origem a picos muito fracos no espectro e por este motivo ficaram sistematicamente eliminados dos estudos prévios de espalhamento Raman com pressão. A compreensão do assunto é desejável sobretudo pela potencial aplicação de materiais iônicos na construção de baterias de estado sólido, dado a condução superiônica induzida por transição de fase [24].

Capítulo 2

HISTÓRICO E DESCRIÇÕES GENÉRICAS

O pai da moderna pesquisa em altas pressões é Percy W. Bridgman, um homem que dedicou sua vida profissional a experimentação em altas pressões. Membro do corpo docente da Universidade de Harvard, ele publicou mais de duzentos trabalhos e, em contribuição com a pesquisa científica básica, foi também responsável por muitas descobertas tecnológicas importantes: o princípio da área sem suporte (“un-supported area”), conhecida hoje como câmara (“seal”) de Bridgman e o princípio do suporte massivo (“massive support”), sobre o qual o elemento pressionador (“anvil”) de Bridgman é baseado. Em 1946 ele recebeu o Prêmio Nobel por seu trabalho pioneiro neste campo [25]. Bridgman pesquisou o comportamento da matéria sob altas pressões desde 1905, quando começou sua pós-graduação, até 1961, quando faleceu [26].

E se as pesquisas com hélio líquido tiveram grande interesse na década de 50, a década de 60 assistiu a um grande crescimento nas pesquisas em altas pressões, em 1965 já havia por volta de 300 laboratórios no mundo fazendo medições em altas pressões, e cerca de 600 trabalhos foram publicados sobre este assunto naquele ano [28].

Provavelmente este grande interesse se deva em parte ao fato de que a General Electric Co. (EUA) conseguiu em 1955 sintetizar diamante a partir de grafite a uma pressão de $\sim 5,5$ GPa [1, 2, 3]. A ASEA Co. (Suécia) conseguiu o mesmo feito na

mesma época [28]. A comercialização do diamante sintético começou em 1957 [25].

As pesquisas em altas pressões que se seguiram ao trabalho iniciado por Bridgman podem ser divididas em três categorias em função da técnica empregada:

- pressão dinâmica ou choque de pressão;
- pressão estática - grandes volumes;
- pressão estática - pequenos volumes.

I. Pressão dinâmica

A diferença mais óbvia entre pressão estática e dinâmica é a duração: na maioria dos sistemas estáticos, uma vez atingida a pressão desejada, ela é geralmente considerada constante no tempo; ao passo que choque de pressão resulta de uma onda de grande amplitude passando através da matéria e é necessariamente de curta duração, tipicamente da ordem de microssegundos. Outra diferença entre as duas técnicas é que a pressão estática pode ser aplicada isotermicamente, enquanto ondas de choque são normalmente acompanhadas por uma grande variação térmica. O desenvolvimento da pressão resulta da resposta inercial da matéria a rápida aceleração. A onda de choque representa uma fina região, tipicamente 1 nm de largura, de um material sobre o qual há uma descontinuidade em tensão, densidade, velocidade do material e energia interna. Esta região se propaga a velocidade supersônica com relação ao material no qual ela progride.

Os parâmetros que são tipicamente medidos em experimentos com choque, incluem a velocidade de choque, a velocidade da partícula atrás da frente de choque, e mais recentemente, a pressão e temperatura. A seguir uma relação dos principais modos de se gerar altas pressões dinâmicas:

• Ondas de choque impulsionadas por explosão

Há duas maneiras de se gerar ondas de choque a partir de explosões: uma na qual o explosivo está em contato direto com a amostra a ser estudada e outro no qual o explosivo lança um disco que então se choca com a amostra.

As pressões que podem ser geradas por estas técnicas estão na faixa de umas poucas dezenas de GPa.

- **Canhões**

Um projétil com ponta chata é arremessado com velocidade de até 7 km/seg. contra a amostra, gerando pressões superiores a 150 GPa.

- **Explosão de um arame ou uma folha de metal**

A força neste sistema é gerada pela explosão de uma fina folha de metal provocada pela passagem de uma corrente elétrica extremamente alta. Pressões superiores a 1 TPa (1 TPa = 1.000 GPa) têm sido alcançadas com este tipo de aparelho.

- **Ondas de choque impulsionadas por laser**

A alta energia do raio laser se chocando contra a amostra irá aquecê-la rapidamente, até o ponto de formar plasma. Como uma alta temperatura é formada muito rapidamente e o fluxo térmico no material é relativamente lento, não há suficiente tempo para dissipar esta energia tendo como resultado uma onda de choque. Pressões superiores a 10 GPa podem ser atingidas com este tipo de equipamento.

- **Ondas de choque geradas por explosão nuclear**

Explosões nucleares têm sido usadas para obter dados de equação de estado há quase duas décadas. Pressões da ordem de 7 TPa são conseguidas com este processo em amostras com 0,30 m de diâmetro. O artefato é detonado há aproximadamente 3,5 m de distância da amostra.

- **Canhão com trilho elétrico**

Neste canhão dois trilhos elétricos são colocados paralelamente. O projétil pode atingir até 40 km/seg. gerando pressão em forma de onda de choque da ordem de 10 TPa.

II. Pressão estática - grandes volumes

- Pistão e bucha

Para volumes de até 50 cm^3 o melhor equipamento é o composto por um pistão e uma bucha com extremos de nitreto de boro. Este aparelho foi descrito pela primeira vez por Boyd e England em 1960 [31]. Com ele pode-se atingir pressões da ordem de 6 GPa em temperaturas de até 2300 K. Este aparelho é conhecido na literatura como "piston - cylinder apparatus".

- "Extrudable gasket apparatus" ou "belt apparatus"

Amostras com volumes de até 10 cm^3 podem ser estudadas a uma pressão de até 10 GPa. O primeiro aparelho deste tipo foi descrito por H. Tracy Hall em 1961 [29].

- Aparelhos multi-extremos - "multi-anvil devices"

- prensa tetraédrica - Com ela se pode conseguir pressões de até 10 GPa em amostras de até 2 cm^3 e a uma temperatura de até 2300 K [25]. A primeira versão desta máquina foi construída por H. T. Hall em 1958 [30].

- prensa cúbica - Volumes de até 125 cm^3 , faixa de pressão e temperatura similares ao anterior.

- "Multi-anvil sliding system (MASS)" - Sistema desenvolvido independentemente por R. Epain e M. Kumazawa [25]. O aparelho consiste de uma esfera partida. Com este aparelho pode-se chegar a pressões da ordem de 100 GPa em amostras com até 64 cm^3 e temperatura de até 1800 K [25].

III. Pressão estática - pequenos volumes

Como a pressão é dada pela força dividida pela área na qual a força atua, aplicando-se a força através de um material duro (WC, SiC, β BN, safira e diamante) numa área pequena, consegue-se grandes pressões.

Estas máquinas apresentam as seguintes vantagens em relação a aplicação dinâmica de pressão e aos equipamentos que trabalham com grandes volumes:

- custos menores, de aquisição e de manutenção;
- são portáteis, em geral pesam de 1,5 a 3 kg, mas celas miniaturizadas têm sido feitas (150 g em 1979 [27]; 50 g em 1988 [32] e 9 g em 1991 [33]) para pesquisa a temperatura criogênica;
- são mais versáteis, permitem uma maior variedade de pesquisas;
- é o único método que permite trabalhar a temperaturas criogênicas;

As que se utilizam de janelas de diamante têm algumas vantagens a mais:

- são transparentes a um largo espectro de radiação eletromagnética;
- permitem que se atinja pressões mais altas.

Todas as celas de pressão para pequenos volumes de amostra seguem os mesmos princípios básicos. A maior diferença está no material utilizado como extremo: hoje em dia, sem dúvida, o material mais utilizado é o diamante. As celas de pressão com extremos de diamantes têm uma importância tão grande nas pesquisas em curso em todo o mundo que a seguir será dado mais detalhes a respeito deste equipamento.

III.1. Histórico da cela a extremos de diamante

Não obstante o diamante ser o material mais duro conhecido pelo homem e ser totalmente transparente aos raios-x e a luz, seu valor para a geração de altas pressões não foi percebido até 1950, quando Lawson e Tang [34] usaram um diamante de três quilates na ponta de um pistão em miniatura para estudos de difração de raios-x. Após esta tentativa, o uso do diamante para gerar pressão ficou quase esquecido até 1959, quando duas diferentes versões de DAC concebidas independentemente, apareceram em cena, uma para estudo de difração de raios-x em pó desenvolvida por Jamiesson, Lawson e Nachtrieb (1959) [35] na Universidade de Chicago e a outra desenvolvida

Tabela 2.1: DACs para estudos a altas pressões.

Tipo de cela	Limite de pressão (GPa)
NBS (original)	35
Basset	~40
Mao-Bell	~100
Holzapfel	~40
Merril-Basset	10

por Weir et al. [36] no National Bureau of Standards, NBS, para medições de absorção no infravermelho. O primeiro usou um sistema para pressionar os diamantes através de parafusos, o segundo usou molas e braço de alavanca. Estas características da NBS tornaram-se essenciais nas modernas DACs exceto para difração de raios-x, onde o primeiro sistema é preferido por ser mais compacto.

Desde as versões originais de DACs (1959), o desenvolvimento de uma DAC para difração de raio-x em pó (Piermarini e Weir, 1962) [37] e para difração de raio-x em cristal (Weir, Block e Piermarini, 1965) [38], a introdução da técnica da gaxeta metálica para a geração de pressão hidrostática (Van Valkenburg, 1965) [39], a técnica da medição da fluorescência do rubi como forma de medição da pressão, e a evolução da escala de pressão baseada na mudança da linha R do rubi (Barnett, Block e Piermarini, 1973 [40], Piermarini et al., 1975 [41]; Piermarini e Block, 1975 [42]), a introdução de novo meio de transmissão da pressão hidrostática até 10 GPa (Piermarini, Block e Barnett, 1973) [43], têm tornado a DAC uma ferramenta quantitativa fina para a moderna pesquisa física [44]. Na tabela 2.1 é mostrado um resumo dos principais modelos de DAC.

Técnicas e tipos de máquinas

A seguir será dada uma relação dos tipos de DACs mais importantes:

- cela tipo Basset

A cela mostrada na figura 2.1, foi introduzida por Basset, Takahashi e Stock (1967) [45]. Pressões de até 40 GPa, com diamantes com 0,3 mm de diâmetro no topo, têm sido relatadas. A compressão é por parafuso.

- **cela tipo Merrill-Basset**

A figura 2.2 mostra a cela desenvolvida por Merrill e Basset (1974) [46]. Esta cela é utilizada principalmente para estudos de difração de raio-x em cristal. A compressão do pistão é obtida por meio de um parafuso.

- **cela tipo NBS**

Uma cela deste tipo pode ser vista na figura 2.3. Esta cela usa braço de alavanca e mola para produzir a força e foi introduzida por Piermarini e Block (1975) [42]. O corpo principal é feito com aço 4340 ou Vascomax 300. O suporte dos diamantes é feito com dureza entre 55 e 60 RC. Pressões de até 50 GPa têm sido alcançadas com esta cela.

- **cela tipo Syassen-Holzappel**

Esta cela (figura 2.4) foi desenvolvida por Huber, Syassen e Holzappel (1977) [47]. A geometria especial com braços, alavancas e parafusos resulta num grande fator de multiplicação de força, permitindo que forças superiores a 5 kN sejam aplicadas sobre os diamantes. Esta cela pode gerar pressão da ordem de 50 GPa.

- **cela tipo Mao-Bell**

Esta cela foi desenvolvida por Mao e Bell (1978) [48] no Laboratório de Geofísica em Washington para pressões superiores a 100 GPa (figura 2.5). O princípio de funcionamento é similar ao do tipo NBS.

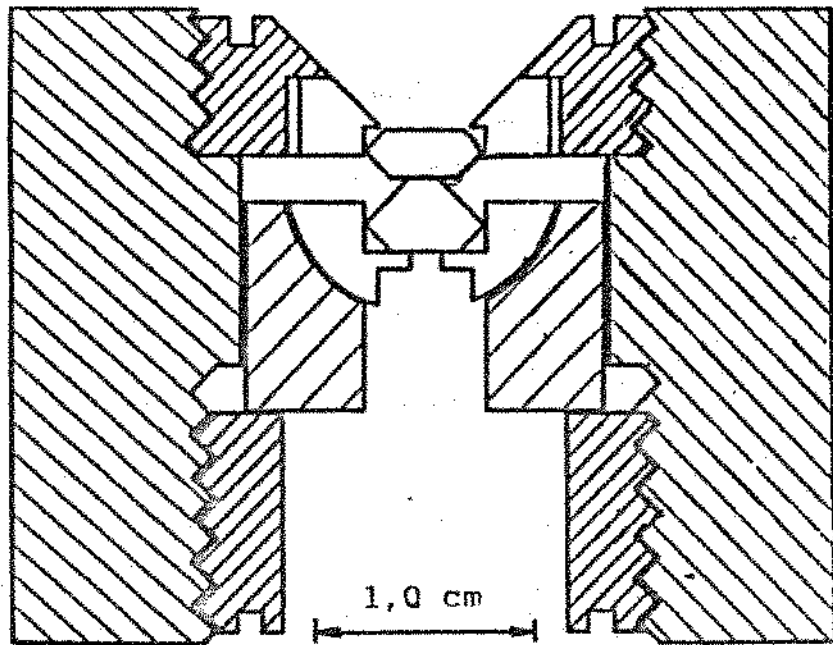


Figura 2.1: Cella de pressão tipo Basset.

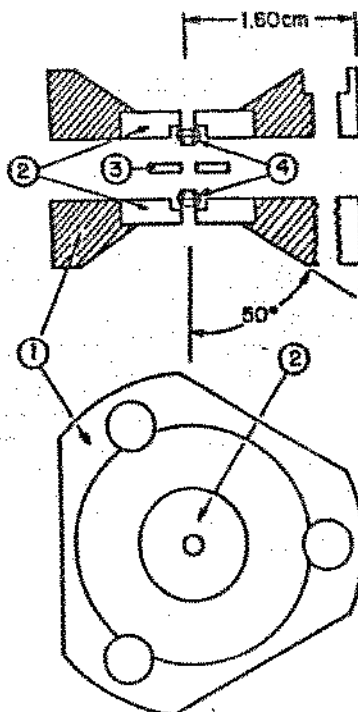


Figura 2.2: Cella de pressão tipo Merrill-Basset: 1-Corpo de aço inox, 2-discos de berílio, 3-gaxeta de inconel, 4-janelas de diamante.

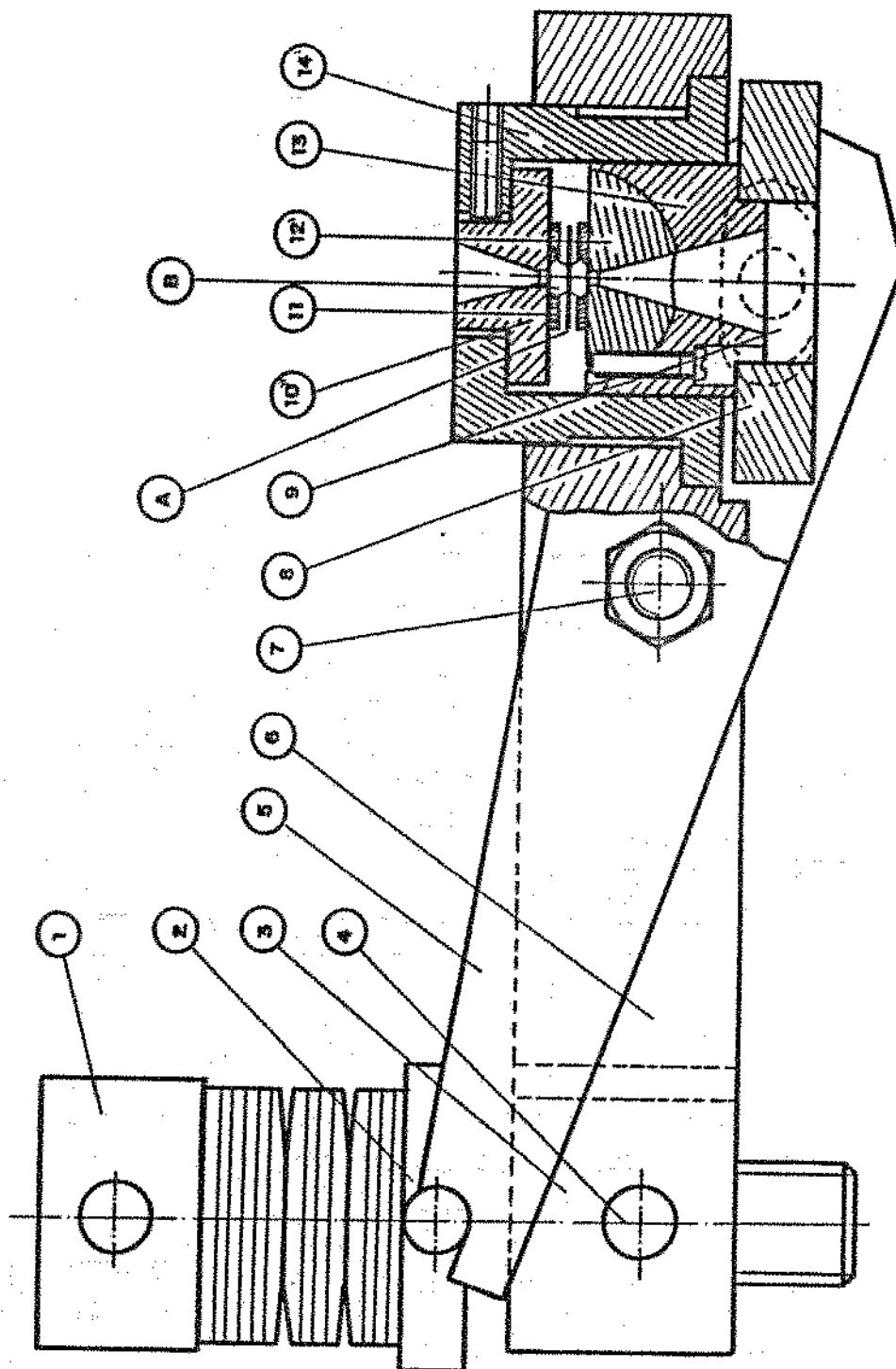


Figura 2.3: Cela tipo NBS, desenho de conjunto: 1-parafuso, 2-prato das molas, 3-guia do parafuso, 4-pino, 5-braço de alavanca, 6-corpo da cela, 7-pino de apoio do braço de alavanca, 8-prato de apoio do pistão, 9-bucha, 10"-suporte do diamante, 11-arruela (anel externo do diamante), 12'-suporte do diamante, 13'-pistão, 14'-Bucha, A-gaxeta metálica, B-diamante.

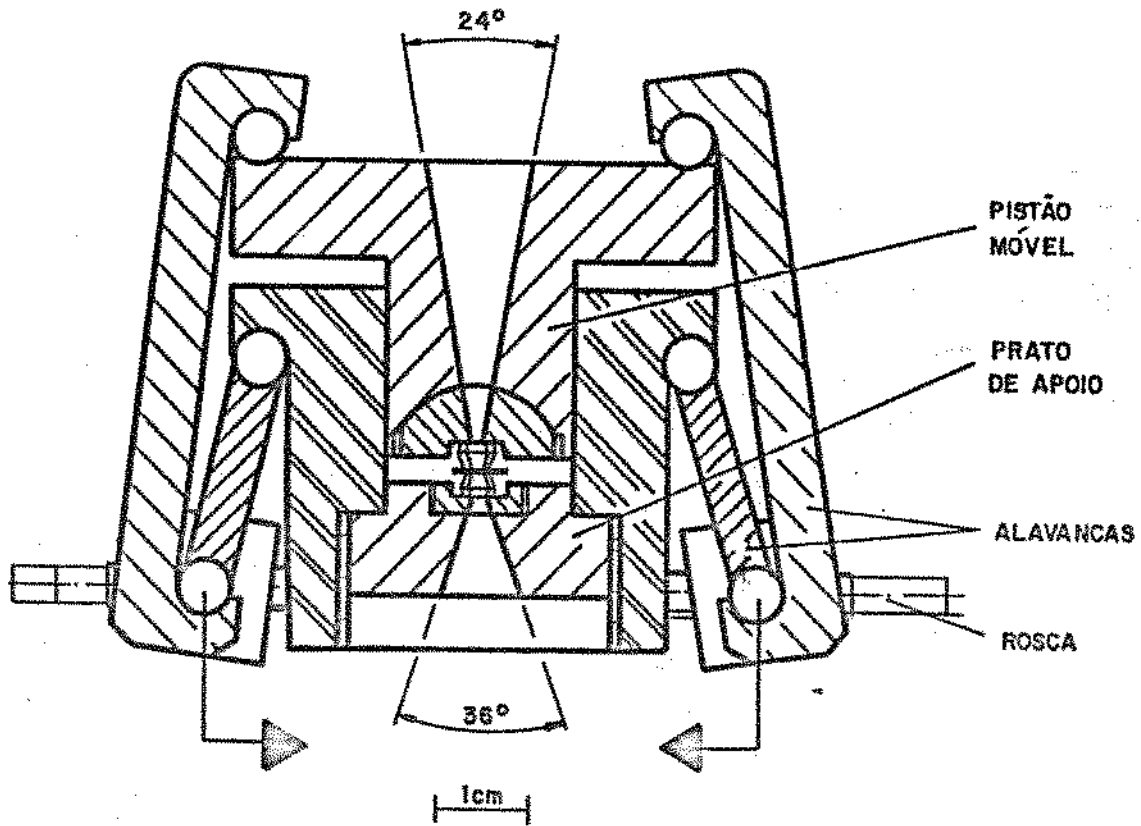


Figura 2.4: Cella de pressão tipo Syassen-Holzapfel.

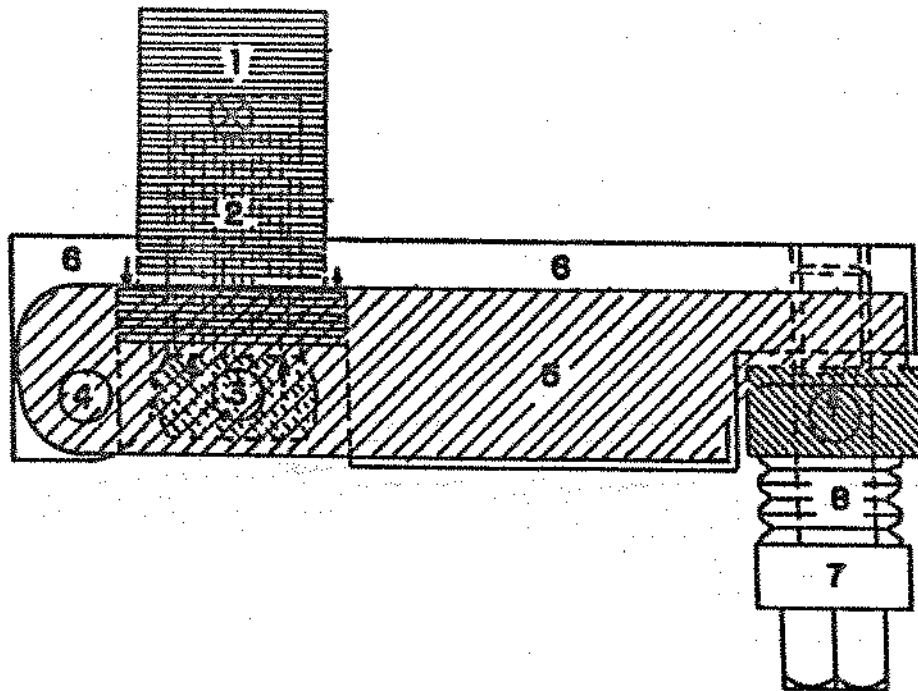


Figura 2.5: Cella de pressão tipo Mao-Bell: 1-cilindro, 2-pistão, 3-bloco de compressão, 4-pino de apoio, 5-braço de alavanca, 6-corpo principal, 7-parafuso, 8-molas Belleville.

Métodos de medição da pressão

Varição da resistência elétrica com a pressão

O material normalmente usado é a manganina (liga metálica Cu 0,84; Mn 0,12; Ni 0,04). Esta liga é usada para medir pressões estáticas até 6 GPa.

Pontos fixos

Mudanças de fase estruturais que ocorrem em materiais e que podem ser imediatamente detectadas a partir de mudanças descontínuas em suas propriedades físicas são freqüentemente usadas como pontos fixos para calibração da pressão. Uma dificuldade em se empregar estas transições de fase é que elas algumas vezes podem ser lentas e ser afetadas por pressões de natureza não hidrostática.

Semicondutores

Propriedades físicas tais como a energia de "gap" ou a resistividade de semicondutores são sensíveis à pressão, e são empregadas para medir a pressão. A pressão também pode ser determinada a partir de variações na capacitância. Este método tem uma resolução de 0,07 por MPa.

Fluorescência do rubi

Usando pontos de congelamento bem estabelecidos e algumas transições sólido-sólido como pontos fixos, Forman et al. (1972) [64] pela primeira vez mostraram que as linhas R do rubi (Al_2O_3 dopado com Cr^{3+}) mudam linearmente com a pressão hidrostática na faixa de 0,1 a 2,2 GPa, e que esta linha R se alarga se a pressão deixa de ser hidrostática. Depois, em 1973, Barnett, Block e Piermarini [40] tornaram a técnica da fluorescência do rubi muito rápida. Um pedaço de rubi bem fino (5 a 10 μm) é colocado na câmara de amostra junto com a mesma e o líquido transmissor. Uma fonte de luz, preferencialmente laser, é utilizada para excitar a fluorescência do rubi. Em 1975 Piermarini et al. [42] mostraram que a relação entre pressão e variação do comprimento de onda na qual ocorre a fluorescência do rubi é linear até 19 GPa. Neste mesmo ano, Piermarini e Block mostraram que esta relação se mantém quase constante até 30 GPa na razão $3,65 \text{ \AA GPa}^{-1}$ ou $7,53 \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ Mao et al. [65] estenderam a escala do rubi para ~ 100 GPa. Eles propuseram a seguinte relação:

$$P(\text{Mbar}) = 3,808[1 + (\Delta\lambda)]^5 - 1 \quad (2.1)$$

onde Mbar equivale a 100 GPa. Em 1984, o rubi foi calibrado contra o Au, [66] até pressões acima de 200 GPa. De acordo com Bell, Xu e Mao (1986), [67], a fluorescência do diamante aumenta progressivamente entre ~ 120 e ~ 180 GPa, e acima de 180 GPa ela interfere seriamente com a do rubi. Entretanto, acima de 200 GPa esta interferência da fluorescência do diamante aparentemente desaparece. Poucas alternativas de calibração da pressão têm sido sugeridas. Entre elas destaca-se o argônio sólido, este pode servir tanto como um bom meio transmissor de pressão hidrostática como um calibrador de pressão na faixa de 100 GPa, e a pressão é medida através do parâmetro de rede do argônio sólido a altas pressões por meio de difração de raios-x.

Outra técnica que deve tornar-se útil para a medição da pressão é a mudança do pico Raman de primeira ordem do diamante (1332 cm^{-1} a pressão ambiente) com a pressão [68, 69, 70].

IV. Histórico do Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Física "GLEB WATAGHIN"

O Laboratório de Altas Pressões, a princípio não funcionava em dependências próprias. Começou a ser montado em 1975 incorporado ao Laboratório de Espectroscopia I do Departamento de Estado Sólido e Ciências dos Materiais (IFGW - UNICAMP). Parte da infraestrutura do laboratório (laser de argônio; laser de corante; espectrômetro duplo; sistema de contagem de fótons; criostato; etc.) foi adquirida com verbas institucionais (CNPq; BID e FINEP) assim como auxílios FAPESP e CNPq obtidos pelo laboratório. Outra parte da infraestrutura foi implementada pelos pesquisadores V. Lemos e F. Cerdeira no decorrer de suas pesquisas. O primeiro equipamento de pressão do laboratório, para aplicação de força uniaxial, foi construído nas oficinas do IFGW e serviu para o desenvolvimento da tese de doutoramento de V. Lemos, apresentada ao instituto em 1978. Este equipamento foi aperfeiçoado por J. R. Mei durante um estágio de iniciação científica em 1984 [49]. Uma cela de pressão hidrostática com extremos de safira (8 GPa), de cujo desenvolvimento participou F. Cerdeira no *Max Planck Institut*, foi incorporada ao laboratório e posta em funcio-

namento com a colaboração de V. Lemos. Esta cela, apesar de permitir um grande volume, tem o inconveniente de possuir apenas uma janela óptica. Isto dificulta o alinhamento óptico bem como impede a observação visual, que é fundamental especialmente para verificar a formação de domínios ou quebra de amostras durante processos de transição de fase. Estes equipamentos permitiram desenvolver uma linha de estudos de efeitos anarmônicos em sólidos que é única no país. A linha de altas pressões foi ampliada com a incorporação de uma cela para altas pressões (20 GPa) com dois extremos de diamante construída na França com a participação de V. Lemos. Além de possibilitar a obtenção de pressões mais altas, este equipamento permite a observação visual e também pode ser utilizado para estudos estruturais usando raios-X ou espectroscopia óptica. Esta cela entrou em operação recentemente e contou com melhorias implantadas por E. S. Silveira. Uma nova cela a extremos de diamante foi fabricada no país. Esta cela foi desenvolvida para grandes volumes de espalhamento, cujo projeto e construção esteve a cargo de J. R. Mei e consta do assunto desta dissertação.

As pesquisas já realizadas pelo Laboratório envolvendo técnicas de altas pressões podem ser agrupadas em três categorias:

Estudos de Vibração da Rede em Sólidos Submetidos a Deformações Anisotrópicas (Tensão Uniaxial)

A quebra de simetria seletiva introduzida por este tipo de deformação foi utilizada para resolver a controvérsia sobre o grupo pontual correto do LaF_3 [50]. A utilização mais frutífera desta técnica, porém, constitui em provocar deformações cuja simetria coincide com a distorção da rede que ocorre numa transição de fase estrutural. No caso particular do TeO_2 esta técnica permitiu apontar para a participação de fônons ópticos na transição de fase ferroelástica deste material [51].

Estudo de Anarmonicidades em Sólidos que Apresentam Transições de Fase

Aqui foram combinados resultados de medições de espalhamento Raman em função da pressão (hidrostática) e temperatura. Este procedimento resultou particularmente útil nos estudos realizados em LiO_3 , que apresenta duas transições de fase a temperaturas elevadas. As contribuições do Laboratório de Altas Pressões do IFGW serviram

para corrigir erros existentes na literatura a respeito da natureza das fases envolvidas e do tipo de transição entre elas, assim como descobrir a participação de fônons ópticos nestas transições [52]. Estudos de efeito Raman sob pressão também levaram à descoberta de uma nova fase neste material [53]. Este tipo de estudo também rendeu informação útil sobre outros materiais que apresentam efeitos anarmônicos [54, 55, 56, 57, 58] e transições de fase [20, 21, 22, 23].

Aplicações de Espalhamento de Luz ao Estudo de Semicondutores sob Pressão

Semicondutores com estrutura "wurtzite" ou sulfeto de zinco, transformam-se na estrutura do NaCl ou β -Sn sob pressão. Em muitos casos, ocorre transformação simultânea a uma fase metálica que gerou muito interesse no passado. Este tipo de transição é caracterizado por uma mudança descontínua de volume de cerca de 15 a 20 %.

Foi estudada a transição que ocorre em CdSe e CdTe de "wurtzite" e sulfeto de zinco respectivamente, para a estrutura NaCl. Nossos resultados fornecem as pressões em que ocorrem tais transições bem como a variação do gap fundamental com pressão nestes materiais [59]. Este estudo contou com a colaboração de J. R. Mei [59]. Uma seqüência deste estudo foi realizada no composto misto $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$; para vários valores de concentração [61]. Este estudo permitiu concluir que o potencial iônico independe da pressão externa aplicada a estes materiais, provendo um teste adicional a modelos teóricos desenvolvidos para compostos de coordenação tetraédrica.

Em trabalhos recentes, a pressão foi utilizada como artifício para produzir as condições de ressonância em superredes de InGaAs/GaAs, estudadas através de espalhamento Raman [62, 63]. O primeiro destes estudos propõe um método para obter informação sobre a estabilidade mecânica em superredes. Em particular, foi determinado qual dos substratos de GaAs (211)A ou (211)B não equivalentes é estável frente a difusão de defeitos. A importância deste resultado é a aplicação a dispositivos por ser esta direção em compostos III-V mais favorável ao crescimento sobre silício que a direção (100). O segundo trabalho usa o resultado de espalhamento Raman ressonante seletivo às camadas constituintes da superrede para investigar o confinamento de fônons ópticos. Foi determinado que nas superredes de InGaAs/GaAs o modo longitudinal de vibração da rede não é confinado a qualquer das camadas mas

se estende por toda a superrede. Este resultado resolve uma polêmica recorrente na literatura por muitos anos e abre novos horizontes para estudo de excitações elementares usando ressonância seletiva aos estados constituintes de superredes. É também importante no sentido de que os deslocamentos em frequência destes fônons servem para determinar as tensões internas, cujo conhecimento é necessário para projeto de dispositivos. A cela construída por nós, servirá a continuidade de todos estes projetos, com utilidade maior em casos particulares da necessidade de usar amostras maiores.

Capítulo 3

CELA A EXTREMOS DE DIAMANTE

I. Descrição do funcionamento da cela

O aparelho utilizado por nós para submeter as amostras a altas pressões é uma cela a extremos de diamante, tipo NBS (National Bureau of Standards), conhecida na literatura como DAC (Diamond Anvil Cell). Esta cela é altamente conveniente para o estudo de espalhamento de luz em altas pressões, pois possui duas janelas ópticas, os extremos de diamante, através das quais a amostra pode ser observada entre polarizadores cruzados. Este procedimento permite observar a formação de germinação durante alguma transição de fase induzida por pressão, auxiliando a classificação desta transição. A cela com extremos de diamante para altas pressões pesa cerca de dois quilos. Apesar de seu pequeno porte, permite atingir pressões da ordem de 20 GPa ou mais, dependendo da área do topo dos diamantes e das condições experimentais. Seu princípio de funcionamento é similar ao de um quebra-nozes. A força é gerada através do parafuso (1) (nesta descrição os números entre parênteses se referem ao desenho da figura 2.3) e das molas prato no extremo da base da máquina. Esta é transmitida através de um braço de alavanca (5) a um pistão móvel (13) no outro extremo. Esta alavanca multiplica a força gerada por dois. Parafusado no pistão está o suporte do diamante inferior (12'), com base semi-

esférica que permite o ajuste angular. O diamante superior é fixo numa peça ($10''$) que possibilita o ajuste translacional. Estes ajustes permitem alinhar os diamantes antes da utilização da máquina. Para não incorrer no risco de aplicar uma pressão não uniforme dentro da cela, o que poderia acarretar até mesmo a quebra das janelas de diamante, é necessário que as janelas sejam alinhadas paralelamente a menos de uma franja de interferência, utilizando-se luz visível. Isto se consegue através de um processo iterativo de ajuste translacional e angular dos extremos de diamante sob microscópio. O padrão de interferência se forma dada a cunha de ar presente entre as faces dos diamantes. Freqüentemente não é claro em qual direção se deve mudar a inclinação para reduzir o número de franjas. A franja no ponto de contato é escura. Pressionar o pistão irá causar um movimento das franjas a partir do ponto de contato entre os diamantes. Uma leve pressão em diferentes pontos na circunferência externa do pistão também irá revelar a qualidade do alinhamento: o movimento de uma franja é aceitável. Após este ajuste visual, é feito um teste com AgI em pó. Este material possui transição de fase por volta de 0,6 GPa e esta provoca uma mudança de cor. As novas fases vistas sob luz transmitida são mais escuras que o amarelo da fase sob pressão atmosférica, e padrões simétricos (círculo centrado no eixo do diamante) pode ser usado como evidência que um bom alinhamento foi conseguido. É importante notar que franjas ópticas freqüentemente não são observadas inicialmente após um alinhamento grosseiro. Isto é causado porque as superfícies dos diamantes estão separadas, por exemplo, por uma pequena sujeira, assim as franjas estão em contraste muito pobre. Os topos dos diamantes devem ser cuidadosamente limpos com álcool, e os mesmos inspecionados para se assegurar que partículas não ficaram aderidas ao seus topos.

Após o alinhamento da cela, a gaxeta deve ser pré-prensada com forças sucessivamente maiores, e o alinhamento checado após cada prensagem. Se os diamantes permanecerem bem alinhados (i. é., ~ 1 franja) depois da aplicação da força nominal máxima, então a cela está pronta para uso. Se a cela perde o alinhamento, então a causa do desalinhamento (usualmente montagem inadequada dos diamantes) deve ser averiguada [71].

I.1. Montagem

A figura 3.1 mostra um corte em perspectiva do compartimento de amostra da cela de altas pressões. O compartimento da amostra da cela (figura 3.2) de altas pressões é simplesmente um furo em uma gaxeta de metal colocada entre as faces dos dois diamantes. Os metais utilizados no laboratório são INCONEL X 750; aço inox AISI 301 e liga Cu-Be.

O furo é feito da seguinte maneira:

- a chapa (0,15 a 0,25 mm de espessura) é colocada entre os diamantes e se aperta o parafuso (1) de tal forma que na chapa fiquem impressas as marcas dos extremos de diamante, o metal da gaxeta extruda em direção às bordas dos diamantes reduzindo a sua espessura. No final da operação a chapa terá sido reduzida a $\sim 60\%$ da espessura original na região entre os diamantes;
- a chapa é retirada da máquina e levada a uma furadeira, onde se faz um furo com $\sim 0,3$ mm de diâmetro, figura 3.3, no centro da marca;
- depois disto se rebarba o furo e coloca-se novamente a chapa na máquina, com o cuidado de recentralizar o furo no topo do diamante. Aperta-se a chapa até que o diâmetro do furo se reduza para 0,2 mm, sob controle de um microscópio óptico.

Com o auxílio deste mesmo microscópio, a cela é carregada: são colocadas a amostra a ser submetida a altas pressões, um pedaço de rubi para servir como calibrador da pressão e o líquido responsável pela transmissão da pressão. Normalmente o laboratório tem usado uma mistura de 4:1 de metanol e etanol como líquido transmissor.

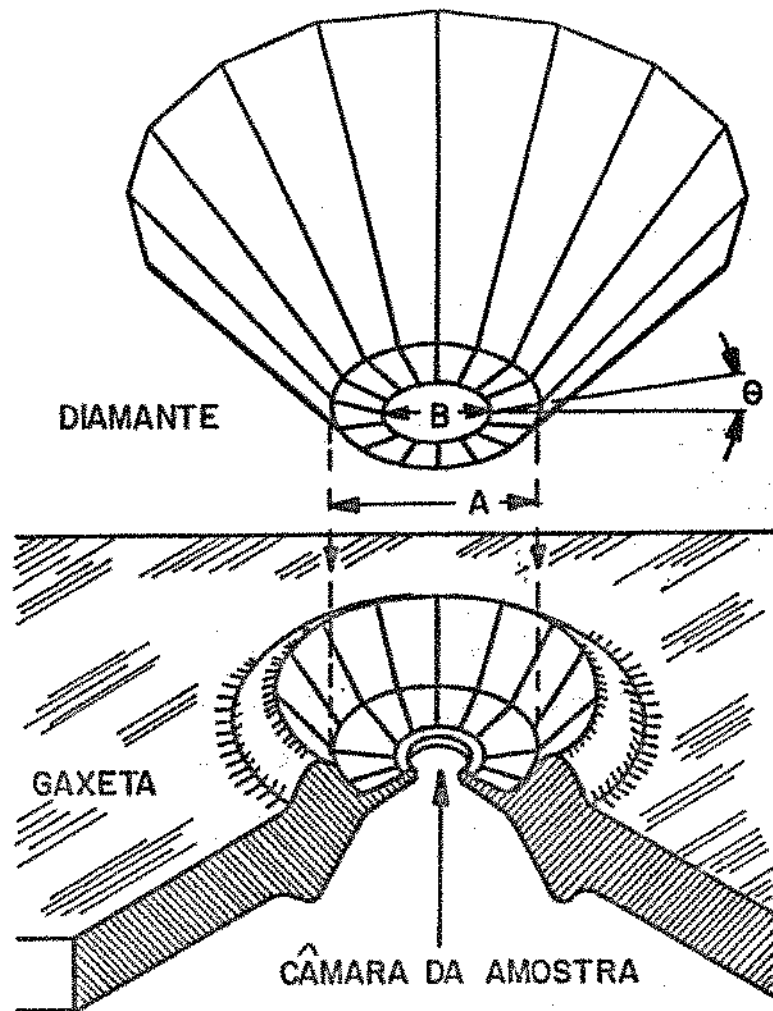


Figura 3.1: Câmara de amostra e diamante com topo chanfrado.

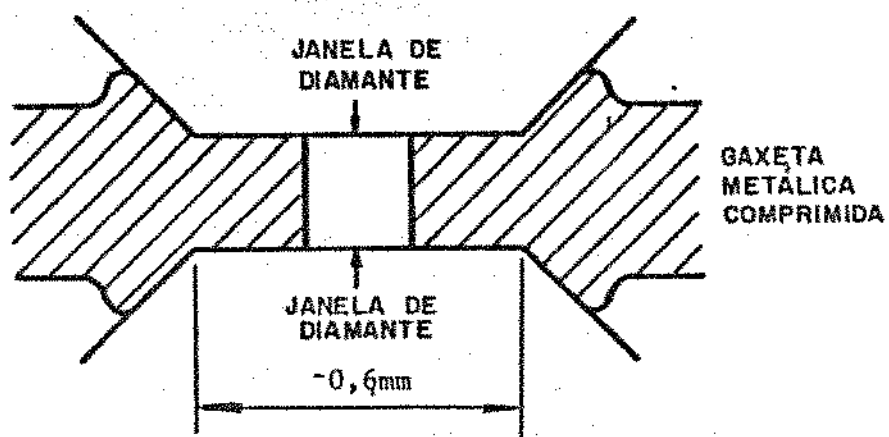


Figura 3.2: Vista lateral da gaxeta e compartimento da amostra.

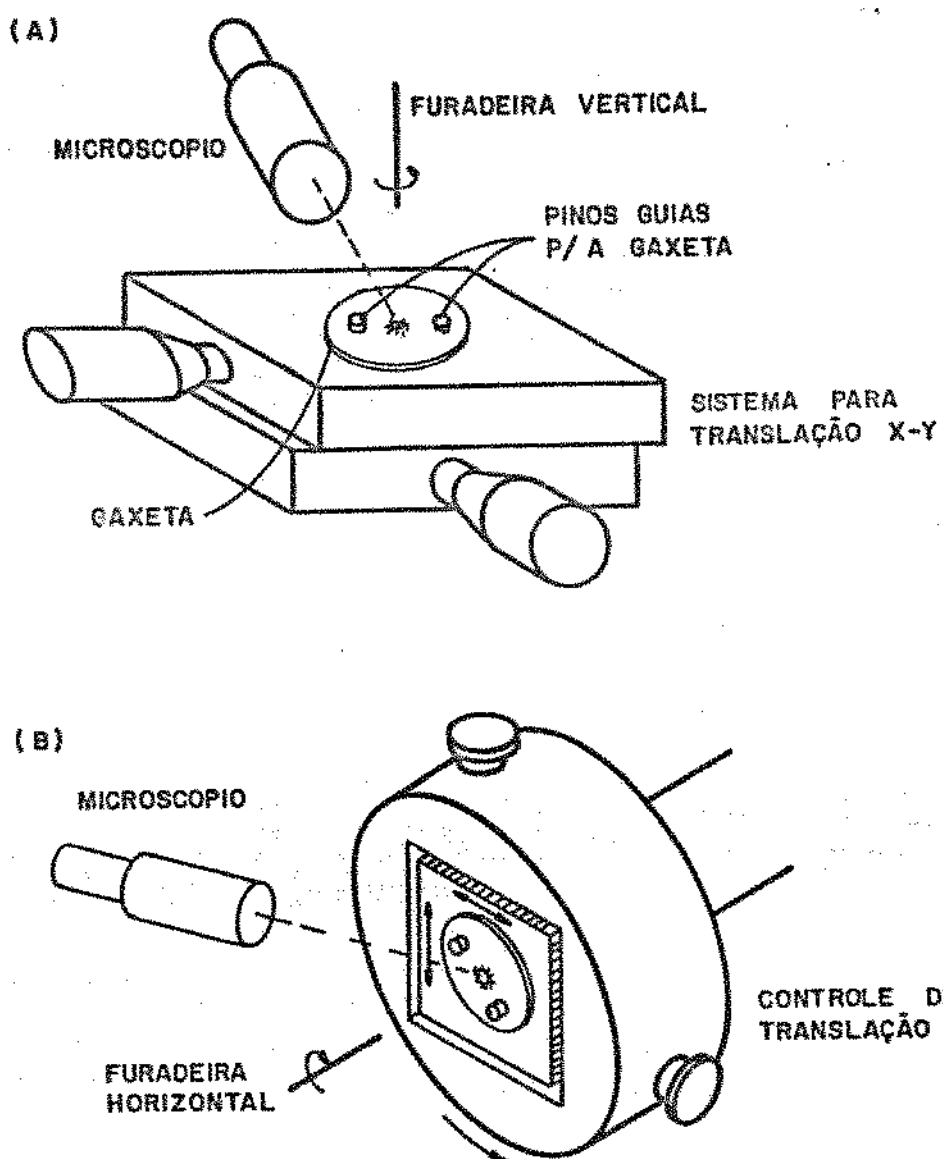


Figura 3.3: (A) Montagem utilizada no Laboratório de Altas Pressões do IFGW; (B) outra montagem possível.

Capítulo 4

PROJETO E CONSTRUÇÃO

I. Cálculo da faixa útil de pressão e características operacionais

O diamante é um material duro, de fato o mais duro conhecido. A dureza é equivalente a pressão que o material irá sofrer sem deformação plástica ou fratura frágil, e a alta deformação elástica que ele irá resistir antes de deformar plasticamente, acima de 30 %, de acordo com Ruoff et al [72]. Esta característica torna o diamante muito resistente a compressão, especialmente em certas direções cristalinas, podendo sofrer fratura sob tensão de tração. Materiais duros falham quando há suficiente energia elástica presente para criar uma trinca. A energia elástica deriva do produto entre a pressão e o volume sob tensão. Geralmente, quanto menor o volume, maior a tensão antes da falha; isto ocorre porque a energia para a iniciação da trinca é independente do tamanho do objeto. Assim, triturando um material duro num pilão e almofariz, se descobrirá que é muito fácil reduzi-lo a um certo tamanho de partícula, no qual a pressão aplicada multiplicada pelo volume da partícula não é grande o suficiente para iniciar uma trinca. Afora este ponto, a tensão, ou força no pilão, necessita ser aumentada em proporção a redução desejada no tamanho da partícula. Aplicando este princípio à janela óptica de diamante, a tensão é mais alta no topo, e decai em proporção ao aumento de área do diamante. O formato dos extremos de diamante é mostrado na figura 4.1. Se a pressão nominal aplicada é inversamente proporcional

à área do topo, a energia elástica total no diamante é praticamente independente da pressão nominal. O volume da parte do diamante mais altamente tensionada, também é perto do topo. No topo o diamante está sujeito a tensões da ordem do pico de tensão, decai com o quadrado do raio; se a pressão nominal aumenta com o inverso do quadrado do raio, então a energia elástica (neste crucialmente importante volume) realmente decai nos diamantes especificados para pressões maiores. A regra empírica dada por Dunstan e Spain (1989) [73] é

$$P_{max}(GPa) = \frac{12,5}{d^2(mm)} \quad (4.1)$$

onde d é o diâmetro do topo do diamante.

A consequência desta regra é que a força suportada pela cela com janelas de diamante é independente da faixa de pressão pretendida, e é aproximadamente 1 tonelada (9.800 N) [74].

Os diamantes utilizados neste projeto têm $d = 1,09$ mm no topo, assim

$$P_{max}(GPa) \approx 10,5 \text{ GPa}$$

A pressão limite na prática deve ser cerca de $0,8 \times P_{max}$. Além disso é preciso salientar que esta fórmula é aplicável somente para topos planos [73]. Assim, a pressão limite para a cela de pressão a extremos de diamante construída por nós é:

$$P_{lim} = 0,8 \times 10,5 = 8,4 \text{ GPa} \quad (4.2)$$

É conveniente destacar que a cela de altas pressões com extremos de diamante aqui projetada será utilizada somente a temperatura ambiente. Isto porque ela não é vedada para permitir o carregamento com gases que são transformados em fluidos criogênicos por redução da temperatura ao ponto de fusão. A gaxeta veda somente o compartimento da amostra. Os fluidos usados por nós como meios transmissores da pressão hidrostática são: mistura 4:1 metanol e etanol (pró-análise) e Nujol (um óleo mineral).

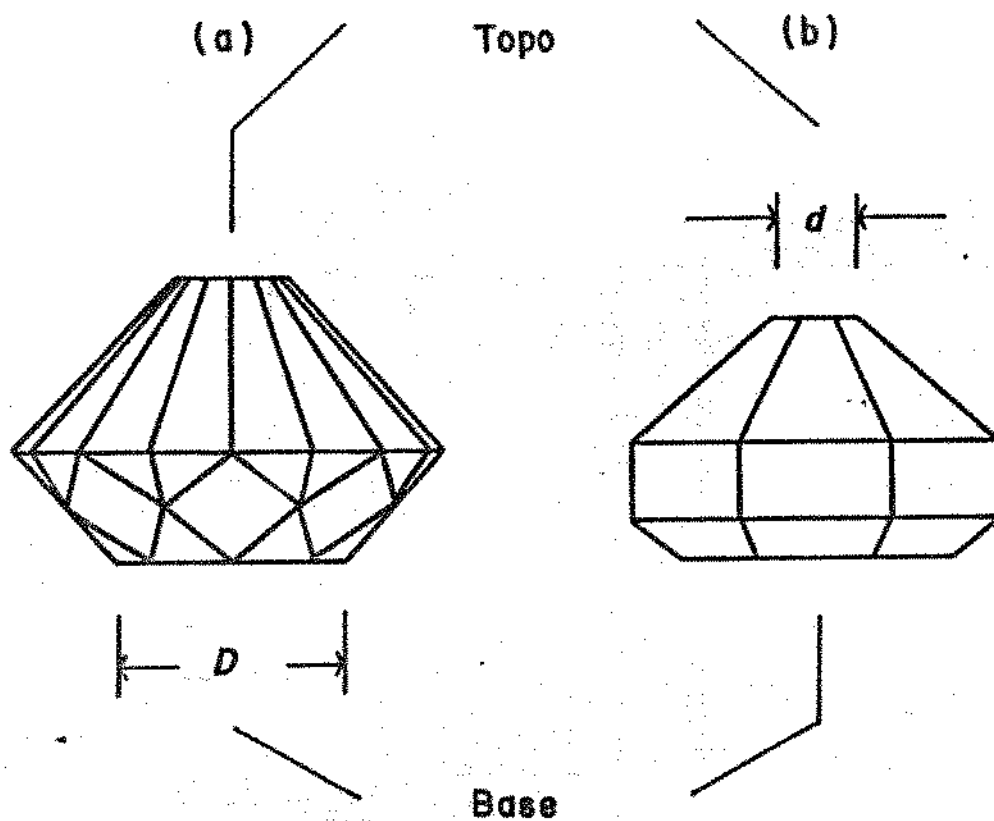


Figura 4.1: (a) Diamante com corte tipo jóia, (b) diamante com corte especial para uso em celas de alta pressão.

II. Fixação dos diamantes

Foi projetado um novo sistema para fixação dos diamantes que será descrito no item II.2. Este é precedido da descrição dos métodos usuais (item II.1) para fornecer noção da importância deste detalhe.

II.1. Métodos usuais para fixação dos diamantes

As superfícies nas quais os diamantes são montados usualmente são simplesmente superfícies chatas, com furos centrais para acesso óptico. Os diamantes necessitam ser firmemente fixados às bases. Esta fixação não necessitará suportar grandes tensões: ela deve somente evitar o desalinhamento sob as forças perpendiculares às bases dos diamantes durante a operação da máquina e pequenas tensões de cisalhamento no processo de limpeza dos diamantes. Quatro montagens são mostradas na figura 4.2 [75]. Uma fixação com anel parafusado como mostra a figura 4.2 (A) garante uma fixação segura para o diamante. No entanto, requer vários pequenos furos rosqueados na base. Numa cela miniaturizada, estes furos terão de ter menos de 1 mm de

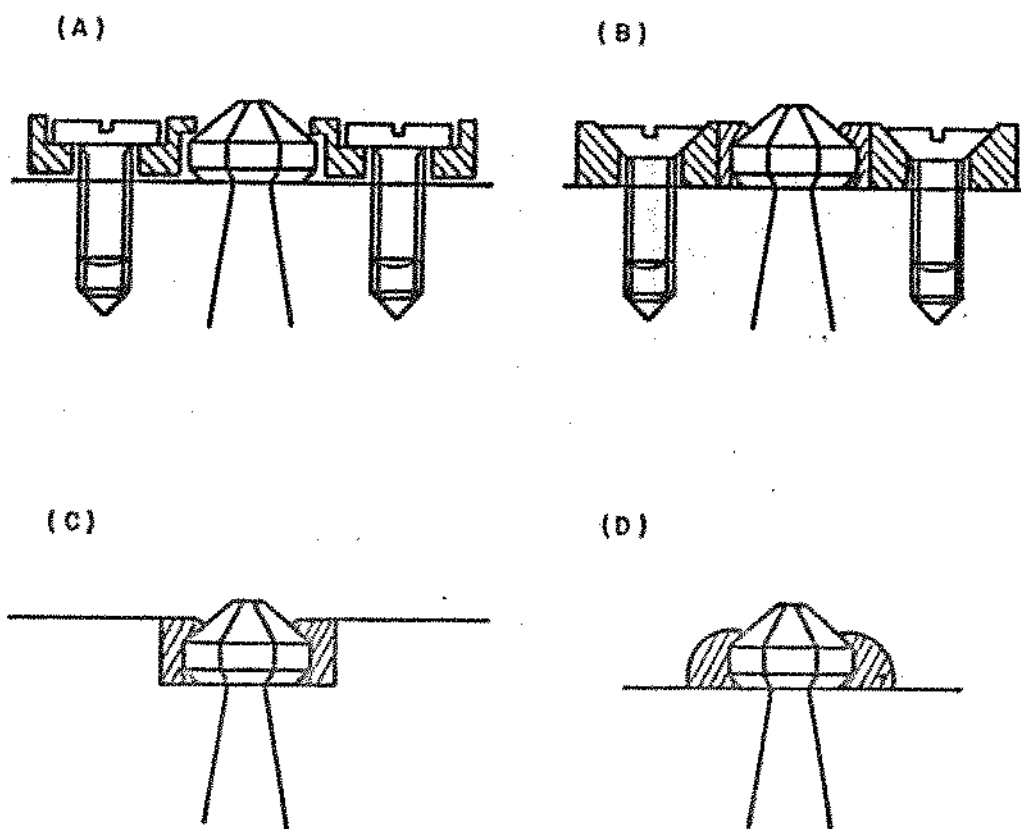


Figura 4.2: Quatro métodos de fixação dos diamantes; A) fixação através de parafusos e anel externo; B) fixação através de parafuso, anel externo e rebite; C) fixação em furo rebaixado com rebite e D) fixação através de cola a base de resina epoxi.

diâmetro, o que é inconveniente para usinar e posteriormente para operar. O anel de fixação também ocupa a maior parte do espaço ao redor dos diamantes, e isto é indesejável se partes do equipamento (elementos aquecedores, fios de alimentação elétrica, bobinas de rádio frequência, etc.) estão ao redor dos diamantes. Rebitear os diamantes requer também um anel externo parafusado, como mostra a figura 4.2 (B) ou um furo rebaixado, ilustrado na figura 4.2 (C). O anel aumenta a complexidade mecânica, enquanto o furo escareado é de difícil usinagem com o acabamento polido necessário para servir de assento para o diamante. Ambos os métodos ocupam a maior parte ao redor dos diamantes [75].

Alguns autores usam uma camada de cola a base de cianoacrilato sob o diamante, ou um anel de resina epoxi ao redor dele como indica a figura 4.2 (D). Este método sofre um grave inconveniente pois a montagem suporta ciclos criogênicos poucas vezes, então o diamante se solta, e para a remontagem se faz necessário o completo realinhamento da máquina. Mesmo trabalhando a temperatura ambiente, que é o nosso

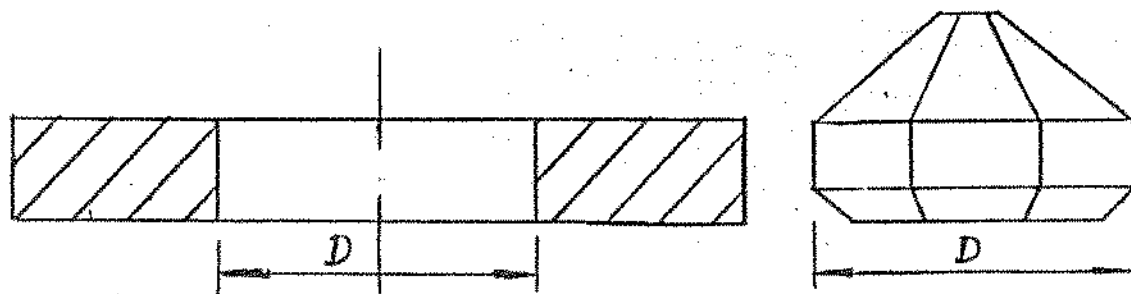


Figura 4.3: Arruela.

caso, a cola acaba se soltando devido a utilização dos solventes de limpeza. Quando se faz o suporte dos diamantes de ligas de cobre-berílio a dificuldade em se colar os diamantes aumenta, pois ligas contendo cobre são difíceis de se colar. Este método foi utilizado na máquina em uso corrente pelos últimos 12 anos no Laboratório de Altas Pressões do IFGW. Esta máquina será citada no decorrer desta monografia como “máquina francesa”, pelo fato de ter sido construída na França (por V. Lemos durante seu estágio de Pós-doutoramento em 1980).

A título de referência futura, será descrito a seguir o método de montagem do diamante que era utilizado na máquina francesa:

- 1) Uma arruela (figura 4.3) de latão é usinada com o diâmetro do furo igual ao diâmetro externo do diamante;
- 2) Um anel de índio é soldado sobre a arruela. O líquido usado para soldar é composto por: 1 litro de água destilada; 100 g de InCl_2 ; 5 g de NaF ; 20 g de NH_4Cl e 1 ml de glicerina. A arruela com o anel (figura 4.4) de índio são colocados para aquecer sobre uma placa aquecedora, quando se atinge uma temperatura pré-estabelecida se coloca algumas gotas do líquido sobre o anel de índio;
- 3) Usina-se a seguir, um eixo escalonado (figura 4.5) que servirá de guia para centralização da arruela

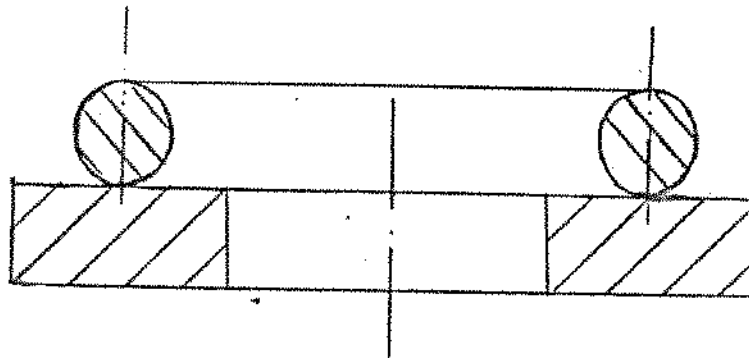


Figura 4.4: Anel de índio sobre arruela de latão.

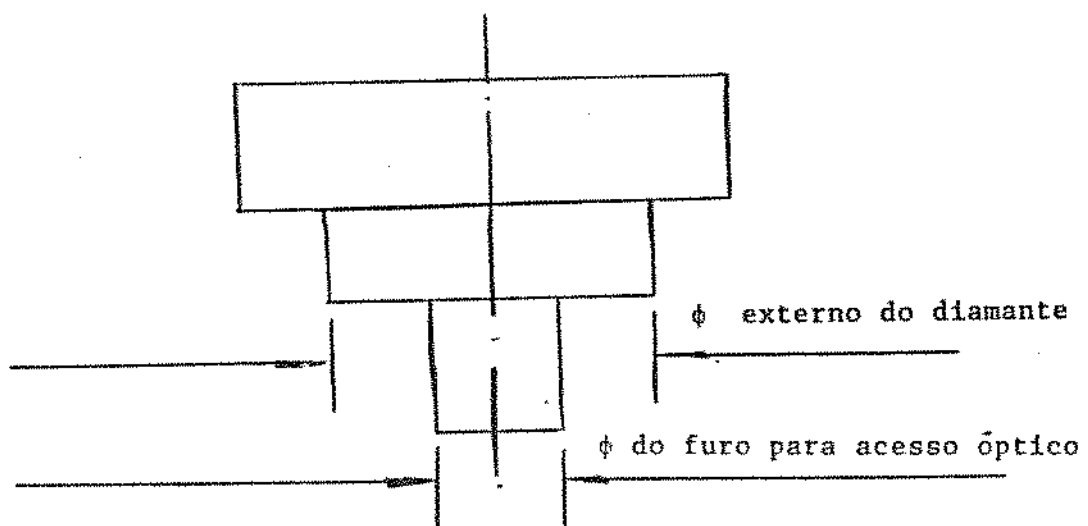


Figura 4.5: Eixo escalonado que serve de guia.

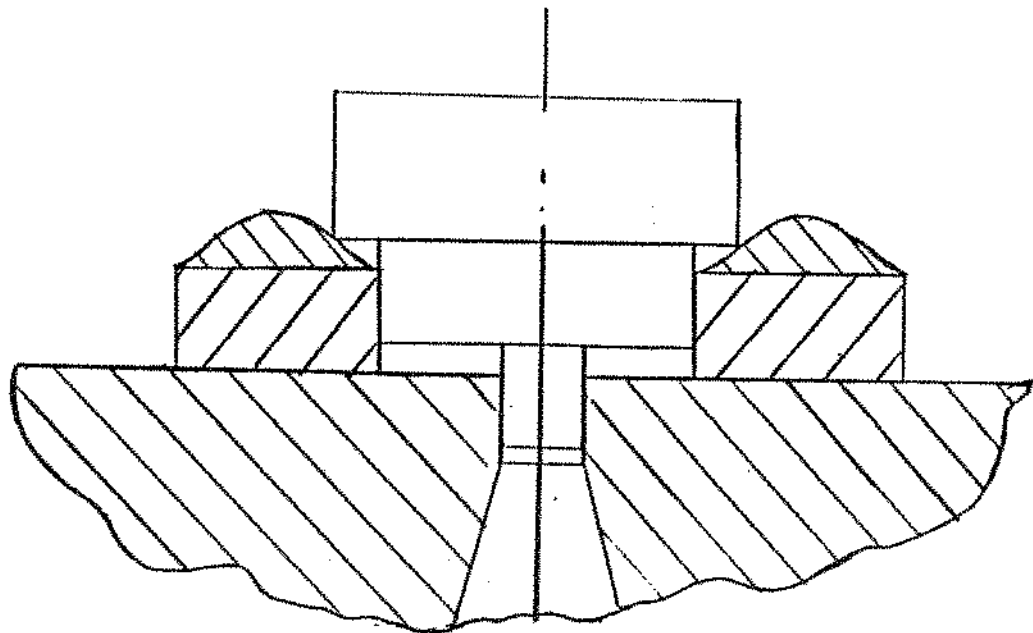


Figura 4.6: Montagem.

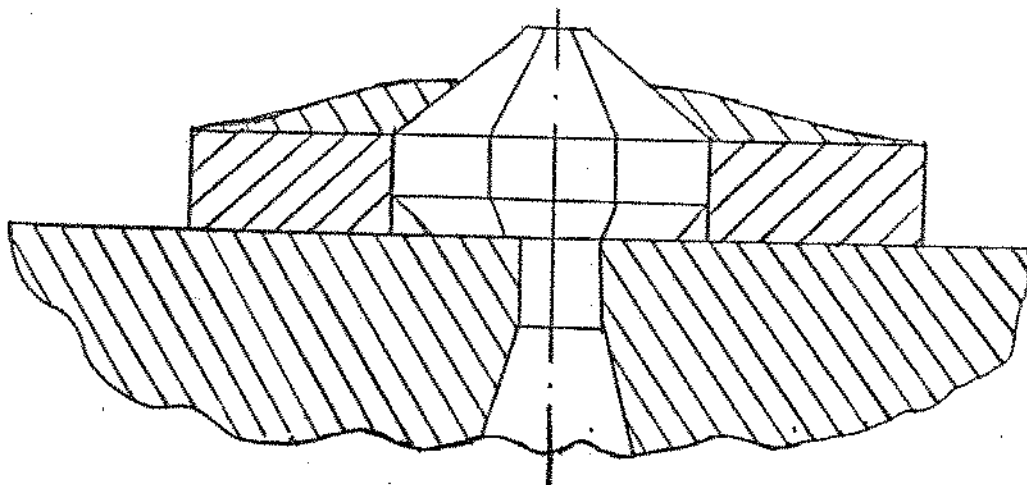


Figura 4.7: Diamante fixado com índio.

- 4) Posiciona-se a arruela e cola-se conforme figura 4.6;
- 5) Por último, tira-se a peça guia e coloca-se o diamante no furo da arruela e com uma espátula se empurra o anel de índio em direção ao centro da arruela de tal modo que o índio cubra a parte lateral inclinada do diamante (figura 4.7).

Este processo dificulta a utilização da cela, pois a experiência tem demonstrado que o álcool solta os diamantes de suas bases. Além disso o sistema é inviável para baixas temperaturas devido à quebra da cola. O domínio do problema abre possibilidade para se construir um sistema de altas pressões e baixas temperaturas que é

altamente flexível para pesquisas com semicondutores.

Um quinto método para fixação dos diamantes é a soldagem. Este método consiste em soldar o diamante pré-revestido com uma camada metálica ao seu suporte. Alumínio e ouro não aderem ao diamante em processos de evaporação usados em laboratório. O fornecedor de diamantes (D. Drukker) detém o segredo da metalização. A metalização é cara, pois emprega multicamadas e acabamento em ouro. Tem se conseguido diamantes com metalização em multicamadas, com acabamento em ouro, adequadas para a soldagem. A metalização é feita como mostrado na figura 4.8, cobrindo toda a base exceto o local do furo do acesso óptico, e continuando pelas laterais do diamante. As janelas ópticas de diamante são soldadas aos seus suportes utilizando-se o seguinte procedimento. Primeiro, o suporte ou pistão é estanhado com uma solda de liga chumbo-estanho; o excesso de solda é retirado para deixar somente uma fina camada. Então o diamante é limpo com fluxo e fixado no lugar através de uma guia com molas, o conjunto todo é aquecido até aproximadamente 200 K acima do ponto de fusão da solda e então resfriado. O objetivo de metalizar as laterais dos diamantes não é aumentar a resistência da união, mas induzir o excesso de solda a formar um filete no ângulo da base do diamante, ao invés de se espalhar pelo topo do suporte. É necessário prender o diamante por meio de uma guia com molas para garantir que fique firmemente prensado contra o suporte enquanto a solda se funde, de tal maneira que a camada de solda entre o diamante e o suporte não fique muito espessa [75].

Dos 5 métodos de montagem mostrados, os da figura 4.2 (A) e (B) são inteiramente satisfatórios, enquanto no (C) é difícil usinar o escareado com o acabamento necessário. A cola em (D) usualmente falha após alguns ciclos criogênicos, ou se solta após um período maior devido a ação de solventes utilizados na limpeza dos diamantes. Soldar os diamantes apesar de ter um resultado altamente satisfatório, é caro, envolve tecnologia não disponível no Brasil (a única empresa que detem o "know how" é a D. Drukker & CIE, Países Baixos) e de execução demorada. Por estes motivos, foi projetado um sistema novo, adequado às condições nacionais, para a fixação dos extremos de diamante. O sucesso foi conseguido após várias tentativas conforme descrito a seguir.

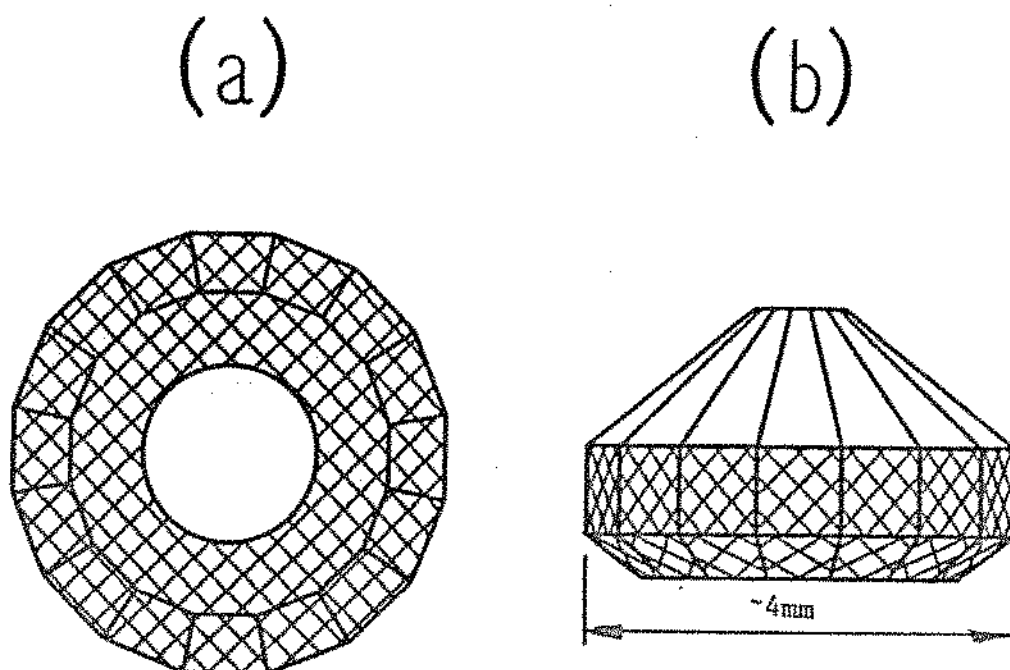


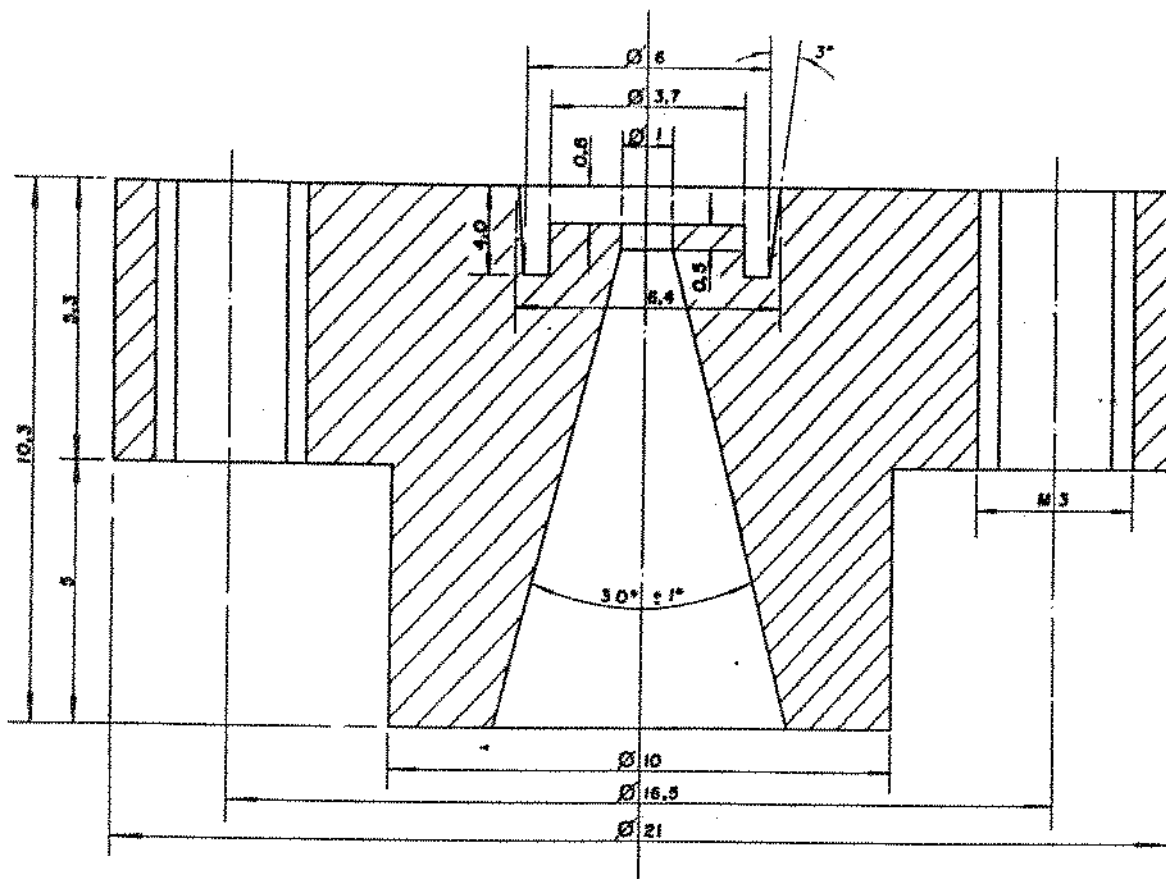
Figura 4.8: (a) diamante visto por baixo, parte hachuriada representa a parte metalizada, o centro não é metalizado para permitir acesso óptico, (b) vista lateral do diamante, a lateral é metalizada.

II.2. Novo sistema

Primeiramente foi feito um protótipo de suporte conforme figura 4.9. Foi utilizada uma bucha de latão (figura 4.10) para prensar o diamante. Foi utilizado nos testes um diamante cujas propriedades ópticas não permitem sua utilização como janela da cela de pressão para espalhamento de luz.

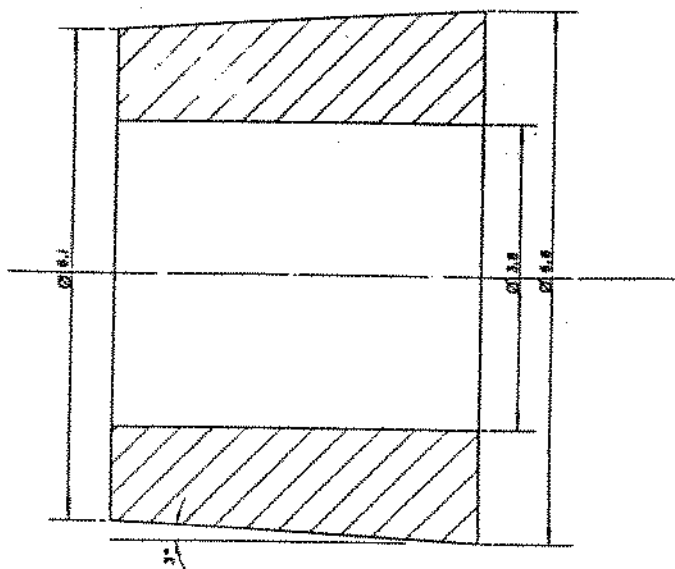
O latão não permite a desmontagem do sistema. No entanto, a princípio não se desmonta o sistema a não ser que o diamante se quebre. Foi constatado que o latão tem uma ductilidade muito baixa para o propósito almejado, além do que, para cada teste necessita-se de um novo suporte.

O material da bucha foi alterado para cobre, e posteriormente para cobre recozido por sua maior ductilidade. O primeiro protótipo desta bucha (figura 4.13) foi feito com uma interferência de 0,07 mm com o anel externo e o furo interno foi feito com uma broca com o mesmo diâmetro do diamante, os anéis externos podem ser vistos nas figuras 4.11 e 4.12. Esta interferência se mostrou insuficiente para prender o diamante, então ela foi aumentada para 0,11 mm e o êxito esperado foi alcançado.



PROTÓTIPO
 ESC.: —
 MAT.: SAE 52100
 QTE.: 1
 TOLERÂNCIA GERAL ± 0.05
 DUREZA: 60 RC

Figura 4.9: Primeiro protótipo do suporte de diamante.



PROTÓTIPO
 ESC.: 20:1
 MAT.: LATÃO
 QTE.: 2
 TOLERÂNCIA GERAL: ± 0.05

Figura 4.10: Bucha de latão, protótipo não aprovado.

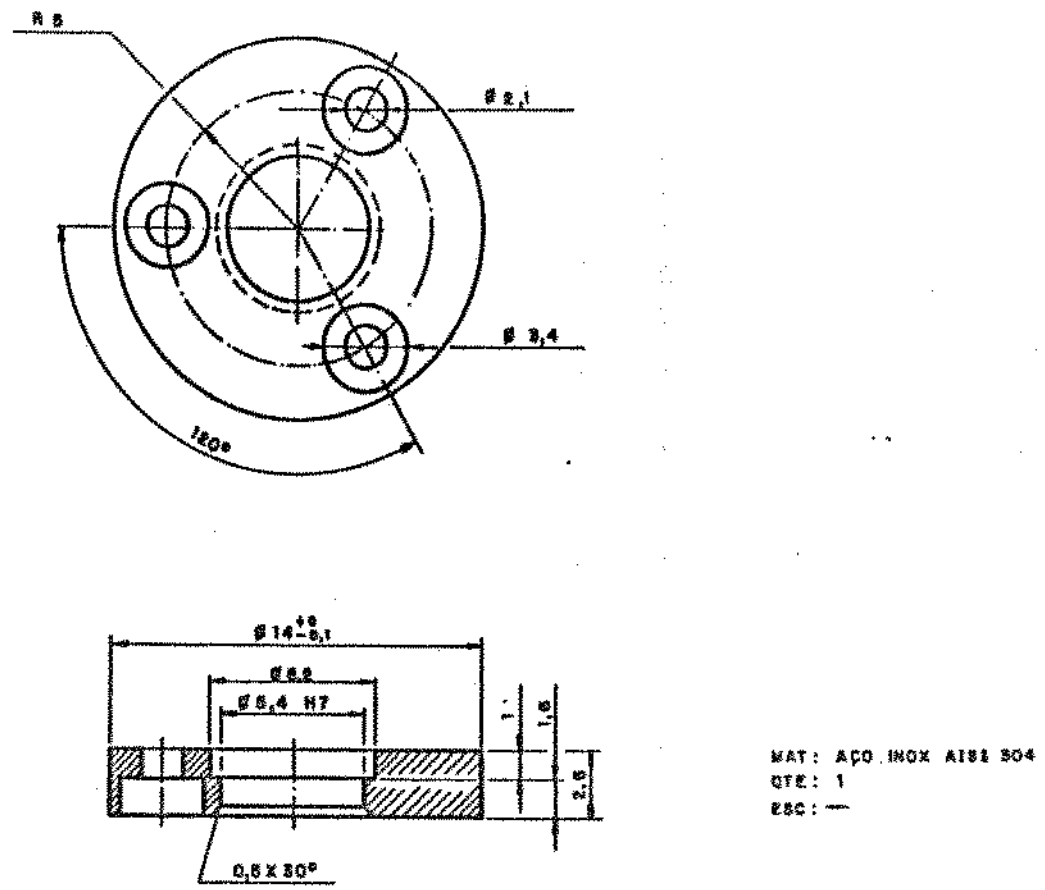


Figura 4.11: Anel externo do diamante para ser usada junto com a peça (12').

Aprovado o protótipo, as peças definitivas foram usinadas, uma das buchas tendo sido feita com interferência de 0,11 mm e a outra com 0,10 mm. As buchas foram prensadas em uma prensa hidráulica sob uma pressão de 2,5 MPa.

III. Escolha dos materiais

III.1. Superligas a base de níquel

As ligas à base de níquel empregam o cromo para obter resistência à corrosão e oxidação, através da formação de uma película protetora, de óxido de cromo. De forma geral, as ligas Ni-Cr são semelhantes aos aços austeníticos e têm mecanismos de endurecimento também semelhantes. A introdução de Ti e Al nas superligas à base de Ni, possibilita o endurecimento por precipitação de γ' , dando origem à classe mais importante dentre estas superligas. Nesta classe se incluem Waspalloy, Udimet 700, IN-100, INCONEL X 750, INCONEL 718. As ligas INCONEL X 750 e INCONEL 718 são particularmente resistentes a altas temperaturas e à corrosão. Ligas com resposta lenta ao envelhecimento, como o INCONEL 718, são particularmente adequadas à soldagem, permitindo, inclusive, eventuais reparos por solda na condição

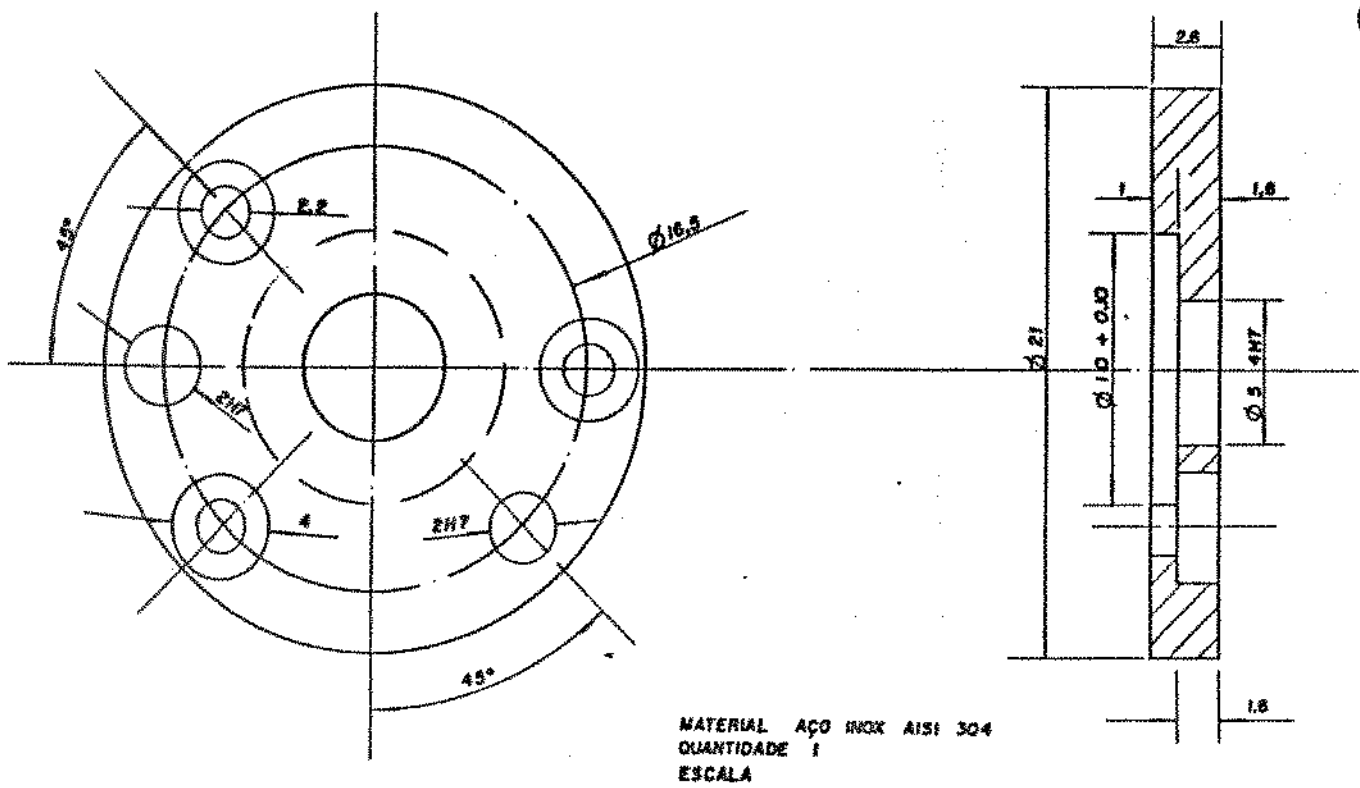


Figura 4.12: Suporte lateral do diamante.

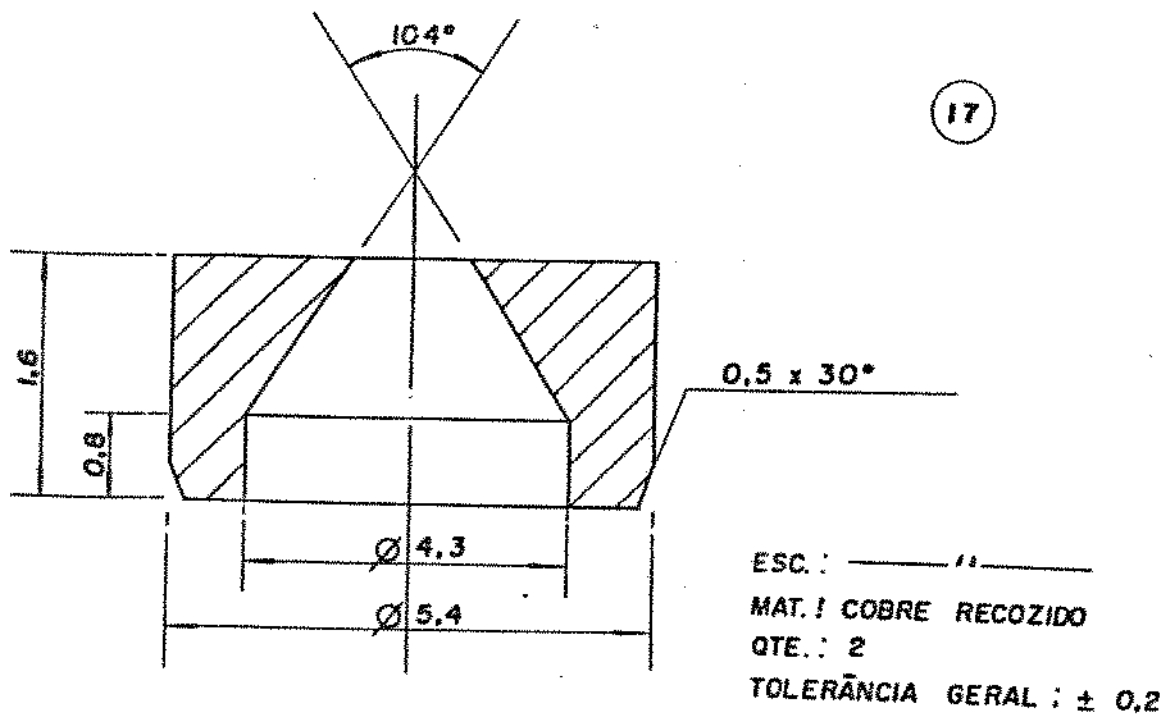


Figura 4.13: Bucha de cobre recozido, protótipo aprovado.

“envelhecida”. As propriedades finais são definidas pelo ciclo de solubilização + envelhecimento empregado, e se os melhores resultados forem desejados, será necessário elevado rigor no controle das temperaturas [77].

III.2. Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis caracterizam-se por uma resistência à corrosão superior à dos outros aços. Sua denominação não é totalmente correta, porque na realidade os próprios aços ditos inoxidáveis são passíveis de oxidação em determinadas circunstâncias. A expressão, contudo, é mantida por tradição. Quanto a composição química, os aços inoxidáveis caracterizam-se por um teor mínimo de cromo da ordem de 12 %. Costuma-se agrupar os aços inoxidáveis, segundo sua estrutura metalográfica, nas seguintes classes:

- aços inoxidáveis ferríticos;
- aços inoxidáveis martensíticos;
- aços inoxidáveis austeníticos.

Existem ainda os aços de estrutura mista.

Os aços normalmente usados em celas de pressão são o AISI 304 e 316, aços cromo-níquel inoxidáveis austeníticos amagnéticos. Quando deformados a frio, tornam-se parcialmente martensíticos e ligeiramente magnéticos. Têm a propriedade de manter boas características de tenacidade até temperaturas extremamente baixas, o que os tornam materiais adequados para aplicações criogênicas. Estes aços, como em geral todos os aços inoxidáveis austeníticos, caracterizam-se por um coeficiente de dilatação térmica linear cerca de 50 % superior ao dos aços para construção mecânica [78].

III.3. Ligas não-ferrosas

Ligas não-ferrosas usadas em celas de alta pressão incluem ligas alumínio-cobre, alumínio-zinco e berílio-cobre. Estas são endurecidas por técnicas de precipitação. O procedimento normal é fazer a liga e resfriá-la rapidamente mantendo-a dúctil. Ela é usinada e subseqüentemente é aquecida até uma certa temperatura e mantida a esta

temperatura durante um certo tempo no qual a precipitação de elementos de liga forma uma solução super-saturada [28].

III.4. Material sinterizado

É um produto da metalurgia do pó, designado também usualmente como carbetto de tungstênio sinterizado. Os seus constituintes fundamentais são intimamente misturados na forma de pós e submetidos a um processamento que compreende compressão, sinterização, retificação, etc., resultando um produto completamente consolidado.

Essencialmente, o metal duro é formado por dois constituintes:

- um carboneto extremamente duro e de alta resistência ao desgaste: trata-se do carboneto de tungstênio só ou associado com outros carbonetos, como de titânio, tântalo e nióbio, principalmente. Esses carbonetos são os constituintes que, no produto final, conferem dureza em temperatura ambiente e sua retenção a altas temperaturas e a resistência ao desgaste;
- um elemento aglomerante ou ligador: trata-se de um metal do grupo do ferro, usualmente cobalto (em concentração variando de 3 a 30 %), cuja função é aglomerar as partículas duras dos carbonetos, sendo, em conseqüência, o responsável pela tenacidade do material.

Existem inúmeras classes ou tipos de metal duro. Essa diversidade é possibilitada pela modificação dos teores de carbonetos presentes e, em conseqüência, do elemento aglomerante e pela modificação do tamanho de grão [79]. O carboneto de tungstênio é característico por sua alta resistência a compressão (acima de 5 GPa) a qual é de duas a três vezes sua resistência a tração. Seu módulo de Young é duas ou três vezes a do aço e portanto há somente uma pequena deformação elástica sob carga. A dureza é função da porcentagem de cobalto, por exemplo com 6 % de cobalto adquire uma dureza de 80 RC e com 16 % de cobalto a dureza cai para 68 RC. Uma vantagem especial é que a dureza cai somente 12 a 15 % para um aumento de temperatura até 1070 K onde a maioria dos aços se torna extremamente dúctil [28].

O uso principal é em pistões; suportes para diamantes e em elementos pressionadores (“anvils”) [28].

Nitreto de silício é usado em assento de diamante [80] e pode ser usado também no lugar do diamante. Nitreto de boro pode ser usado no lugar do diamante.

III.5. Aços de ultra-alta resistência

O limite de resistência a tração teórica do ferro calculado em base da estimativa das forças necessárias para vencer atrações interatômicas é da ordem de 1750 kgf/mm^2 ($\sim 17,2 \text{ GPa}$). Esse fato, aliado à necessidade crescente de ligas de ferro com resistência mecânica cada vez mais elevada, possibilitou o desenvolvimento dos chamados "aços de ultra-alta resistência", destinados, inicialmente, a componentes dos modernos aviões - nos quais aços com resistência a tração da ordem de 210 kgf/mm^2 ($\sim 2 \text{ GPa}$) se mostram satisfatórios - e, mais recentemente, para naves espaciais, mísseis, foguetes e aplicações semelhantes, em que a resistência a tração do aço pode atingir valores próximos de 300 kgf/mm^2 ($\sim 2,9 \text{ GPa}$). Os aços de ultra-alta resistência são atualmente considerados aqueles que possuem um limite de escoamento mínimo de 140 kgf/mm^2 ($\sim 1,4 \text{ GPa}$).

Ao se desenvolver tais tipos de aços, procurou-se garantir uma ductilidade conveniente, visto que, nos casos gerais, como se sabe, um aumento crescente de resistência mecânica implica em decréscimo da ductilidade.

Os aços de ultra-alta resistência podem ser agrupados nas três seguintes categorias, em função da sua resistência à tração:

- 154 a 168 kgf/mm^2 ($1,5$ a $1,6 \text{ GPa}$), corresponde a um grupo de baixo carbono - semelhante ao AISI 4330 - modificado com adições crescentes de vanádio e molibdênio;
- 168 a 182 kgf/mm^2 ($1,6$ a $1,7 \text{ GPa}$), correspondente a um grupo de alto silício ($1,0$ a $2,0 \%$) e com teores decrescentes de carbono e cromo; o efeito do silício é elevar a faixa de fragilidade de revenido acima de 698 K , de modo que na temperatura de revenido ótima de 588 K , se possa obter uma resistência de 165 kgf/mm^2 ($1,6 \text{ GPa}$), com ductilidade melhorada;
- 182 a 210 kgf/mm^2 ($1,7$ a $2,0 \text{ GPa}$), correspondente a aços-liga com $0,4 \%$ de carbono, como o tipo AISI 4340, temperados e revenidos entre 478 e 548 K ; esses

aços podem ainda ter sua resistência mecânica aumentada por aplicação de uma combinação das duas técnicas anteriores. Por exemplo, a adição de molibdênio, vanádio e silício permite o revenido na faixa de 533 a 588 K, resultando numa resistência à tração de 210 kgf/mm² (2,0 GPa), valor esse que representa a máxima resistência que se pode normalmente obter, por intermédio das técnicas convencionais de adição de elementos de liga e tratamentos térmicos.

Os aços de ultra-alta resistência também podem ser agrupados em três categorias, em função da quantidade de elemento de liga:

- **BAIXA LIGA** - custo moderado, alta endurecibilidade, conformáveis e soldáveis: limite de escoamento até 180 kgf/mm² (1,7 GPa) e limite de resistência a tração até cerca de 240 kgf/mm² (2,3 GPa), dependendo do tipo do tratamento térmico (têmpera em água ou óleo e temperatura de revenido), com tenacidade satisfatória. Aplicadas em caixas de motores de foguetes a propulsor sólido; tubos de canhões; parafusos; pinos e componentes estruturais de aviões; engrenagens; etc.;
- **MÉDIA LIGA** - temperáveis ao ar, resistência mantida até cerca de 973 K; revenido a temperaturas acima de 777 K, de modo a ocorrer substancial alívio de tensões; o tipo H-11 Modificado à temperatura mais baixa de revenido (783 K) é o que apresenta melhores propriedades de resistência mecânica: limite de escoamento de 174 kgf/mm² (1,7 GPa) e limite de resistência à tração de 215 kgf/mm² (2,1 GPa), com cerca de 6 % de alongamento. Aplicados em componentes gerais de aviões, como engrenagens do trem de aterrissagem; eixos; parafusos; pinos; molas; componentes estruturais de fuselagem e outros componentes estruturais de aviões.
- **ALTA LIGA** - boa tenacidade e soldabilidade. Limite de escoamento mínimo de 133 kgf/mm² (1,3 GPa) e limite de resistência à tração mínimo de 154 kgf/mm² (1,5 GPa) com alongamento em torno de 10 % para o tipo HP-9-4-30. Em geral são revenidos duplamente: duas horas à temperatura selecionada, dependendo da resistência desejada; resfriados ao ar e mais duas horas a uma temperatura entre 810 e 850 K. Utilizados em componentes estruturais de aviões; vasos de

pressão; eixos rotores de equipamentos de conformação; hastes de martelos de queda e componentes automotivos que exigem alta resistência mecânica [81].

III.6. Aços “maraging”

Aços “maraging” são aços endurecidos por uma reação que não envolve o carbono. Esses aços são endurecidos pela precipitação de compostos intermetálicos (durante um tratamento de envelhecimento a uma temperatura da ordem de 756 K) em uma matriz martensítica de baixo carbono. O nome “MARAGING” deriva de “MARTENSITE + AGE + HARDENING”. Esses aços são projetados para atingir limites de escoamento na faixa de 1 a 2,5 GPa. Os aços “maraging” possuem altos teores de níquel, cobalto e molibdênio e baixo teor de carbono. A martensita dessas ligas, onde praticamente o carbono está ausente (máximo de 0,03 %) é relativamente mole e dúctil, podendo ser reaquelada sem queda da dureza. Peças de formas complicadas podem ser usinadas na condição de baixa dureza, ou seja, temperadas e a seguir endurecidas com um mínimo de empenamento. A soldabilidade é excelente e a tenacidade é superior à dos aços de ultra-alta resistência e baixo teor em liga. Esses aços apresentam a linha de início de formação de martensita a temperatura da ordem de 470 a 570 K e possuem uma estrutura totalmente martensítica à temperatura ambiente. O endurecimento por precipitação desses aços é realizado pelo tratamento, durante várias horas, a temperaturas em torno de 750 K [81]. Entre os compostos intermetálicos que se formam, o Fe_2Mo é o mais importante. Se a liga apresentar titânio, forma-se outro composto intermetálico - Ni_3Ti . O cobalto não forma composto intermetálico, mas aparentemente facilita a formação de outro composto - Ni_3Mo - porque diminui a solubilidade do molibdênio na matriz martensítica. O molibdênio também minimiza a precipitação localizada nos contornos de grão.

As características principais de tais aços são:

- resistência mecânica elevada com tenacidade à fratura notável;
- em vista do baixíssimo teor de carbono, têm excelente soldabilidade;
- conformabilidade;

Tabela 4.1: Composição da liga PH 13-9 Mo.

%	elemento
0,04	C
0,05	Mn
0,10	Si
13,0	Cr
7,85	Ni
2,20	Mo
0,95	Al

- usinabilidade;
- estabilidade dimensional, a variação dimensional que acompanha o endurecimento, isto é, a precipitação, é mínima o que facilita a fabricação de peças complexas (de alta resistência) endurecidas somente após a usinagem.

Além disso, podem ser nitretadas, o que permite um aumento da resistência ao desgaste.

Devido a presença dos elementos de liga em altos teores, elementos esses relativamente escassos e de custo elevado, o que se reflete no custo dos aços “maraging”, tem-se desenvolvido aços alternativos [77, 81]. Um desses aços alternativos, designado como PH 13-9 Mo, apresenta uma composição conforme a tabela 4.1:

III.7. Opção

Pelo exposto ve-se que há uma grande variedade de materiais comumente utilizados na construção de aparelhos para gerar altas pressões.

A escolha deve ser feita em função do tipo de máquina (máquinas grandes multi-extremos, máquinas pequenas com janelas ópticas de diamante ou safira), da faixa de temperatura e pressão nas quais se pretende trabalhar, e do tipo de experimento a ser realizado: difração de raios-x, espectroscopia, medidas elétricas, suscetibilidade

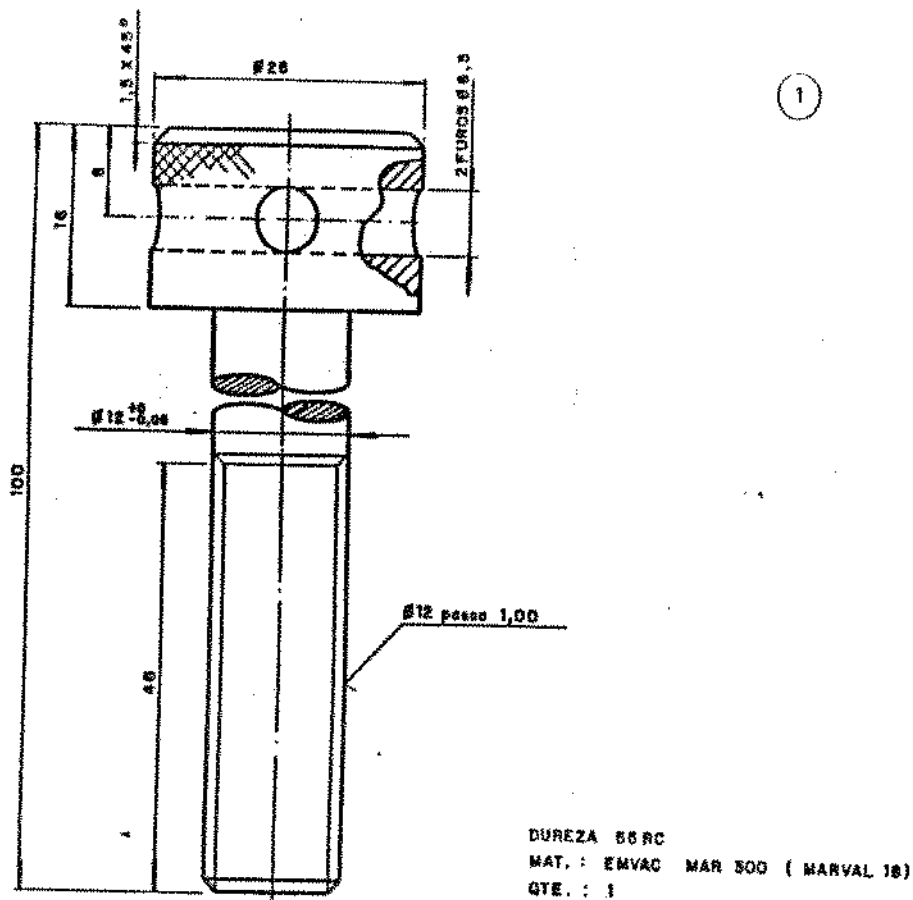


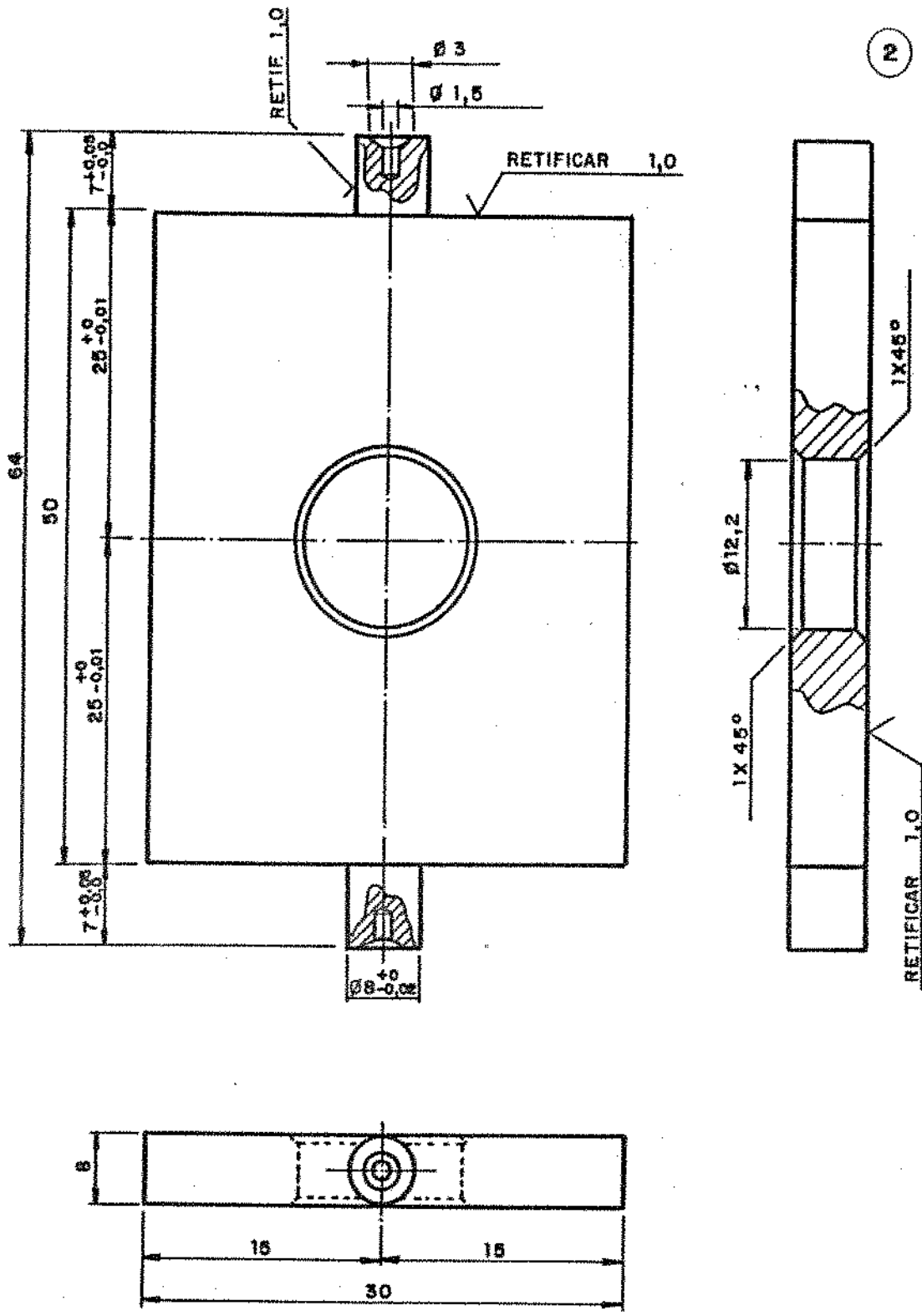
Figura 4.14: Parafuso, o número (1) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.

magnética, ressonância magnética, ressonância de micro-ondas, decaimento radioativo em função da pressão, etc.

A cela de pressão a extremos de diamante já existente em nosso laboratório foi feita com os seguintes aços:

- Marval 18 (aço "maraging") aço comercializado pela AUBERT & DUVAL França - peças (1), (2), (3), (5), (6), (8), (13) e (14') que podem ser vistas na figura 2.3;
- RAD aço com 1,5 % de cromo comercializado pela AUBERT & DUVAL França - nas peças (9), (10) e (12') na figura 2.3;
- "Acier Stub" nas peças (4) e (7) (pinos) (figura 2.3).
- Bronze fosforoso era usado na peça (11) na figura 2.3, esta peça foi substituída pelas peças (15) e (16).

A cela de pressão aqui projetada será usada em espectroscopia à temperatura ambiente. Para sua fabricação foi feita opção de se usar o aço "maraging" EMVAC MAR



DUREZA 55 RC
 MAT : EMVAC MAR 300 (MARVAL 16)
 QTE : 1
 ESC : —

Figura 4.15: Prato das molas, o número (2) se refere ao desenho de conjunto da figura 2.3.

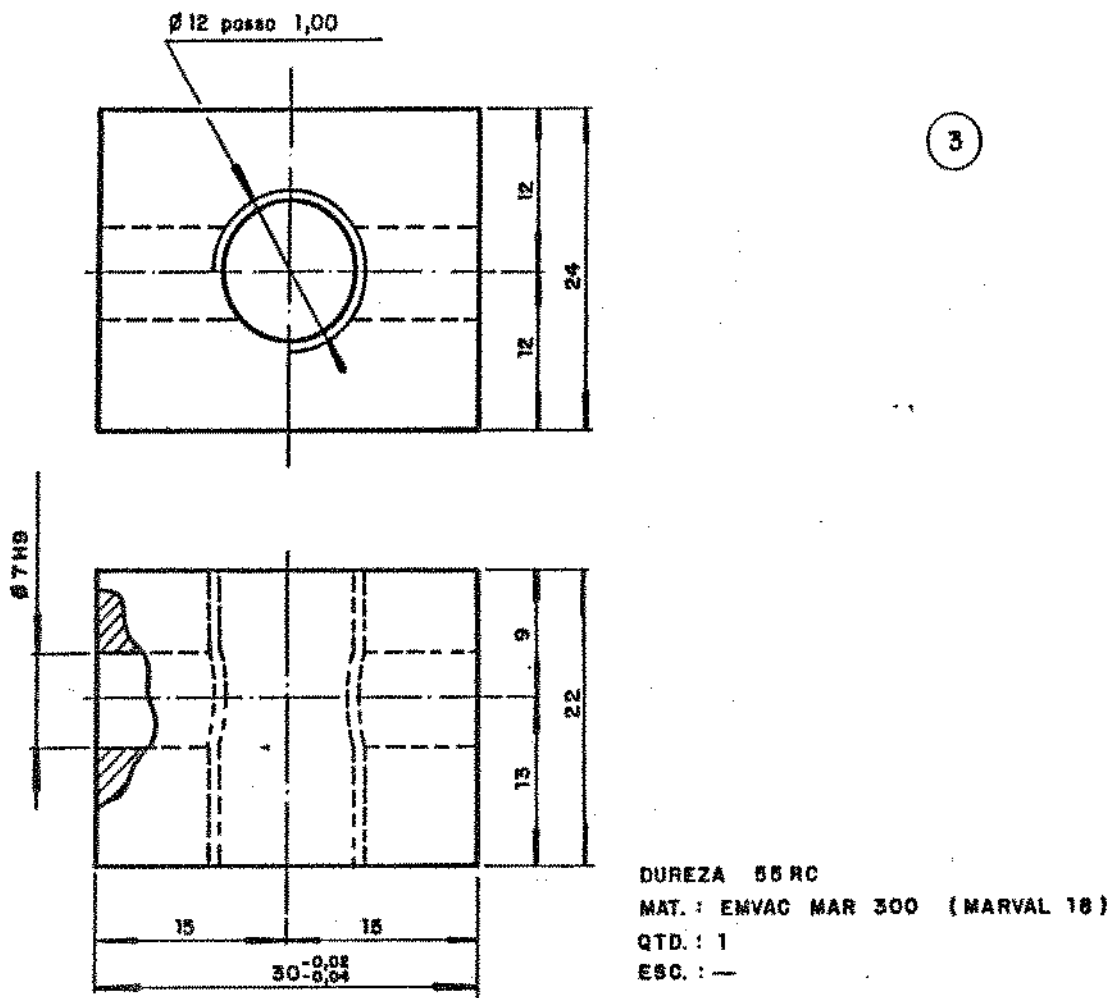


Figura 4.16: Guia do parafuso, o número (3) se refere ao desenho de conjunto da figura 2.3.

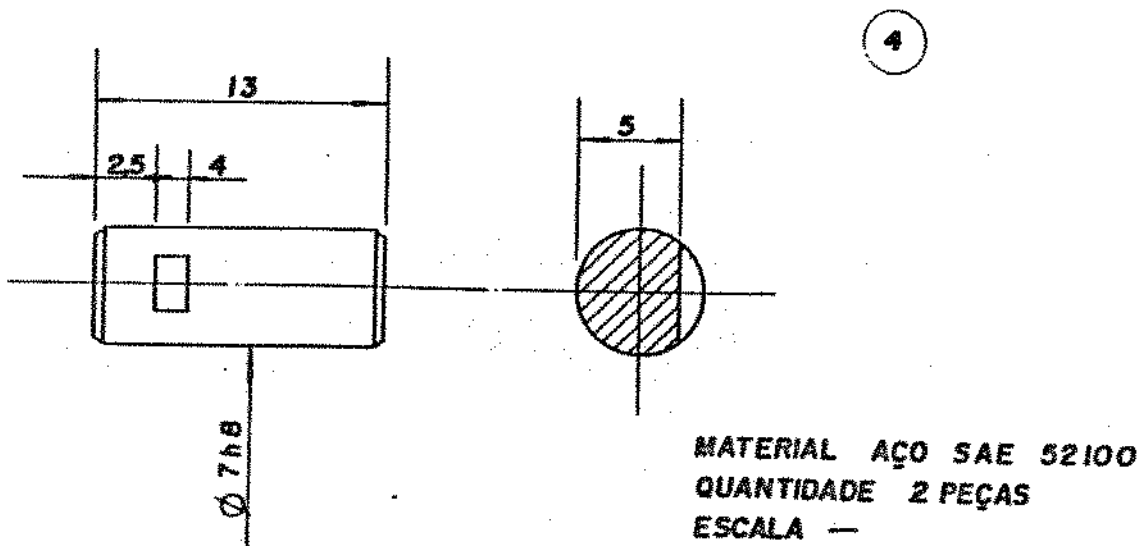
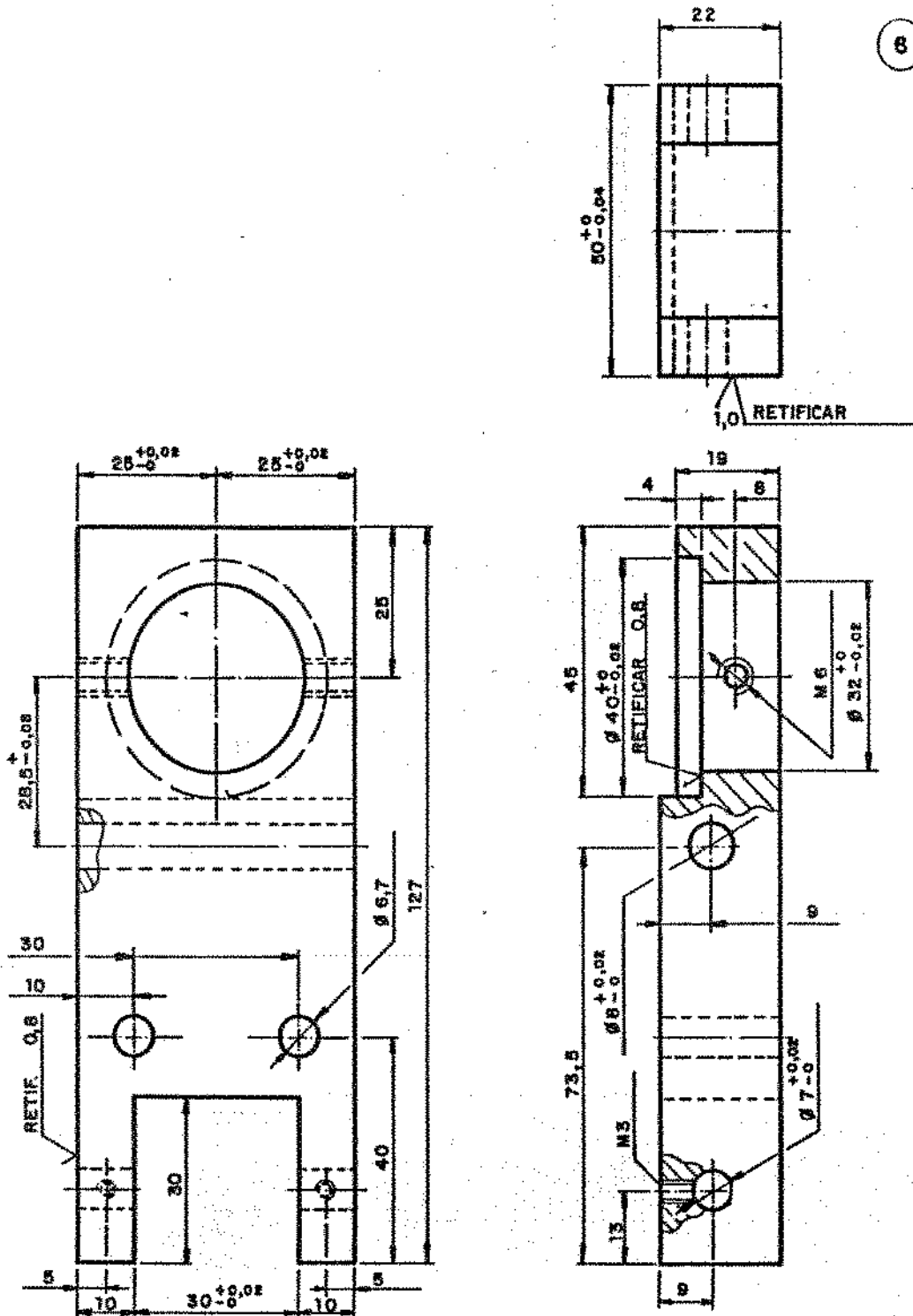


Figura 4.17: Pino, o número (4) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.



DUREZA : 65 RC
 MAT.:EMVAC MAR 300 (MARVAL 18)
 TOLERANCIA GERAL $\pm 0,05$
 QTD.: 1
 ESC. : -

Figura 4.19: Corpo da cela, o número (6) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.

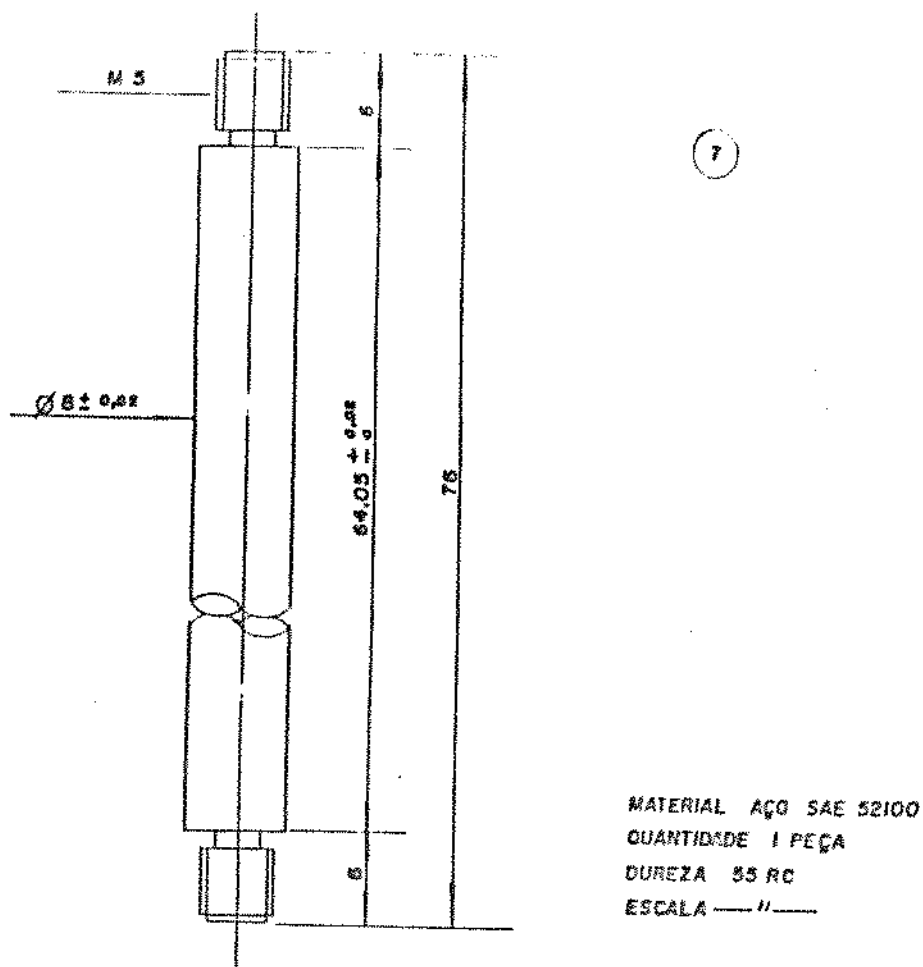
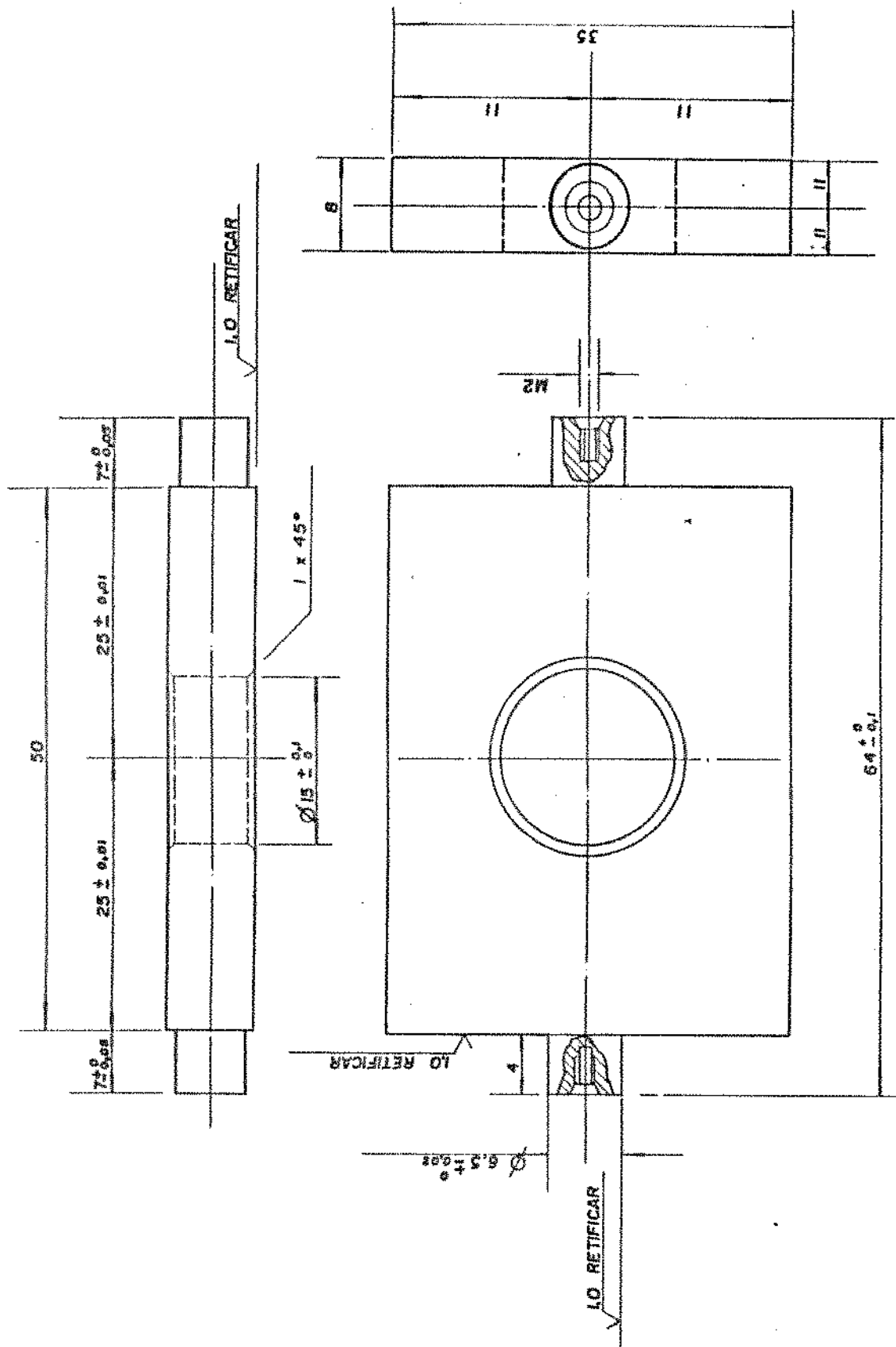


Figura 4.20: Parafuso prisioneiro, o número (7) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.

300 fabricado pela Eletrometal S.A. Metais Especiais em substituição ao marval 18. O EMVAC MAR 300 foi escolhido por ser o aço com a composição mais parecida com a do marval 18 dentre os comercializados pela Eletrometal (ver tabela 4.2). O aço MARVAL 18 apresenta um alongamento de 6 % e uma resistência a tração de 1716 MPa enquanto o EMVAC MAR 300 apresenta 8 % e 1815 MPa respectivamente. A escolha pelo EMVAC MAR 300 também foi motivada por se tratar de um aço "maraging" como o marval 18; estes aços mantem suas propriedades mesmo à temperaturas criogênicas. Como o Laboratório de Altas Pressões tenciona construir uma cela de pressão a extremos de diamante para trabalhos a temperaturas criogênicas, concluiu-se que seria interessante escolher um aço que permitisse esse trabalho a baixas temperaturas como forma de familiarizar os técnicos envolvidos na usinagem das peças.

Foi comprado material suficiente para realizar o presente projeto e a futura fabricação da cela de altas pressões com extremos de diamante para trabalhos à temperaturas criogênicas. Apesar deste aço ser caríssimo, como este tipo de equipamento pesa aproximadamente 2 kg, o custo total não sai tão alto e justifica-se o investimento,

8



TOLERÂNCIA GERAL $\pm 0,05$
MATERIAL ENMAC MAR 300 (MARVAL 18)
QUANTIDADE 1 PEÇA
ESCALA —
DUREZA 55 RC

Figura 4.21: Prato, o número (8) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.

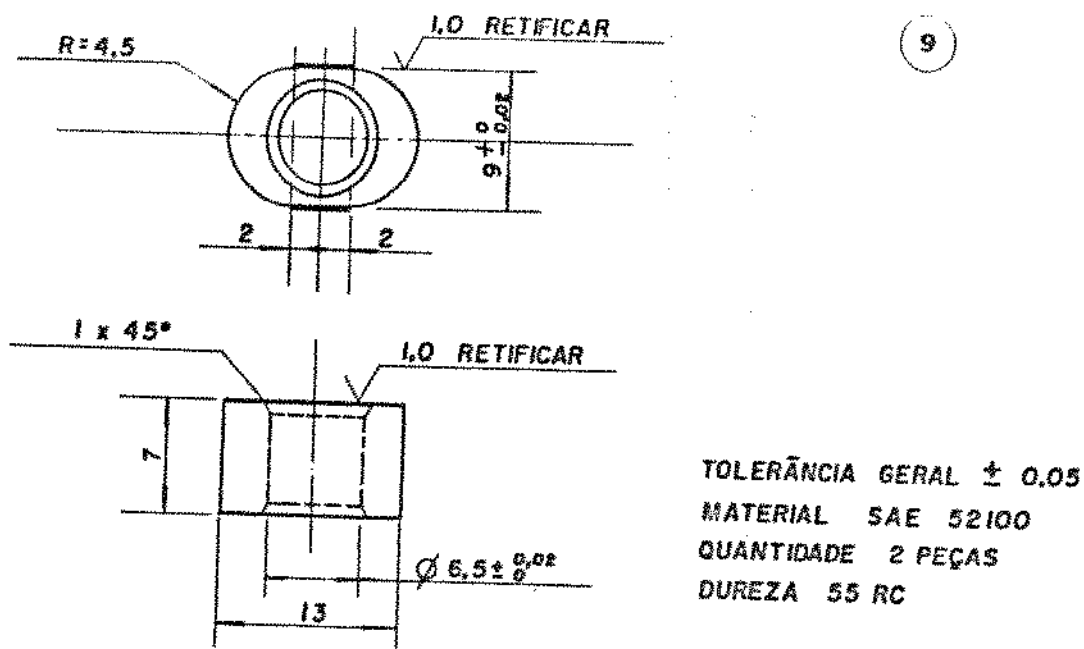


Figura 4.22: Bucha guia do prato (8), o número (9) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.

Tabela 4.2: Comparação entre a composição dos aços "maraging" MARVAL 18 e EMVAC MAR 300, onde * foi obtida através de análise química e ** consta de catálogo do fabricante.

% em peso	MARVAL 18	* EMVAC MAR 300	** EMVAC MAR 300
C	0,02	0,005	< 0,03
Ni	18	17,7	18
Co	8,0	9,6	9,0
Mo	5,0	4,8	4,85
Ti	0,5	0,7	
Si		0,02	
Mn		0,02	
Al		0,1	

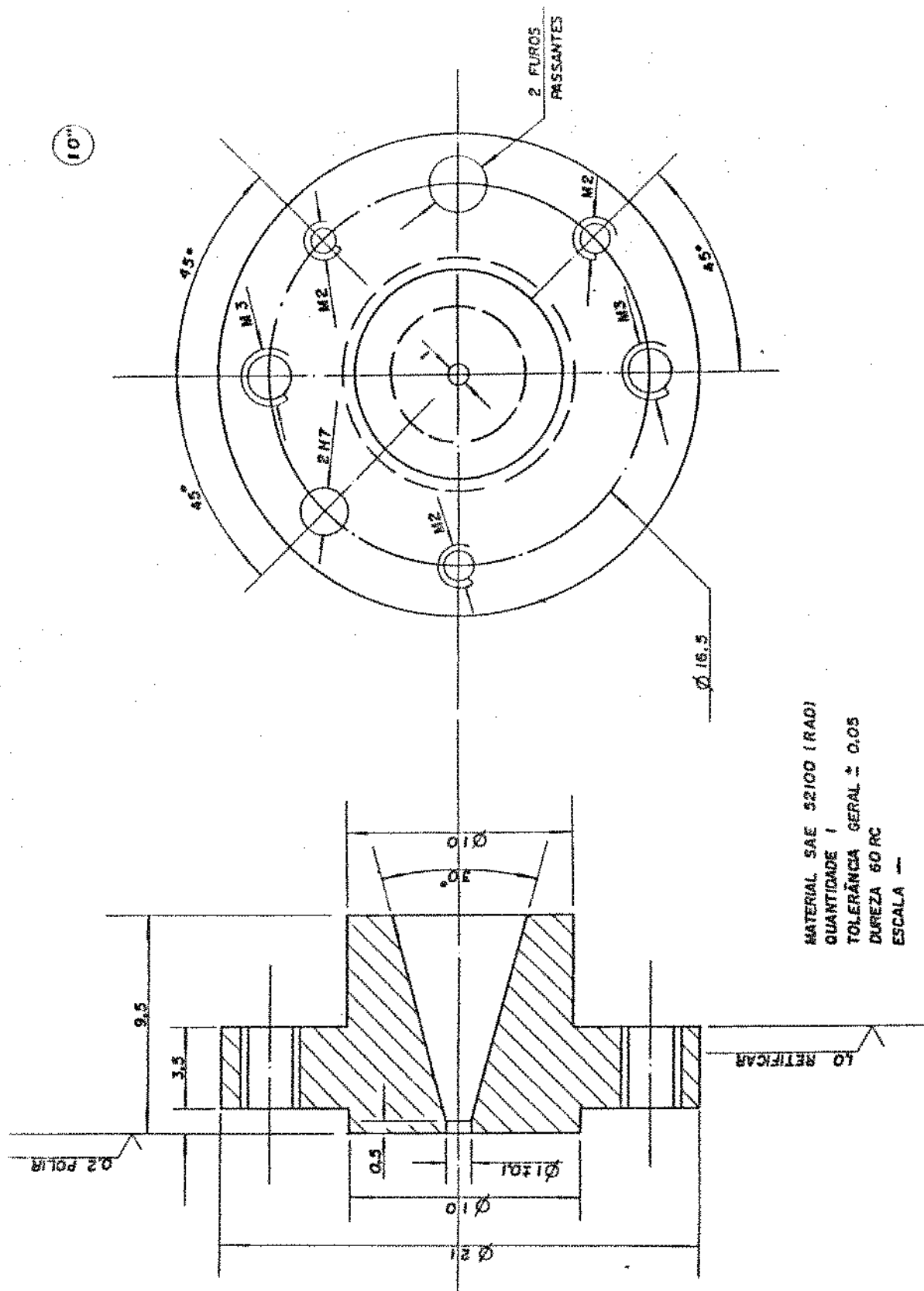


Figura 4.23: Suporte do diamante, o número (10'') se refere ao esquema geral da montagem conforme figura 2.3.

12'

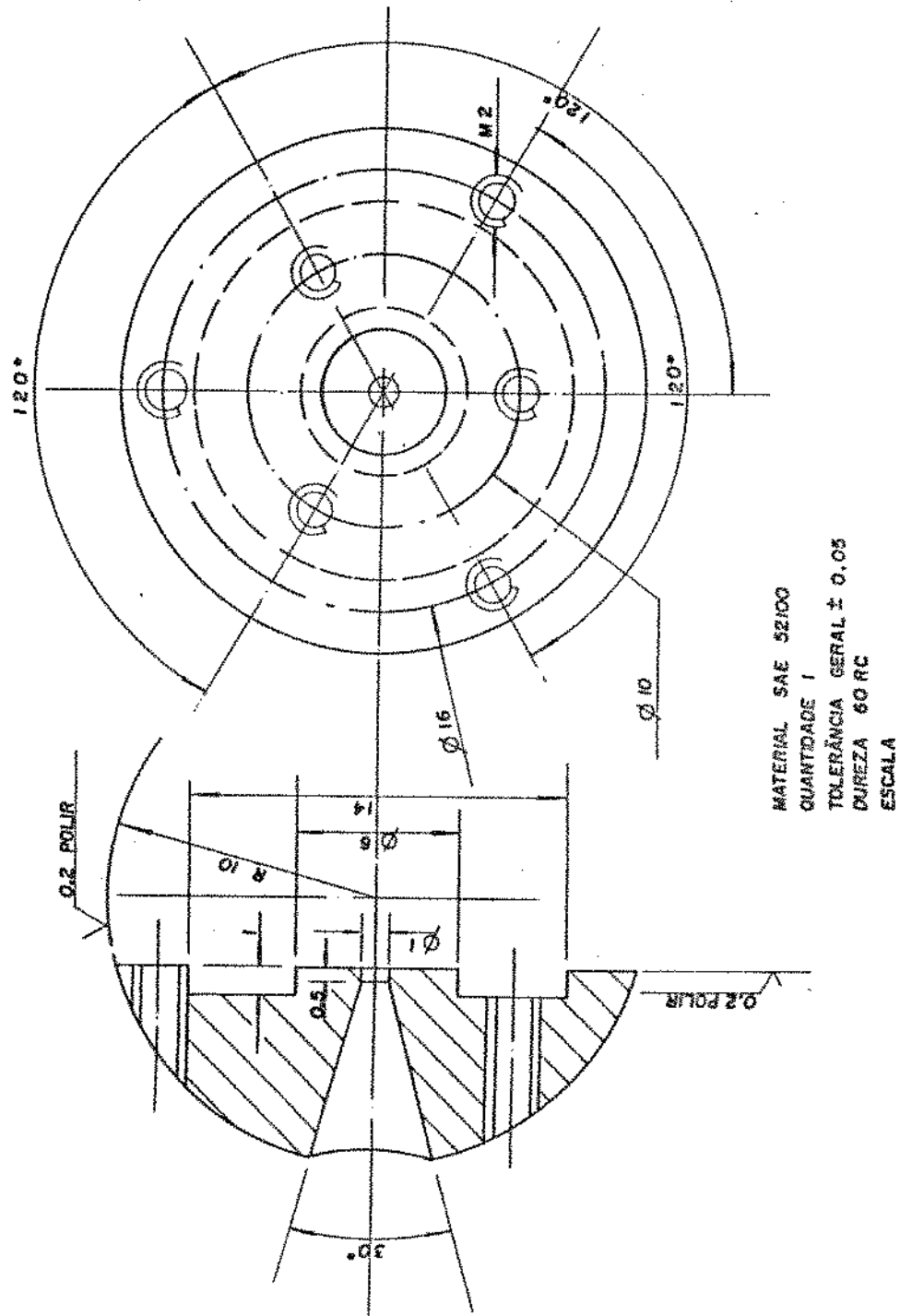
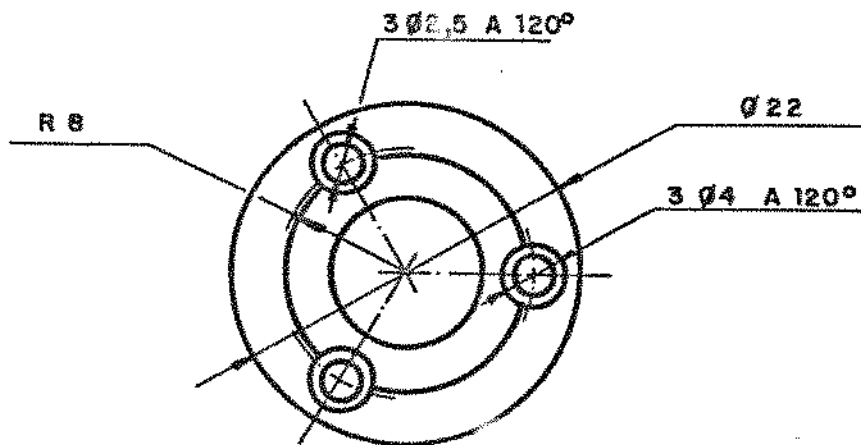
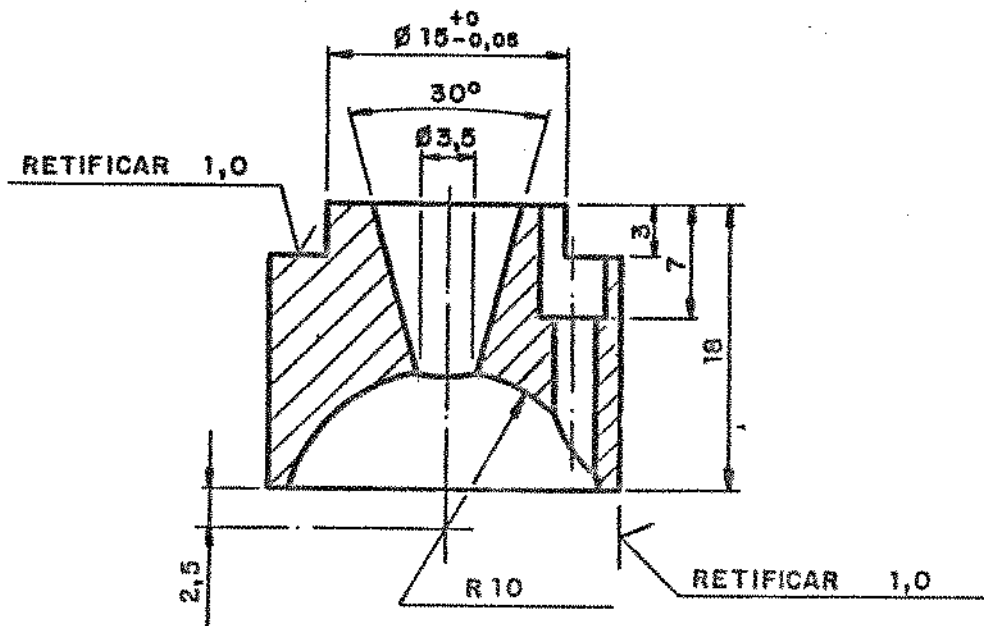


Figura 4.24: Suporte semi-esférico do diamante, o número (12') se refere ao esquema geral da montagem conforme figura 2.3.

13



DUREZA : 55 RC
MAT. : EMVAC MAR 300
QTE : 1
ESC. : —

Figura 4.25: Pistão, o número (13) se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.

(14')

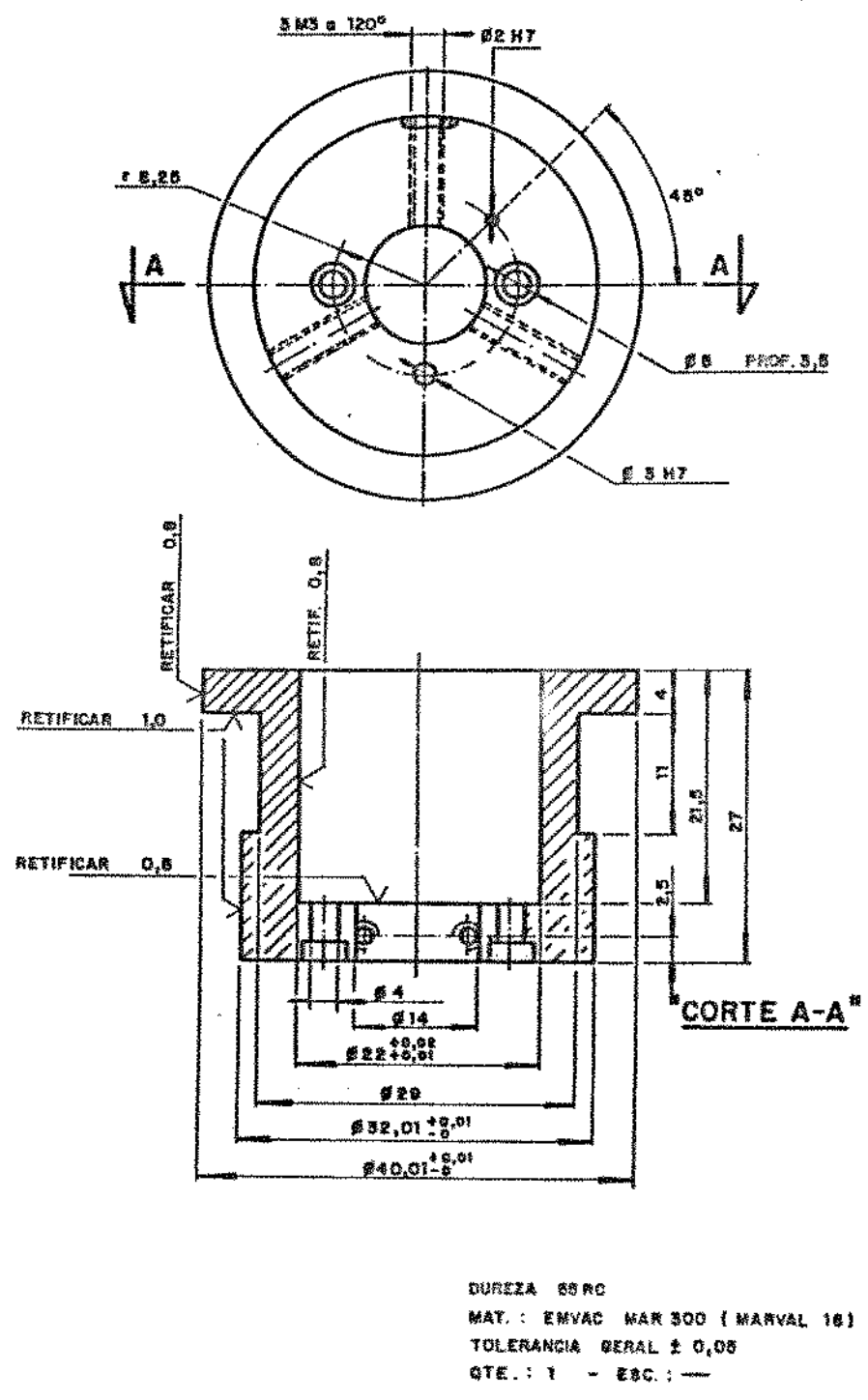


Figura 4.26: Bucha, o número (14') se refere ao desenho de conjunto conforme figura 2.3.

inclusive se levarmos em consideração que a Eletrometal tirou este material de sua linha normal de fabricação, fabricando-o somente sob encomenda de no mínimo 500 toneladas.

Para substituir o aço RAD e o aço "Acier Stub" foi feita opção pelo aço SAE 52100 que tem composição (1 % de C e 1,5 % de Cr) e propriedades semelhantes ao do RAD e as mesmas aplicações. O aço SAE 52100 é um aço para têmpera profunda utilizado em geral para fabricação de rolamentos. Para garantir controle das inclusões não-metálicas, com vistas à boa resistência à fadiga e homogeneidade das propriedades mecânicas, este aço é refundido por ESR (refusão sob escória eletrocondutora) ou VAR (refusão a arco sob vácuo) [77]. Além da grande resistência a fadiga o aço SAE 52100 atinge uma dureza de 58-65 RC após têmpera e revenido contra 53-58 RC do EMVAC MAR 300 após tratamento de envelhecimento, e portanto sofre deformação elástica desprezível sob carga. Estas características determinaram a escolha do material para a fabricação dos suportes dos extremos pressionadores e de alguns pinos.

IV. Considerações sobre o projeto

Como já foi dito anteriormente, a máquina francesa existente no IFGW era a única no Brasil capaz de gerar altas pressões (20 GPa) para estudo de espectroscopia óptica. Quando este trabalho se iniciou os objetivos principais eram: a) aumentar o volume da câmara de amostra, possibilitando a utilização de amostras maiores, e conseqüentemente uma detecção mais eficaz do espalhamento de luz cuja eficácia é proporcional ao volume; b) melhorar o sistema de fixação dos diamantes para permitir a reprodução, inovações e aquisição de conhecimento para a construção de uma cela criogênica no futuro; c) nacionalizar esta cela.

O desenho de conjunto da máquina que serviu de modelo para nosso trabalho pode ser visto na figura 2.3. Esta figura servirá como desenho de conjunto, para o detalhamento das peças fabricadas por nós. Os desenhos das peças podem ser vistos nas figuras de 4.14 a 4.31. Nestes desenhos a especificação do material se refere ao escolhido por nós. Entre parênteses consta o material originalmente utilizado na máquina francesa a título de comparação.

IV.1. Suporte dos diamantes

Os dois suportes de diamantes, peças (10") e (12') da figura 2.3 merecem uma atenção especial.

O assento do diamante consiste basicamente de uma superfície chata com um furo para acesso óptico. Entretanto, o material do qual é feito o suporte é, depois dos diamantes, o fator mais importante na limitação da pressão máxima de trabalho. Se a tensão sobre o suporte excede aquela necessária para sua deformação plástica, (σ_c) então o alinhamento dos diamantes pode ser perdido, o que resultará na quebra destes. A tensão, σ , é $F_{max}/(\text{área da base do diamante (suportada)})$. No presente projeto, os diamantes têm um diâmetro de 4,25 mm, as bases terão um diâmetro de 3,4 mm ($4,25 - 2 \times 0,425$) e o furo de acesso óptico tem 1 mm de diâmetro, sob uma força de 10 kN a tensão será 1,2 GPa. Isto pede um material de alta resistência assim como liga Cu-Be ($\sigma_c \sim 1,2$ GPa); aço temperado ($\sigma_c \geq 1,5$ GPa); W-C ($\sigma_c \geq 3$ GPa); inserto de safira; etc..

O furo para o acesso óptico não deve ter um diâmetro maior que $D/3$ [73], figura 4.1, ($3,4/3 = 1,1$ mm) a menos que uma abertura óptica excepcionalmente larga seja necessária. Considerando o índice de refração do diamante ($n = 2,4$ na frequência óptica), o furo de acesso deve ser usinado com um ângulo de $\sim 55^\circ$ para dar a máxima abertura numérica de 0,46 (equivalente a $f/1,1$). No entanto, este ângulo enfraquece o suporte, e um cone com ângulo de 20° é freqüentemente usado ($AN \sim 0,117$, $f/2,8$). Neste projeto foi usado um ângulo de 30° , pois, como não se pretende trabalhar a pressões superiores a $P_{lim} = 8,4$ GPa, consegue-se um melhor rendimento óptico sem comprometimento da parte mecânica. Note-se que com aqueles ângulos reduzidos de cone, o furo poderia ser feito com diâmetro menor que $D/3$ sem afetar o acesso óptico à amostra. Entretanto, o furo deve ser sempre maior que o topo do diamante para permitir sua visão para fins de alinhamento. Estes furos cônicos são usinados por eletroerosão, o que encarece a fabricação destas peças.

Para se evitar concentração de tensões nos diamantes, a superfície de montagem deve ser retificada e então polida até perto da qualidade óptica. Se houver alguma dúvida quanto a qualidade da superfície, ou se um material muito duro (i. é., WC ou safira) é usado, uma boa solução é depositar uma fina camada ($\sim 20 \mu\text{m}$) de Al

evaporado ou outro material macio; isto funciona precisamente do mesmo modo que a gaxeta metálica, e homogeneiza a distribuição de pressão sob o diamante. Uma fina camada de cola sob ele, também funciona do mesmo modo [73].

O suporte (12') (figura 4.24), deve ter sua base esférica polida junto com o assento esférico da peça (13) (figura 4.25) para permitir um movimento relativo angular preciso, uniforme e suave.

IV.2. Pistão e bucha

O pistão (13), além de servir de sede para o suporte do diamante (12'), tem que possibilitar um movimento suave em relação a peça (14') (figura 4.26). Se houver folga que possibilite jogo entre as peças (13) e (14') (figuras 4.25 e 4.26) os diamantes poderão se quebrar; por outro lado, se o pistão entrar muito justo, isto dificultará a montagem. A montagem do sistema após a colocação da mistura metanol e etanol na câmara de amostra deve ser feita rapidamente, antes que a mistura se evapore. Por estes motivos, as superfícies interna da bucha (14') e externa do pistão (13) devem ser retificadas com grande precisão dimensional, de forma (cilindricidade), de posição (perpendicularismo) e com o melhor acabamento possível.

Há de se destacar que normalmente não se usa nenhum tipo de lubrificante em qualquer parte da cela de alta pressão quando se trabalha a temperatura ambiente e muito menos a baixas ou altas temperaturas.

IV.3. Gaxeta

Gaxetas de metal foram usadas pela primeira vez numa cela a extremos de diamante por Valkenburg (1965) [39] e seu uso é um dos principais fatores que têm permitido que medidas quantitativas sejam tomadas. De muitos modos, a gaxeta é a parte mais interessante da cela a extremos de diamante. Ela é preparada uma para cada experimento, e o pesquisador pode modificá-la de acordo com as circunstâncias de momento. Também, ela é a parte menos conhecida da cela, e talvez a que tenha o maior potencial para desenvolvimentos futuros. É surpreendente que a gaxeta de metal, com um limite de escoamento da ordem de 1 a 2 GPa, seja capaz de suportar pressões na câmara de amostra de dez, cem ou mais vezes este valor. A

resposta a este aparente paradoxo foi encontrado por Schroeder and Webster (1949) [115], que estavam interessados na força muito alta necessária para prensar moedas - muito maior que a esperada a partir da área da moeda e o limite de escoamento do metal. Eles mostraram, o que é talvez intuitivamente óbvio: que é muito difícil espremer, mesmo um material dúctil, por uma fenda estreita. Sob alta pressão, a fricção entre a gaxeta e a janela óptica é suficiente para que a gaxeta fique estacionária na superfície da janela óptica, e é espremida para fora por uma deformação plástica de cisalhamento. A diferença de pressão ao longo de um elemento, necessária para alcançar o limite de escoamento, é inversamente proporcional a largura da fenda, e assim a pressão hidrostática aumenta linearmente, ver figura 4.27, a partir da borda:

$$\frac{\delta P}{\delta z} = \frac{2k}{\sqrt{3} t} \quad (4.3)$$

onde k é a tensão para deformação sob tensão uniaxial e t é a espessura da gaxeta. Análises mostram naturalmente que quanto mais alta for a pressão na qual se pretende trabalhar, mais fina deverá ser a gaxeta. Desde que o raio do topo, r , diminui conforme a seguinte relação:

$$r \propto \frac{1}{\sqrt{P}} \quad (4.4)$$

Substituindo a equação 4.1 nesta, resulta a proporcionalidade entre a espessura e a pressão: $t \propto P^{-3/2}$.

Para uma gaxeta espessa, o metal extruda para fora a partir do furo no centro da gaxeta em direção a borda do topo do diamante. Neste caso, o furo aumenta proporcionalmente a pressão. Quando a gaxeta é fina, o metal extruda para dentro e o furo, que é a câmara da amostra, diminui de diâmetro conforme a pressão aumenta. Neste último caso a gaxeta está num regime essencialmente estável, enquanto que com gaxetas mais espessas o regime é instável. A operação em regime instável deve ser evitada. O regime é instável porque qualquer assimetria, como um furo fora de centro, ou desalinhamento dos diamantes, resulta no aumento do furo em somente uma direção, aumentando a assimetria. A largura da gaxeta que suporta a pressão pode assim tornar-se rapidamente inadequada, resultando na falha e possivelmente na quebra do diamante. Felizmente, o anel extrudado ao redor do topo do diamante

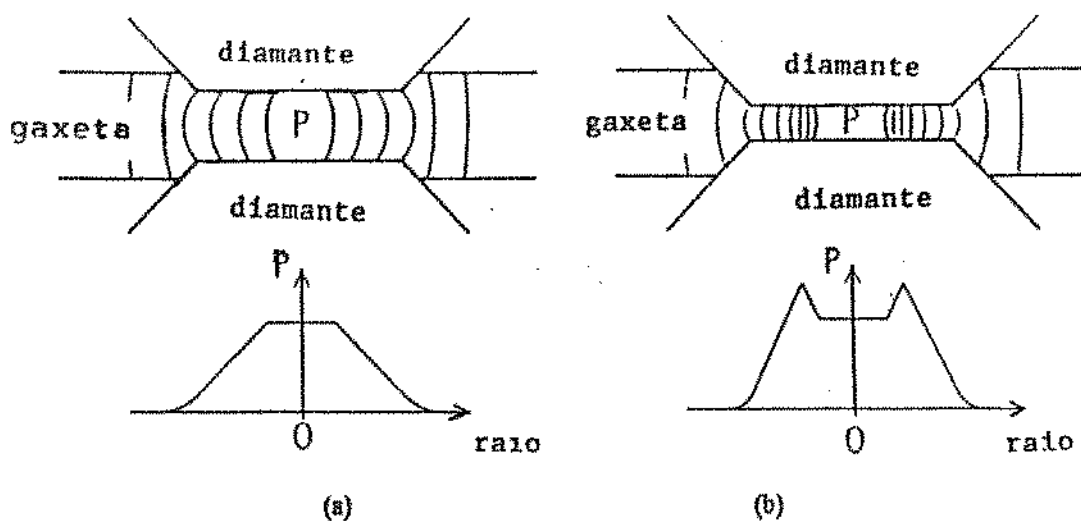


Figura 4.27: Gráfico da pressão em função do raio no topo do diamante: a) o furo se alarga com o aumento da pressão - regime instável; b) o furo diminui de diâmetro com o aumento da pressão - regime estável.

aumenta a estabilidade da gaxeta. Assim, dados o diâmetro do topo do diamante e o material da gaxeta, a espessura da gaxeta é um parâmetro crítico na determinação da máxima pressão que será alcançada. Por exemplo, uma gaxeta de aço inox meio duro de espessura de $100 \mu\text{m}$, usado em um diamante com $600 \mu\text{m}$ de diâmetro de topo, e com um furo na gaxeta de $200 \mu\text{m}$, pode ser usada até $\sim 10 \text{ GPa}$, enquanto uma gaxeta com $40 \mu\text{m}$ de espessura pode alcançar 20 GPa . É portanto necessário muito cuidado na seleção dos materiais e dimensões das gaxetas para um experimento particular. Concluindo, a gaxeta deve ser sempre fina o suficiente para que o furo contraia conforme a pressão aumente. Se o furo expandir em altas pressões, a experiência deve ser encerrada e uma gaxeta mais fina usada na próxima experiência. As dimensões externas da gaxeta não são críticas. Deve-se notar entretanto que a gaxeta não deve ser menor que 5 vezes o diâmetro do topo do diamante, caso contrário, uma distorção excessiva irá ocorrer, e é possível que uma trinca se propague para dentro conduzindo a uma fratura da gaxeta [71, 74].

Preparação da gaxeta

Há duas maneiras de se preparar a gaxeta. Uma delas é simplesmente pegar uma chapa de aço na espessura requerida e usá-la diretamente (gaxeta simples). A outra

maneira se vale de um estoque menor de chapas e de espessura maior, tipicamente entre 0,3 e 0,5 mm, e a espessura necessária é obtida por pré-prensagem entre os diamantes. É recomendado com grande ênfase o método da pré-prensagem, pelas seguintes razões:

- muitas espessuras diferentes de gaxeta são rotineiramente requeridas, dependendo da faixa de pressão pretendida, da amostra, etc.;
- nem sempre é possível adquirir uma chapa com a espessura desejada, enquanto a pré-prensagem permite obter qualquer espessura a partir do mesmo estoque de chapas com uma determinada espessura;
- a pré-prensagem provoca a formação de um espesso cinto de metal que suporta o material entre os topos e também os flancos dos diamantes;
- facilita a operação delicada de centralização do furo da gaxeta;
- finalmente, a pré-prensagem permite a seleção automática da espessura correta, através da aplicação da mesma carga na prensagem que será utilizada depois ao longo da experiência.

Se as gaxetas são pré-prensadas, é útil que haja guia para elas.

Materiais possíveis incluem o aço inox, ou, para pressões mais altas ou gaxetas mais espessas, metais mais duros como Cu-Be, INCONEL ou aço ferramenta são freqüentemente usados. A gaxeta é preparada cortando-se primeiramente a chapa nas dimensões desejadas. Para a pré-prensagem a cela é montada e forças progressivamente maiores são aplicadas, retornando-se à carga zero repetidamente para alívio de tensões. Alguns pesquisadores costumam furar a gaxeta após a primeira pré-prensagem, e cada vez que o furo fecha durante as sucessivas prensagens ela é refurada. Isto reduz a força necessária para a pré-prensagem e a tensão nos diamantes [71, 74].

Em resumo:

- dada uma certa pressão, gaxetas feitas com material mais resistentes terão uma espessura maior;

Tabela 4.3: Composição de duas ligas de BeO adequadas para uso como gaxeta:

% em peso	PF-60	S-65A
Be	99,0	98,5
BeO	0,8	1,0
Fe	0,07	0,12
Al	0,05	0,06

- gaxetas feitas com uma chapa mais fina ou de um material mais resistente, poderão atingir pressões mais altas;
- janelas ópticas feitas com material menos resistente que o diamante, a safira, por exemplo, requerem também gaxetas menos resistentes. Bronze fosforoso ou cobre para trabalho a temperatura ambiente; para baixas temperaturas, gaxetas de Cu-Be podem ser usadas [82].

A seguir uma relação dos materiais comumente usados como gaxeta, (alguns materiais são usados também na confecção do corpo da cela ou do suporte dos extremos ópticos e já foram comentados, nestes casos só citaremos).

AÇO INOX

O aço inox AISI 316 laminado a frio é usado em temperaturas criogênicas [74]. O aço inox usado em molas AISI 301 é utilizado com dureza entre 42 e 45 RC [82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89].

LIGA Be-BeO

A porcentagem de BeO na liga deve estar entre 0,6 e 1 %.

As ligas PF-60 e S-65A produzidas por Brush-Wellmann Company têm sido usadas com sucesso até uma pressão de ~ 10 GPa [90].

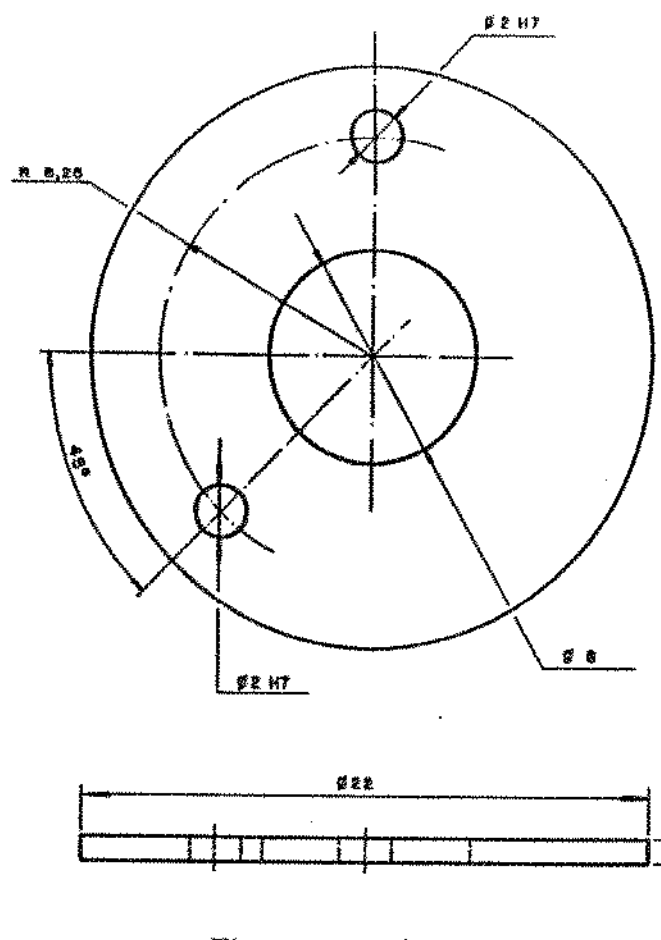
Na tabela 4.3 é dada a composição destas ligas.

LIGA Be-Cu [71, 74, 80].

INCONEL X 750 [95, 85, 44, 117].

WASPALLOY [44, 95].

UDIMET 700 [92, 93].



MAT : LATÃO

Figura 4.28: Assento para a gaxeta.

AÇO MARAGING [94].

RÊNIO usado até 8,3 GPa [80, 96, 97].

LIGA Ta_{0,9}W_{0,1} [98].

COBRE

O cobre com 0,2 mm de espessura é usado em DAC até ~ 2 GPa [60]. O cobre é raramente usado em DAC. Normalmente é usado em celas com janelas de safira [82].

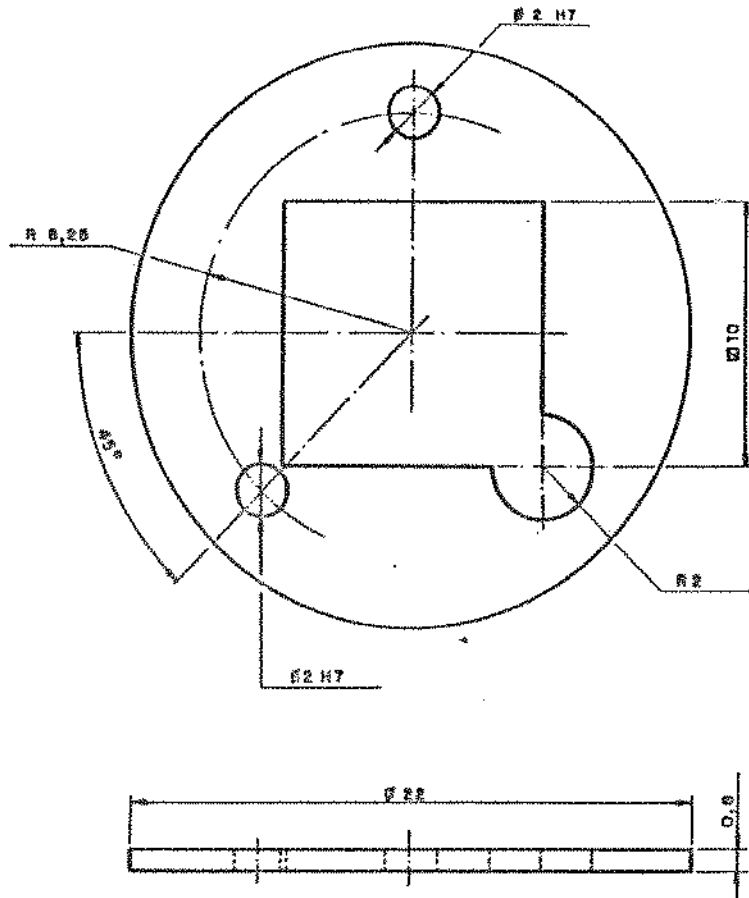
IV.4. Peças novas

As peças nas quais foram feitas alterações para fixação dos diamantes já foram descritas, assim aqui serão descritas as novas peças projetadas com o objetivo de servirem de guias para a gaxeta. Estas peças, (19), (20), (21) e (22), podem ser vistas nas figuras 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31. Os pinos (21) e (22) têm um ajuste forçado leve com a peça (10^o), servem de guia e para fixar as peças (19) e (20).

A peça (19) serve somente como assento para a gaxeta.

A peça (20) tem um furo quadrado com 10 mm de lado, neste furo se encaixa a gaxeta, a qual deve ser estampada na medida certa para entrar com leve folga, não há necessidade de grande precisão no ajuste, uma vez que as gaxetas serão pré-

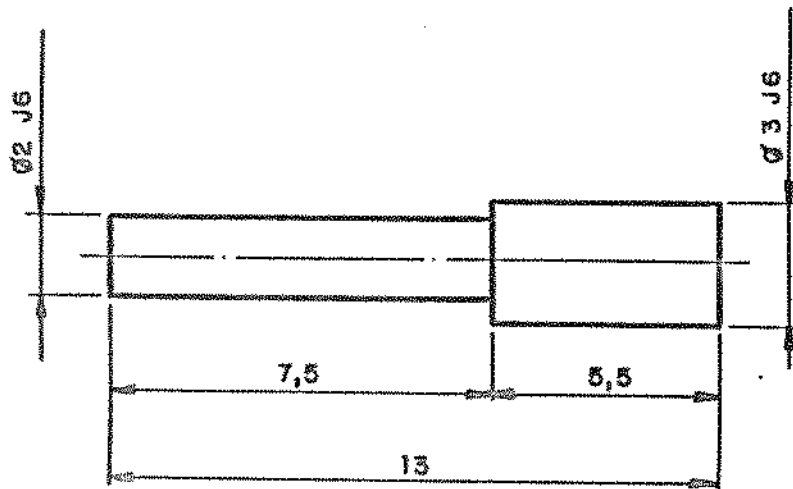
20



MAT. AÇO INOX AISI 304

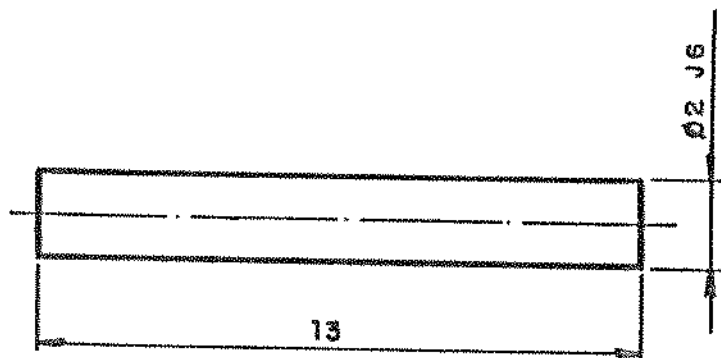
Figura 4.29: Guia da gaxeta.

21



MAT: AÇO INOX AISI 304

Figura 4.30: Pino guia.



MAT: AÇO INOX AISI 304

Figura 4.31: Pino guia.

prensadas. A guia da gaxeta deve posicioná-la com média precisão sobre o diamante, como a pré-prensagem marca a gaxeta, esta marca puxará a gaxeta para a posição correta.

O furo com raio de 2 mm no canto inferior direito da guia serve para facilitar a manipulação da gaxeta com uma pinça.

IV.5. Extremos

O material do extremo é escolhido em função dos seguintes parâmetros:

- faixa de pressão na qual se pretende trabalhar;
- volume da câmara de amostra;
- tipo de medição que se pretende fazer;
- faixa de temperatura na qual se pretende trabalhar.

Os extremos podem ser divididos em dois grandes grupos:

- não ópticos;
- ópticos.

Os materiais usados nos extremos não ópticos são muitas vezes utilizados como suportes para extremos ópticos. Sobre estes materiais já se falou no item IV.1 “*Suporte dos diamantes*”. Serão dados a seguir informações sobre os extremos ópticos.

Extremos ópticos

Numa cela de altas pressões, o material da janela serve a dois propósitos, transmitir a pressão e ser transparente a radiação eletromagnética de interesse.

Para propósitos de classificação, as características dos materiais ópticos podem ser considerados em três regiões espectrais de acordo com o comprimento de onda:

- ultravioleta - 100 a 400 nm;
- visível e levemente infravermelha - 400 nm a 2 μm ;
- média e altamente infravermelha - 2 μ a 1.000 μm .

Dentre os materiais utilizados, *pyrex*, quartzo cristalino ou fundido, CaF_2 , MgO , NaCl , KBr , safira, diamante ou outros materiais sintéticos, o diamante e a safira são os mais usados com grande destaque para o diamante [99].

Safira Sintética

Safira sintética (Al_2O_3) é provavelmente o melhor material óptico disponível para aplicações na faixa de 300 nm a 4 μm [100]. Sua dureza varia de 1.500 a 2.000 na escala Knoop [101].

Diamantes

O diamante e a grafite são formas cristalinas distintas do carbono. A densidade da grafite perfeita a temperatura e pressão ambiente é $\sim 2,25 \text{ gcm}^{-3}$ e o volume de um átomo-grama é $5,33 \text{ cm}^3$; a densidade do diamante é consideravelmente maior, $\sim 5,52 \text{ gcm}^{-3}$, e o volume de um átomo-grama é de somente $3,41 \text{ cm}^3$, 64 % daquele do grafite [102]. O diamante cristaliza mais comumente na forma octaédrica cujas faces são planos 111 ou na dodecaédrica, cujas faces são planos 110. A forma cúbica com faces 100 é encontrada, mas é menos comum. O diamante tem alto índice de refração

(2,417 a 5890 Å) e uma alta dispersão [103]. A condutividade térmica do diamante é 6 vezes a do cobre puro a 20 °C [100].

No diamante podemos distinguir as variedades:

- **diamante:** cristais isolados e muito puros, pedra preciosa;
- **esferas de bort ou balas:** massas densas, irregulares, fibrorradiadas;
- **carbonado:** pedras rodadas do tamanho de uma ervilha e aspecto de coque.

As duas últimas variedades constituem os diamantes industriais. (É só da primeira variedade se usa para extremos ópticos em celas de alta pressão.) Calcula-se que metade da produção anual de diamantes é bort; uma quarta parte tem imperfeições e não tem cor adequada, porém pode ser lapidada, e somente um quarto é material precioso, embora de pequeno porte. Só 5 % são pedras preciosas de 2 quilates (1 quilate = 0,2 gramas) em bruto, que, depois de lapidadas dão brilhantes de 1 quilate [104]. Os diamantes naturais não são totalmente puros ou perfeitos. Eles têm tipicamente 1 % de impurezas. Os diamantes são classificados em 4 grupos cuja quantidade de impurezas e abundância relativa na natureza são como segue: 1A, grande quantidade de nitrogênio presente ~ 0,1 %, 98 %; 1B, nitrogênio em solução substitucional até 400 ppm, 1 %; 2A "puro", 0,5 %; 2B, boro em solução substitucional, raro (este diamante é semicondutor).

É comum usar uma baixa birrefringência (2×10^{-5} em boas pedras) como critério de qualidade na escolha dos diamantes para janelas ópticas em celas de pressão [88]. Diamantes tipo 2A são mais apropriados para pesquisas com espectroscopia por sua menor absorção na região do infravermelho. Tipo 2B mostra uma forte absorção a 3-3,5 μm e a $\sim 7,7 \mu\text{m}$. O tipo 1 mostra absorção a 3,4-5,5 μm e a 7-10 μm e não é aconselhado para pesquisas na região do infravermelho [101]. Diamantes tipo 1 são levemente amarelados devido a presença de nitrogênio. Os tipos 2A são brancos. Diamantes tipo 1 são usualmente suficientes para a maioria das pesquisas, como ele é mais barato, ele é o mais usado [73].

O tamanho dos diamantes para uso em celas pode variar desde 1/8 de quilate para a cela tipo Basset e a tipo Merrill-Basset a 1/3 - 1/2 quilate para os outros modelos. O topo do diamante geralmente tem entre 0,2 e 0,7 mm.

A maioria dos primeiros pesquisadores se utilizaram de diamantes em forma de brilhantes, figura 4.1 (a). Isto foi fortemente ditado por sua disponibilidade no mercado de jóias, com preço acessível. Mais recentemente um formato diferente tornou-se disponível (Seal, 1984) [105], o qual é mais adequado para o uso específico em DAC, figura 4.1 (b); o modelo com topo chanfrado é usado quando se deseja trabalhar a altíssimas pressões. A área da base aumentou em relação ao talhe de brilhante para o mesmo peso, e a cintura que tem este projeto permite seu uso a pressões maiores. Este formato encarece o produto final. Diamantes com 16 lados resistem a maiores tensões que aqueles com 8, e vale a pena arcar com o pequeno custo extra [73]. O modelo com 16 lados é mais difícil de aliphar também.

Diamantes artificiais

A maior parte da produção industrial de diamante é feita a pressão e temperatura na faixa de 4,5-6 GPa e 1400-1800 K, representada pela faixa hachurada da figura 4.32. Os materiais comumente utilizados como catalizadores consistem de metais tais como Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt (grupo VIII), e ligas destes metais [102]. É necessário aproximadamente uma semana para crescer um cristal de qualidade com 1,3 quilates e 6 mm de dimensão máxima; recentemente um cristal com 3,5 quilates foi crescido em 200 horas. O processo não é economicamente prático, mas cristais especiais com interesse científico são crescidos. Muitos destes são puros e mais perfeitos internamente do que qualquer diamante natural [25]. Diamantes amarelo sintético tipo 1B com birrefringência extremamente baixa foram usados para gerar pressões da ordem de 250-300 GPa em 1989 [88] e de 210 GPa em 1990 [106].

IV.6. Molas prato

Estas molas são formadas por uma pilha de arruelas cônicas de aço denominadas Belleville ou Schnorr, montadas com as concavidades convenientemente dispostas [107]. Quanto mais molas prato são empilhadas no mesmo sentido, maior a carga aplicável. Quanto mais jogos de mola prato são empilhadas em sentido contrário, maior a deflexão permissível. Recomenda-se usar no máximo o arranjo triplo ou quádruplo (3 ou 4 molas com o mesmo sentido seguidas). Nos arranjos múltiplos, há

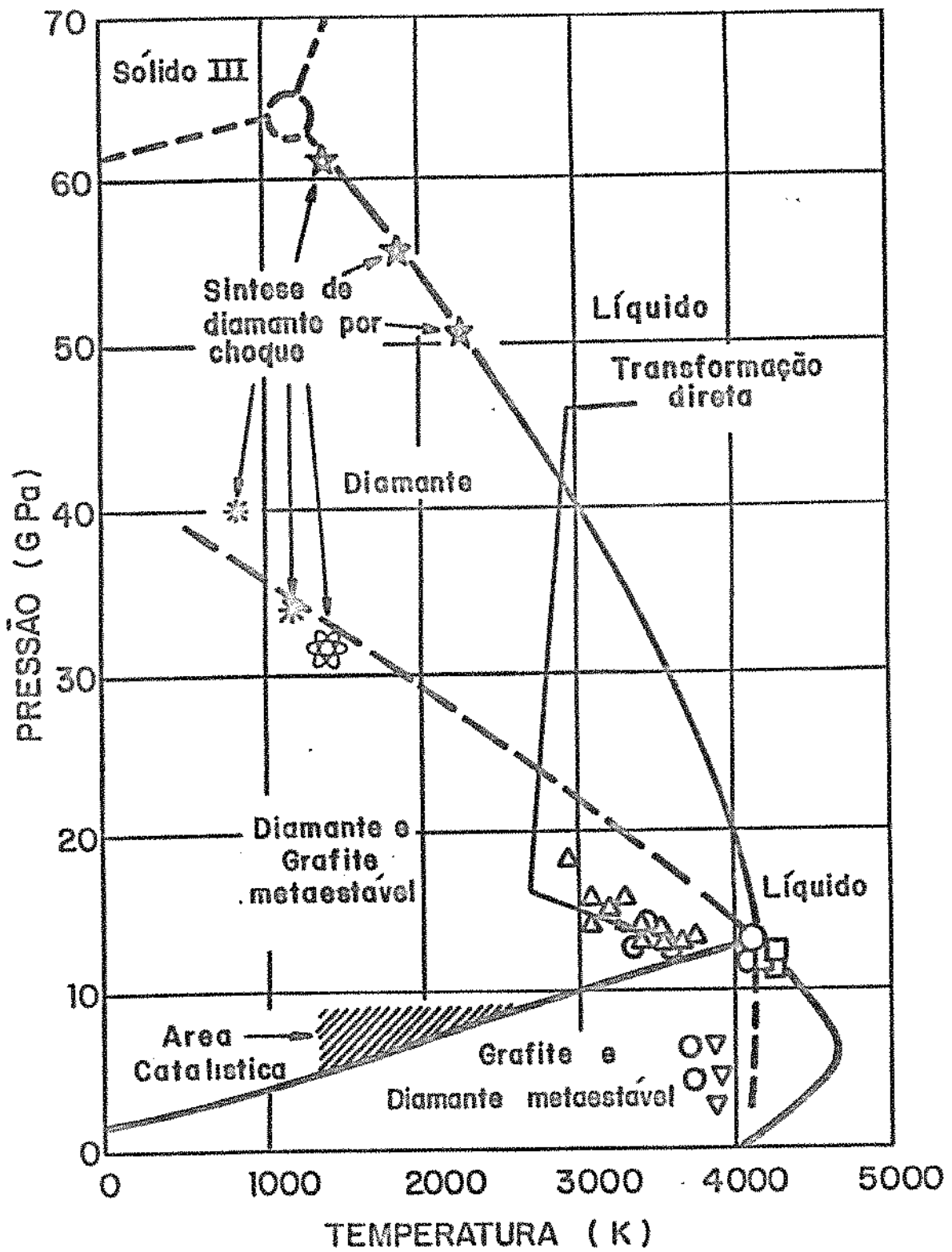


Figura 4.32: Diagrama de fase do carbono.

um atrito entre as molas que depende da lubrificação. Isto ocasiona um aumento da força da mola na compressão e uma diminuição da força de alívio de aproximadamente: 6 % para o arranjo duplo e 10 % para o arranjo triplo [108]. As molas pratos são usadas pela facilidade em se mudar a constante da mola k .

IV.7. Fluidos transmissores de pressão hidrostática

O limite hidrostático de vários fluidos orgânicos usados como meio transmissores de pressão foram determinados (Piermarini et al., 1973) [43]. Conseqüentemente, foi descoberto que a mistura 4:1 metanol-etanol permanecia hidrostática até 10,4 GPa a temperatura ambiente. Entretanto, posteriormente foi descoberto que quando a pressão é aplicada rapidamente, condições de pressão homogênea podem ser alcançadas mesmo acima de 20 GPa [94]. Uma pequena adição de água na proporção de 16:3:1 ao metanol-etanol parece estender esta faixa para 14,5 GPa [109]. Mais recentemente a utilidade de vários gases condensados (Mao, Mao e Bell, 1982 [110]; Liebenberg, 1979 [111]) como meio de pressão hidrostática tem sido testada.

Mesmo o hélio líquido se solidificando a uma pressão relativamente baixa de $\sim 2,5$ MPa. O bom senso comum é que os gases inertes He, Ne, Ar e Xe devem ser relativamente um meio para pressão hidrostática mesmo sólidos, por causa da fraca interação interatômica van der Waals. Argônio é geralmente recomendado como um bom meio criogênico. No entanto o hélio mostrou ser a melhor opção para pesquisas a temperaturas criogênicas [116]. A tabela 4.4 mostra o resultado para vários meios inclusive os gases raros; os quais parecem atrativos para este fim. No entanto, eles necessitam técnicas especiais para serem colocados dentro da câmara de alta pressão [95, 44]. Medidas hidrostáticas usando glicerol estão limitadas a ~ 6 GPa [117]. Óleo mineral com 99,9 % de pureza fabricado por Johnson Matthey & Brandenberger tem sido usado em condições hidrostáticas até 6 GPa [80]. “Fluorinert”, um líquido orgânico fluorado com baixas viscosidade e reatividade química tem sido usado a baixas temperaturas [89]. O “Nujol” também é um conhecido meio transmissor de pressão e tem sido usado pelo Laboratório de Altas Pressões do IFGW.

Tabela 4.4: Alguns fluidos usados como meio transmissor de pressão hidrostática e suas faixas úteis. A = fácil de colocar na câmara de amostra; B = é necessário alta pressão ou temperatura criogênica; C = é necessário temperatura abaixo de 165 K; D = é necessário temperatura criogênica.

Meio	Pressão de congelamento a temperatura ambiente (GPa)	Faixa de pressão para condição quase hidrostática	Observações.
CH ₃ OH:C ₂ H ₅ OH 4:1	10,4	~ 20	A
CH ₃ OH:C ₂ H ₅ OH:H ₂ O 16:3:1	14,5	~ 20	A
He	11,8	60	B
Ne	4,7	16	B
Ar	1,2	9	B
Xe		30	C
H ₂	5,7	60	B
D ₂	5,3 ± 0,2		B
N ₂	2,4	13	D
O ₂	5,9		D

V. Descrição da construção

O aço “maraging” EMVAC MAR 300 foi adquirido da Eletrometal S.A. Metais Especiais, o aço SAE 52100 foi adquirido da Flobert Comercial de Aço e Ferro Ltda.

Os parafusos foram comprados na Multipar Comercial de Parafusos Ltda., sendo que foi a única empresa onde encontramos os parafusos menores (M2).

A aquisição das molas prato foi bastante trabalhosa, consultados todos os fabricantes e vendedores de mola de Campinas, o resultado foi negativo. Havia duas opções: pesquisar fora de Campinas ou importar; como resultado da primeira opção, as molas foram encontradas em Vinhedo numa firma chamada Washington - Comercial e Importadora Ltda. Foram feitos orçamentos em diversas empresas da região e em duas instituições (Escola SENAI Roberto Mange e Centro de Tecnologia da UNICAMP). A empresa escolhida por preço e prazo de entrega foi a YBA Ind. e Com. Ltda..

As máquinas utilizadas na usinagem das peças são:

- fresadora;
- torno;
- retífica cilíndrica interna e externa;
- máquina de eletro-erosão.

A maioria das peças sofreu tratamento térmico para aumento da dureza. Quanto à usinagem, o projeto foi respeitado exceto pelas peças (5) e (6) que não foram retificadas externamente, isto porque não são essenciais, principalmente levando-se em consideração que esta máquina não deverá atingir pressões muito altas, assim se economizou tempo e dinheiro.

Para o conjunto de peças de números (10^o) (figura 4.23); (15) (figura 4.11); (17) (figura 4.13) e diamante número I (0,45 quilates); com uma interferência de 0,11 mm entre o anel externo e a bucha de cobre, foi utilizado o seguinte procedimento para montagem:

- as peças foram lavadas em ultrassom; lavadas em xilol e por último em acetona;

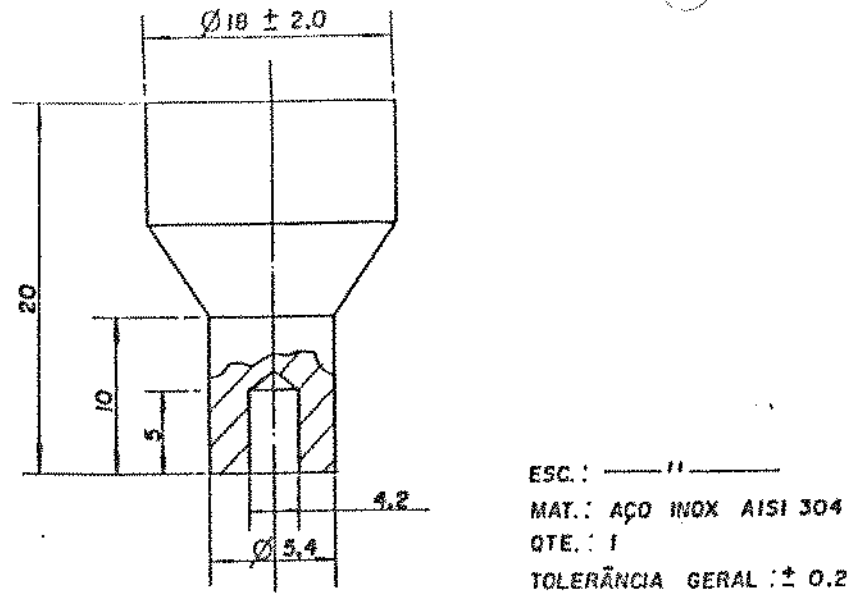


Figura 4.33: Peça usada para pressionar a bucha de cobre (17).

- o anel (15) (figura 4.11) foi parafusado no suporte (10^o) (figura 4.23);
- o diamante foi colocado no centro do furo do anel (15) e a bucha (17) (figura 4.13) posicionada sobre este furo;
- o conjunto foi levado até a prensa e começou-se a pressionar o conjunto através da peça (18), figura 4.33; a cada 0,3 MPa, tirava-se a pressão para verificar se tudo estava bem.

Para o conjunto de peças de números (12') (figura 4.24); (16) (figura 4.12); (17) (figura 4.13) e diamante número 2 (0,42 quilates); interferência de 0,1 mm foi utilizado um procedimento semelhante:

- como o suporte de diamante (12') tem uma base semi-esférica, ele não pode ser colocado diretamente na prensa, e montá-lo perpendicularmente com a peça (13) (figura 4.25) parece ser uma tarefa muito trabalhosa, assim a montagem do diamante no anel foi feita fora do suporte;
- foi usado um disco chato de metal para servir de apoio ao diamante;
- no centro deste disco, colocou-se um disco pequeno de $\varnothing 5,5$ mm e 1 mm de espessura (o ideal é que a espessura do disco seja exatamente igual a profundidade do rebaixo que existe ao redor do furo de acesso óptico na peça (12')). Alguns centésimos de milímetro menor é aceitável, maior não é aceitável, pois,

neste caso, o diamante ficaria acima da peça (12') e, quando da montagem final, ao se colocar pressão na máquina, o diamante se soltaria);

- sobre o disco se colocou o anel (16);
- o restante do procedimento é idêntico ao anterior.

Capítulo 5

TESTE E UTILIZAÇÃO DA MÁQUINA

I. Introdução

A máquina foi projetada para $P_{util} \sim 8,4$ GPa e testada durante seu uso para o estudo de espalhamento Raman do cristal LiCsSO_4 submetido a pressões de até ~ 7 GPa. Este estudo permitiu investigar transições de fase estruturais no material, induzidas por pressão. Um trabalho para publicação em periódico de circulação internacional (*Journal of Raman Spectroscopy*) está em final de preparação. Uma descrição dos resultados é apresentada a seguir.

O estudo de transições de fase estruturais é interessante sob o ponto de vista de aplicações, porque as propriedades físicas dos materiais mudam durante a transição. É o caso, por exemplo, do grupo de materiais que apresentam fases estruturais referenciadas na literatura como “plastic crystalline fast ionic conductor phases”, nas quais a condutividade iônica é da ordem de $1 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [24]. Tais materiais geram expectativas de industrialização de baterias de estado sólido que apresentam inúmeras vantagens sobre as baterias baseadas em processos eletrolíticos: seriam leves, sem corrosão, não exigiriam manutenção, previsão de vida longa, etc..

Despertam também interesse em estudos em física básica porque muitas das transições estruturais envolvem fenômenos críticos os quais ainda são assunto de

pesquisa [118].

O cristal deste trabalho em particular, LiCsSO_4 , pode ser incluído na família dos cristais iônicos cuja estrutura se caracteriza pela existência de poliedros primariamente ligados pelos vértices. Este tipo de material está sujeito a sofrer transições de fase por pseudo rotações de poliedros, ditas “polihedral tilt transitions”, PTT, quando sujeitos a pequenas deformações produzidas por variação de temperatura ou pressão. Esta denominação advém de uma classificação empírica, baseada em tendências observadas. As principais características deste tipo de transição são: [19] a) ocorrem rapidamente; b) são reversíveis; c) não há histerese; d) envolvem em geral mudança de simetria; e) a nova forma é cristalina; f) $(dp/dt) > 0$.

Com efeito, foi observada uma transição de fase no LiCsSO_4 com redução de temperatura a $T \sim 202$ K descrita como rotação do tetraedro SO_4 em torno do eixo pseudo-hexagonal da estrutura a temperatura ambiente [119]. O cristal passa de ortorrômbico, com grupo espacial D_{2h}^{16} , a monoclinico, C_{2h}^5 , sem mudar o número de átomos por cela unitária. Vários estudos experimentais desta transição, mostram mudanças em propriedades físicas, das quais as mais imprevisíveis são as anomalias observadas nas propriedades elásticas [120] e dielétricas [121]. A anomalia elástica indica que a transição é induzida por uma deformação espontânea, associada com a constante elástica C_{66} . Porém, a anomalia dielétrica revela um sinal negativo para (dp/dt) indicando que a transição contraria uma das características de PTT.

Para ajudar o entendimento dos mecanismos de transição, foi estudado o espalhamento Raman do LiCsSO_4 desde a pressão atmosférica até $P \sim 7,6$ GPa [122]. Resultados preliminares foram descritos para alguns dos modos Raman mais intensos na ref. [123].

II. Descrição experimental

Monocristais de LiCsSO_4 foram preparados pelo método da evaporação lenta de solução aquosa de CsSO_4 e LiSO_4 , em proporção equimolar. As amostras foram orientadas usando difração de raios-x, cortadas e polidas a espessura de ~ 150 μm adequadas ao carregamento da cela de altas pressões. A cela utilizada foi a DAC, construída por nós especialmente para volumes maiores de amostras. Geometria de

retroespalhamento foi utilizada para duas particulares direções cristalinas x e z , a primeira correspondendo ao eixo pseudo-hexagonal do cristal e a segunda paralela ao parâmetro de rede maior da cela ortorrômbica. A excitação foi a linha 514,5 nm do laser de argônio e detecção com fotomultiplicadora associada a um espectrômetro duplo.

III. Resultados e discussões

À pressão ambiente o cristal pertence ao grupo espacial $P_{nma}(D_{2h}^{16})$, com parâmetros de rede $a = 0,8820$, $b = 0,5456$ e $c = 0,9456$ nm [119]. O estudo do espalhamento Raman polarizado a esta pressão [122] traz a predição da análise de grupo fator e comparação dos resultados experimentais, com ela e um outro modelo baseado em teoria de grupo para cálculo das intensidades dos modos internos. Nossos resultados serão descritos usando a classificação prévia por simetria da ref. [122]. A geometria de retroespalhamento $x(\hat{z}, \hat{z})\bar{x}$ utilizada permitiu a observação simultânea dos modos de simetria A_g e B_{2g} . Além desta, foi utilizado retroespalhamento ao longo do eixo z , permitindo o aparecimento de modos A_g e B_{3g} . A figura 5.1, mostra espectros na geometria $z(\hat{y}, \hat{y})\bar{z}$ para vários valores da pressão aplicada. Esta geometria foi escolhida para mostrar que até os modos internos mais fracos, de simetria B_{3g} , são passíveis de observação com a nova cela. Na figura 5.1, a curva para pressão $P = 3,1$ GPa corresponde a um espectro qualitativamente similar ao observado a pressão ambiente, indicando preservação da estrutura cristalina. A curva intermediária da figura 5.1, corresponde ao espectro Raman para pressão $P = 4,0$ GPa. Neste caso, observa-se o aparecimento de três novos picos em frequências ~ 440 , 500 e 630 cm^{-1} respectivamente. Na região de modos de estiramento, tipo $-w$, um único pico é visto no espectro. A maior modificação mostrada nesta figura é a mudança na intensidade relativa dos modos de baixa frequência comparados com a intensidade do modo tipo ν_1 . Para $P = 3,1$ GPa o fator de escala que permite observar os picos na região de $(300 - 700)\text{cm}^{-1}$ é pelo menos 10 x, enquanto um fator 5 x produz picos intensos nesta região para pressão $P = 4,0$ GPa. Isto indica a possibilidade de ocorrência de modificação estrutural. Aumentando a pressão acima de 4,0 GPa o espectro não muda significativamente até o limite atingido nesta experiência, $P = 6,7$ GPa. Um

espectro a este valor de pressão foi incluído na figura 5.1 a título de comparação.

Uma apreciação geral dos nossos resultados é obtida das figuras 5.2 a 5.4, mostrando os gráficos das freqüências contra pressão. Nestas figuras, os símbolos representam pontos experimentais, e linhas cheias, um ajuste aos pontos através do método dos mínimos quadrados. Símbolos vazios foram sistematicamente usados para aumento de pressão e cheios para decréscimo. Cada experiência realizada é indicada com um símbolo diferente. Na figura 5.2, é mostrado o comportamento com pressão de cinco dos modos Raman de baixa freqüência do LiCsSO_4 . Nesta figura, o modo A_g -T representa um movimento translacional dos íons Li^+ . A letra R, para os modos A_g -R e B_{2g} -R, representa vibrações rotacionais dos íons SO_4^{2-} . Os modos $A_g - \nu_2$ e $B_{3g} - \nu_2$ são vibrações internas dos íons SO_4^{2-} tipo flexão. Todos estes modos têm comportamento linear da freqüência com pressão, como mostram as curvas contínuas da figura 5.2, até o valor $P = 3,8$ GPa. Neste ponto, ocorre uma descontinuidade nas curvas, correspondente ao desaparecimento de alguns picos e novos picos surgindo no espectro. A evolução das freqüências dos novos picos com pressão é vista na figura 5.2, onde as curvas foram denotadas por β_1 , β_2 e β_3 respectivamente.

A figura 5.3, mostra o comportamento dos modos tipo ν_4 . Estes, correspondem a modos de flexão dos íons SO_4^{2-} . Os pontos experimentais para modos de simetria B_{2g} e B_{3g} , embora provenientes de geometrias de espalhamento diferentes, foram ajustados com uma única reta porque os desvios estão praticamente dentro do erro experimental. Globalmente observa-se nesta figura um comportamento completamente similar ao descrito anteriormente. As curvas ω vs P são contínuas até $P = 3,8$ GPa e há uma descontinuidade neste ponto, definindo duas novas curvas, β_5 e β_6 , contínuas até 6,7 GPa.

Finalmente, para os modos de estiramento, as freqüências estão colocadas contra pressão na figura 5.4. Neste caso também não há qualquer descontinuidade de ω vs P até $P = 3,8$ GPa, onde ela ocorre tanto para o modo ν_1 quanto para os modos ν_3 de mais altas freqüências.

Uma análise geral para o comportamento dos modos Raman permite verificar que: todas as curvas ω vs P apresentam descontinuidade num mesmo valor de pressão, $P_t = 3,8$ GPa. A mudança no espectro Raman ocorre imediatamente após a aplicação deste valor de pressão. A mudança é reversível e sem qualquer indício de histe-

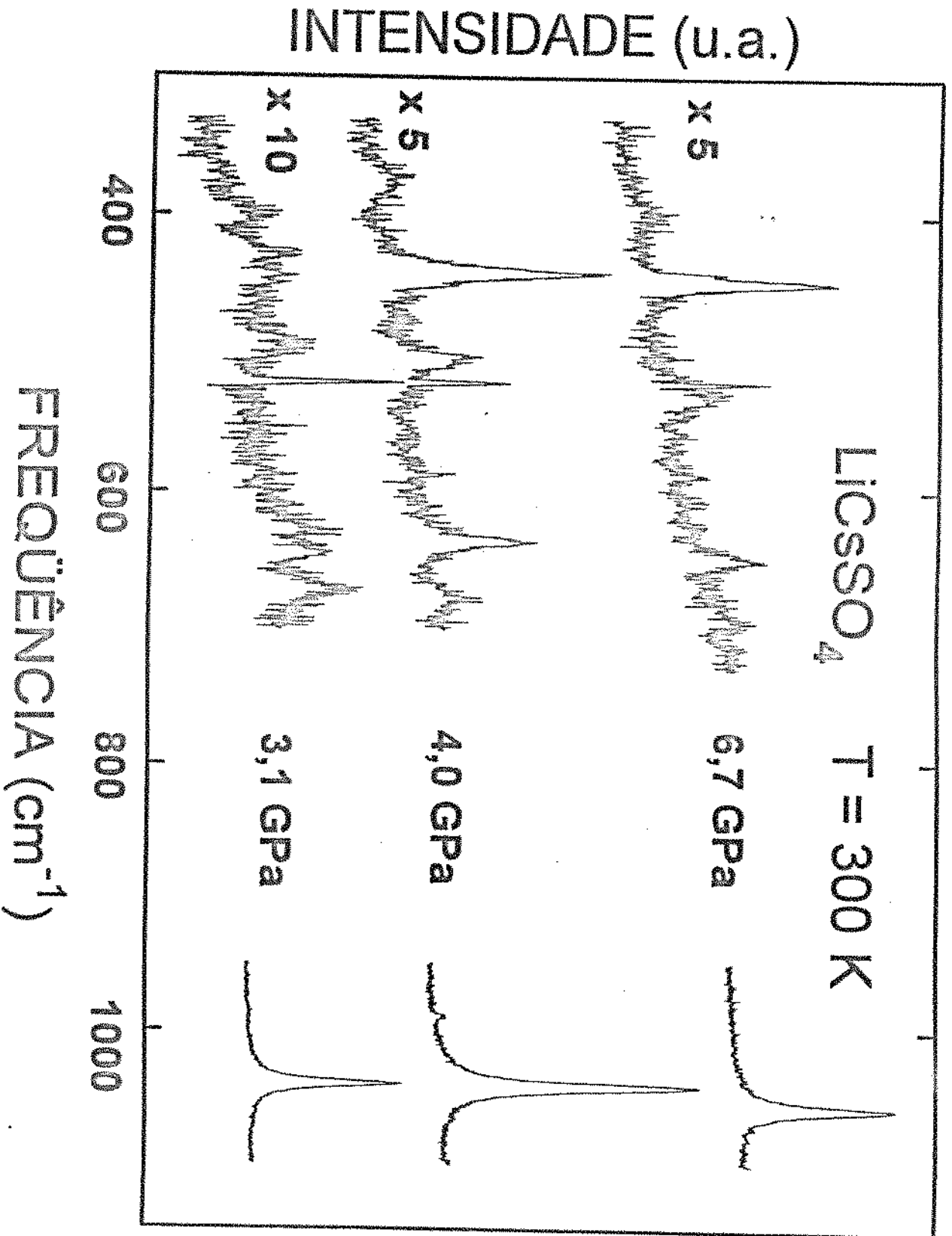


Figura 5.1: Espectro Raman do LiCsSO_4 a vários valores de pressão aplicada.

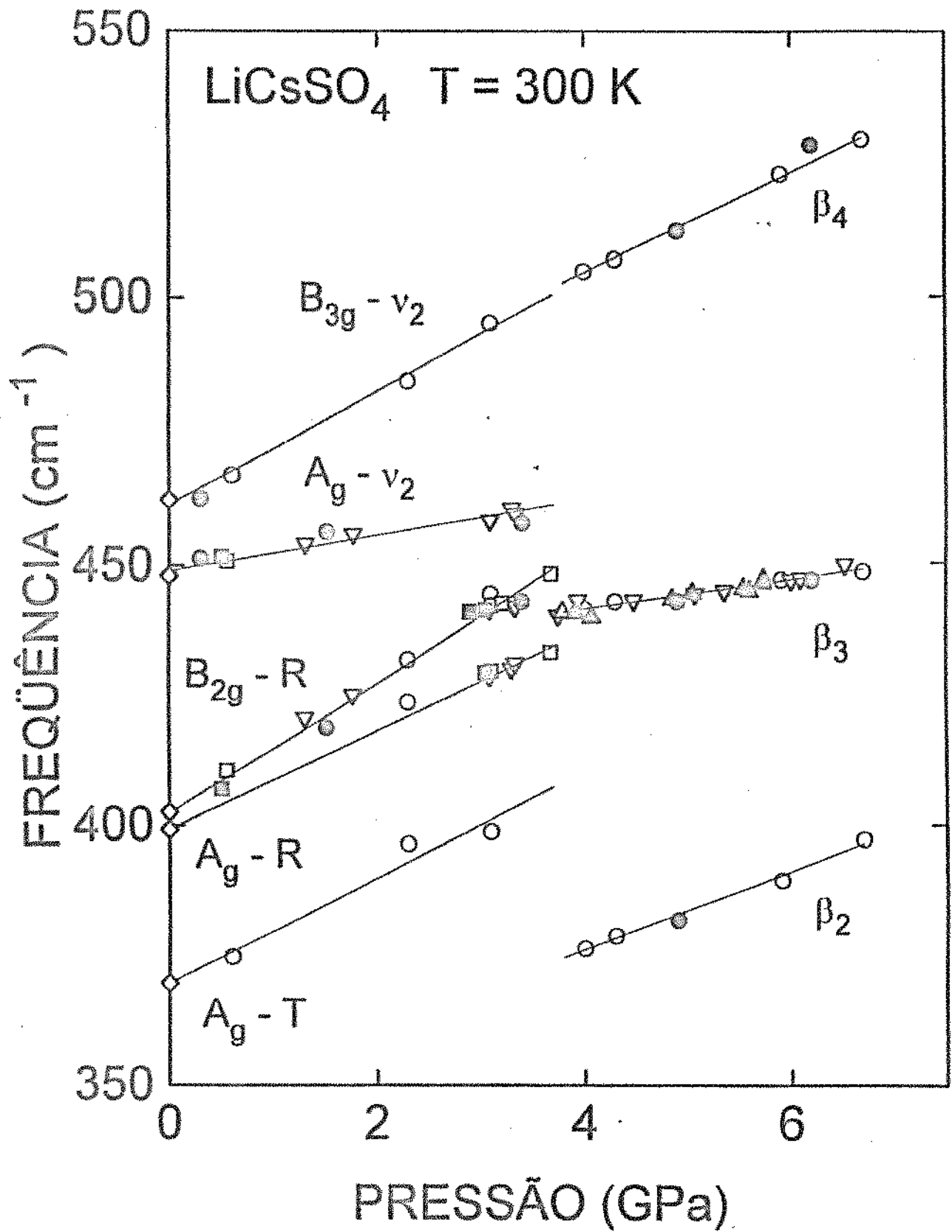


Figura 5.2: Gráfico de frequência vs pressão para os modos Raman do LiCsSO_4 de baixa frequência.

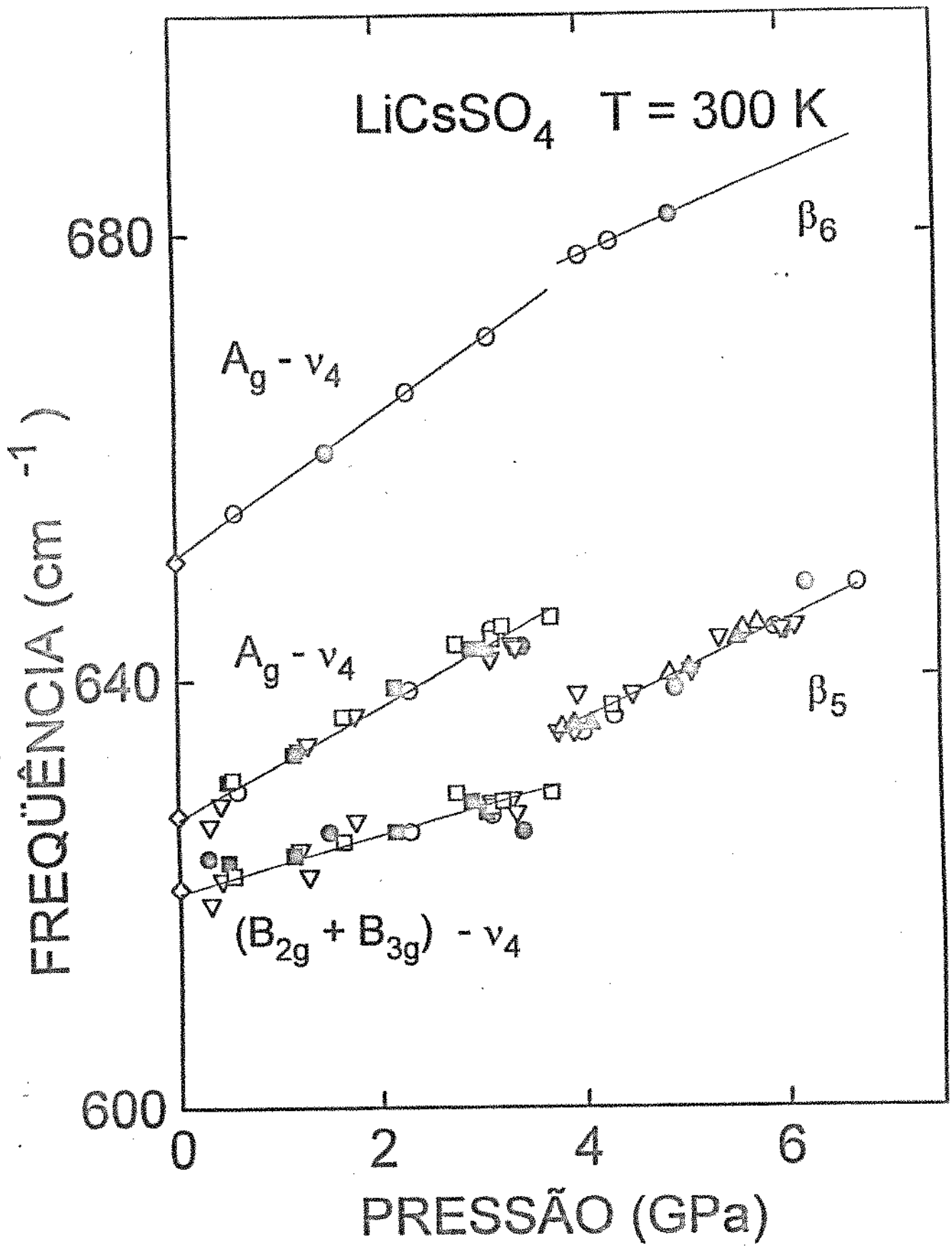


Figura 5.3: Gráfico de frequência vs pressão para os modos Raman do LiCsSO_4 internos de torção.

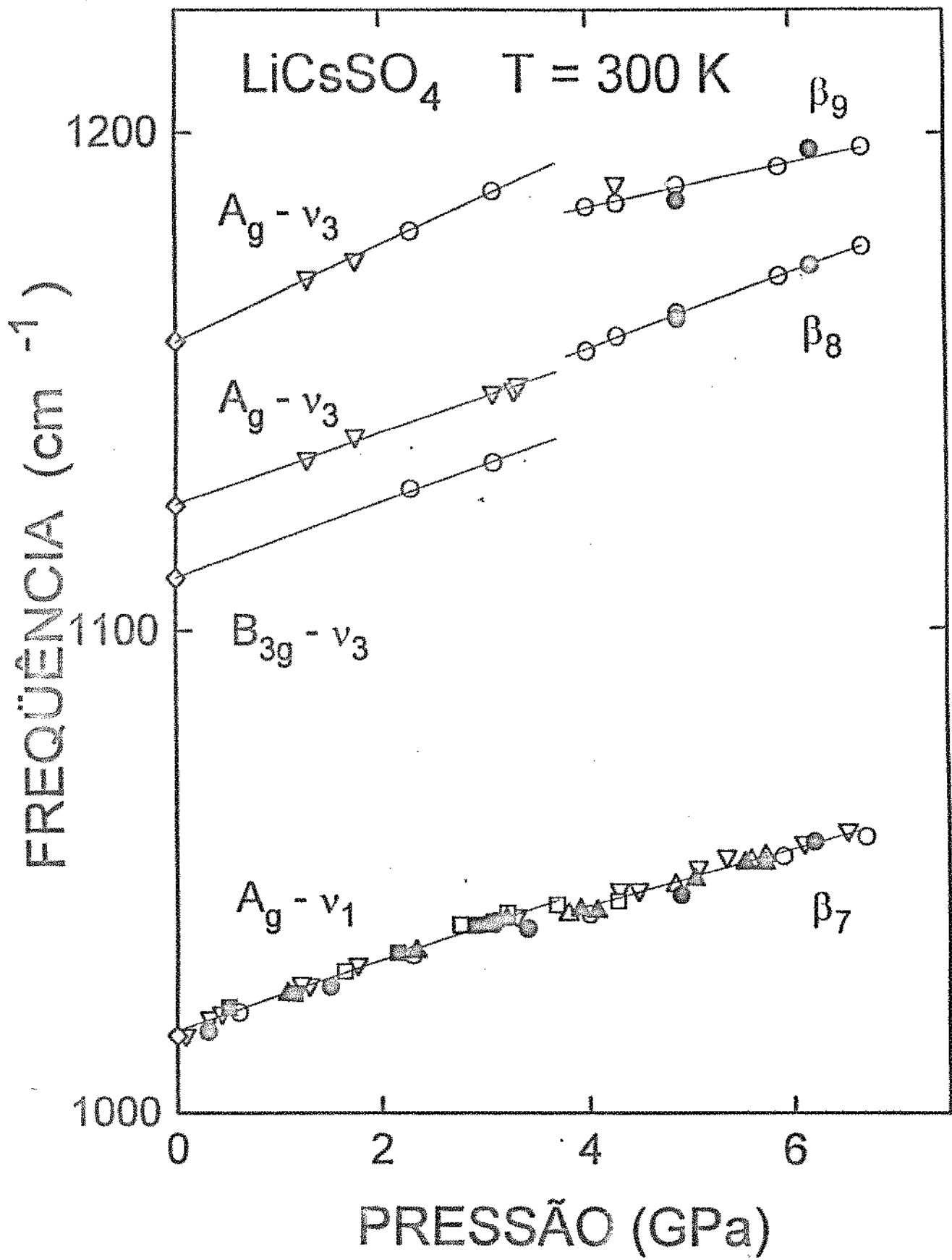


Figura 5.4: Gráfico de frequência vs pressão para os modos Raman do LiCsSO_4 internos de estiramento.

rese. Nenhum efeito retardador do processo foi observado em contraste com aquele observado para outros membros da família [21, 20, 23]. Pontos experimentais para diversas experiências, com orientação arbitrária da amostra frente ao eixo de retro-espalhamento, definem sempre a mesma curva ω vs P. Isto indica ausência de fônons oblíquos nos espectros, os quais dependem da orientação relativa entre os eixos cristalinos e o campo elétrico da radiação incidente. Como resultado é possível inferir que o cristal mantém a simetria de inversão sob compressão até o limite atingido nesta experiência, $P = 6,7$ GPa. Estas observações indicam a ocorrência de uma transição de fase estrutural no LiCsSO_4 em 3,8 GPa a temperatura ambiente. Esta transição se conforma a diversos critérios pré-estabelecidos para uma PTT, como rápido, reversível e sem qualquer efeito de histerese. Este tem sido o mecanismo proposto como dominante nas transições de fase em cristais nos quais os poliedros são ligados preferencialmente pelos vértices. Um tal mecanismo, foi considerado responsável pela transição a baixas temperaturas deste cristal. Se o mesmo processo ocorre com pressão, a fase cristalina a altas pressões pode pertencer ao grupo espacial C_{2h}^5 . Isto estaria conforme a observação da preservação de simetria de inversão na transição induzida por altas pressões. Resultados de difração de raios-x a altas pressões são necessários para confirmar esta hipótese.

A tabela 5.1 reúne os coeficientes de pressão para todos os modos Raman observados. Aqui, é interessante salientar que os coeficientes lineares dos modos designados β_i não coincidem com qualquer valor de frequência observada a pressão ambiente, com exceção de β_4 , β_5 e β_7 onde os números estão dentro do erro experimental. Isto é uma confirmação de que acima de P_i o material se cristaliza em uma nova fase estrutural, aqui referenciada como fase β .

A observação visual do cristal sob microscópio também confirma a transição de fase. Durante a transição o cristal perde a transparência e desenvolve rachaduras em direções arbitrárias formando um conglomerado de cristais de aparência leitosa. É admirável que este material, quando a pressão é relaxada a 1 atm. produza o mesmo espectro Raman de uma amostra jamais submetida a deformação.

É necessário mencionar que foi publicada uma comunicação em congresso internacional [124], na qual os autores propõe 3 transições de fase induzidas por pressão no LiCsSO_4 ocorrendo para $P = 2,4$; 4,0 e 7,2 GPa respectivamente. Como se trata

de uma comunicação curta, não houve discussão dos aspectos que levaram a uma tal identificação de transições. Nossos resultados não contêm qualquer indicação de transição ocorrendo para $P > 3,8$ GPa e portanto discordam completamente da transição de $P = 2,4$ GPa da referência [124]. A transição a 4,0 GPa concorda com nossos resultados, porém para $P_t = 3,8$ GPa. Não podemos discutir a transição de 7,2 GPa proposta [124], por que não estudamos o espalhamento a pressões superiores a 6,7 GPa. A extensão dos resultados ultrapassaria os limites de segurança da nossa cela.

IV. Conclusões

Resumindo, nós observamos uma transição de fase estrutural no LiCsSO_4 induzida por aplicação de pressão. Determinamos o valor da pressão de transição como $P_t = 3,8$ GPa. Nós acreditamos que o mecanismo responsável por esta transição é uma rotação de poliedros similar ao movimento descrito para a transição observada em $T = 202$ K. Se este é o caso, a fase β de nosso estudo deve pertencer ao grupo espacial C_{2h}^5 .

Tabela 5.1: Coeficientes de pressão para os modos Raman do LiCsSO_4 na fase ortorrômbica e na fase de altas pressões ($3,8 \leq P \leq 6,7$ GPa).

Modo	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1})$	Modo	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1})$
			β_1	95,5	3,03
$A_g - T$	369,6	10,16	β_2	345,8	7,57
$A_g - R$	399,2	9,57	β_3	431,0	2,67
$B_{2g} - R$	402,3	12,65			
$A_g - \nu_2$	448,8	3,32			
$B_{3g} - \nu_2$	461,5	10,50	β_4	466,9	9,40
$(B_{2g} + B_{3g}) - \nu_4$	620,1	2,65	β_5	618,9	4,36
$A_g - \nu_4$	626,9	5,25			
$A_g - \nu_4$	651,1	6,45	β_6	662,1	4,00
$A_g - \nu_1$	1017,2	7,27	β_7	1019,6	5,81
$B_{3g} - \nu_3$	1110,6	7,58	β_8	1126,3	7,56
$A_g - \nu_3$	1125,5	7,17			
$A_g - \nu_3$	1158,1	9,64	β_9	1166,4	4,58

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Foi projetada e construída uma cela de pressão com extremos de diamante com limite de $P_{max} = 10,4$ GPa. Esta cela foi inteiramente fabricada com material nacional, exceto os extremos. A cela foi testada em uso até o limite de $P \sim 7$ GPa, tendo funcionado perfeitamente bem. Esta cela foi construída para permitir o carregamento de amostras com espessuras de ~ 150 μm , o que representa um fator 3,5 vezes maior de volume de espalhamento que o possível com a outra cela disponível no laboratório. Como consequência, é possível medir sinais Raman 3,5 vezes mais fracos, obtendo informações mais abrangentes. Usando esta cela foi possível observar pela primeira vez o comportamento com a pressão, de diversos modos fracos do LiCsSO_4 . O assunto será publicado em revista internacional oportunamente.

A cela construída representa uma grande melhoria em relação às existentes, porque foi implementado um novo sistema de fixação dos diamantes, o qual é permanente. Com este sistema não há risco de soltura dos diamantes durante o uso, o contrário das montagens convencionais.

Além de mudar o sistema de fixação dos diamantes, foram alteradas algumas peças e acrescentadas outras com o objetivo de facilitar a montagem.

I. Facilitando a montagem

Como foi dito no capítulo 3, do momento em que se corta a chapa de metal (gaxeta) até a colocação da amostra, rubi e líquido no furo, a chapa é colocada na máquina no mínimo duas vezes. Na primeira vez se faz a pré-prensagem. Após a furação, ela é recolocada na máquina para diminuir o diâmetro do furo sob pressão antes da montagem final. É fundamental que ao voltar para a cela de pressão a chapa já furada, seja colocada exatamente na mesma posição na qual foi marcada. Se a chapa não é colocada exatamente na mesma posição em que foi feita a marca, o álcool pode sair pelo vão que fica entre os diamantes e a gaxeta, ou o que é pior, tensões nas bordas dos diamantes podem danificá-los.

Atualmente a chapa é cortada com tesoura nas dimensões aproximadas de 10 mm x 10 mm e se faz uma marca com caneta numa das faces com o intuito de servir de orientação na hora das montagens.

A maioria dos autores se utiliza de pinos guias fora de simetria para orientar a gaxeta.

Optamos por fazer uma forma onde a gaxeta se encaixa, por facilidade de construção. A primeira parte do projeto está pronta, ou seja as peças que servirão de assento e guia para a gaxeta. Com a nova sistemática, as gaxetas terão que ser cortadas com precisão. Sendo assim necessário a confecção de um estampo. Este está sendo projetado.

II. Nova cela para altas pressões e baixas temperaturas

A seqüência de atualização dos equipamentos do laboratório para as pesquisas utilizando técnicas de altas pressões: a) máquina para gerar pressão uniaxial, a qual foi melhorada por J. R. Mei [49]; b) uma máquina com janelas de safira para gerar pressão hidrostática; c) uma cela a extremos de diamante, DAC; d) uma nova DAC cujo projeto foi aprimorado neste trabalho. A evolução natural das pesquisas leva a necessidade de se construir uma cela a extremos de diamante para produzir altas

pressões em amostras submetidas a baixas temperaturas simultaneamente.

Isto exige a dedicação de um profissional competente, com experiência em projetos de mecânica de alta precisão, conhecimentos prévios de tecnologia de baixas temperaturas, Ligas metálicas especiais, e alguma experiência em medições ópticas sob pressão. Devido à grande complexidade do projeto seria desejável também que o candidato realizasse um estágio no exterior, para conhecer equipamentos do gênero. Os laboratórios possíveis para este estágio são :

- Max Planck Institut für Festkörperforschung - Stuttgart - Alemanha;
- Xerox Corporation - Rochester - EUA;
- Centre National de la Recherche Scientifique CNRS - Grenoble - França.
- University of Surrey, Guilford, Inglaterra.

A seguir são considerados alguns detalhes sobre a futura utilização do sistema e suas vantagens.

II.1. Utilização prevista para o sistema cela-criostato

As celas de pressão adaptadas a criostato, são sistemas de grande utilidade para medições ópticas a baixas temperaturas tais como espalhamento Raman; luminescência; absorção e difração de raios-x. O acoplamento destas tecnologias permitirá desenvolver novos projetos de pesquisa que trarão informações inacessíveis com os sistemas já existentes nos laboratórios do IFGW. Por exemplo, adequando-se as condições de temperatura e pressão, o estudo de luminescência em semicondutores abre frente de trabalho para obter informação sobre estrutura de banda, o processo de recombinação, deslocamento das energias, etc.. Em particular poderá servir para caracterizar os níveis eletrônicos em superredes de camadas finas, materiais estes de grande interesse pelas perspectivas de aplicação em dispositivos. Este tipo de estudo será acessível ao grupo de pesquisadores do Laboratório de Altas Pressões, apenas incorporando o sistema cela-criostato ao equipamento já existente. Na área de pesquisa que tem sido desenvolvida no laboratório nos últimos anos, envolvendo medições de espalhamento

Raman, o sistema permitirá estender os resultados com inúmeras vantagens devido ao fato de se ter espectros melhor resolvidos a baixas temperaturas.

Embora não seja um objetivo imediato implementar a tecnologia para medições de absorção e difração de raios-x, o sistema básico poderá no futuro ser utilizado para este fim com poucas adaptações.

Bibliografia

- [1] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, Jr., *Nature* **176**, 51 (1955); H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, *ibid* **184** 1094, (1959).
- [2] F. P. Bundy, H. P. Bovenkerk, H. M. Strong and R. H. Wentorf, Jr., *J. Chem. Phys.* **35**, 383 (1961); H. M. Strong and R. E. Hanneman, *ibid* **46**, 3668 (1967).
- [3] R. H. Wentorf, Jr., *J. Phys. Chem.* **75**, 1833 (1971).
- [4] S. S. Vagarali and W. F. Banholzer, in “*Recent Trends in High Pressure Research*”, Edited by A. K. Singh (Oxford & IBH Publishing Co, New Delhi, 1991), p. 668.
- [5] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys* **1364**, 189 (1986).
- [6] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987).
- [7] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wong and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [8] H. K. Mao, R. J. Hemley and M. Hanfland, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 484 (1990).
- [9] H. E. Lorenzana, I. F. Silveira and K. A. Goettel, *Phys. rev. Lett.* **63**, 2080 (1989).
- [10] F. D. Stacey, in “*Physics of the Earth*”, (Wiley, New York, 1969).

- [11] A. R. Adans, K. C. Heasman and E. P. O'Reilly, in *"Band Structure Engineering in Semiconductor Microstructures"*, edited by: R. A. Abram and M. Jaros (Plenum, New York, 1989).
- [12] Um compêndio de propriedades físicas se encontra na série: Landolt-Börnstein Tables, *"Numerical Data and Technology"*, edited by O. Madelung, M. Shulz and H. Weiss (Springer Verlag - Berlin, 1984) vol. **17**.
- [13] L. J. Cui, U. D. Venkateswaran, B. A. Weinstein and B. T. Jonker, *Phys. Rev.* **B44** (19), 10949 (1991).
- [14] Proc. 21st Internacional Conference on the Physics of Semiconductor, Beijing, China, August 10-14, 1992, to appear.
- [15] M. Leroux, M. L. Fille, B. Gil, J. P. Landerman and J. C. Garcia, *Phys. Rev.*, **B47**, 6465 (1993).
- [16] B. Chastaingt, M. Leroux, G. Neu, N. Grandjean, C. Deparis and J. Massias, *Phys. Rev.* **B47**, 1292 (1993).
- [17] F. A. Kassan-Ogly and V. E. Naish, *Acta Crystallogr.*, sect **B42**, 297 (1986).
- [18] M. Murzynski and M. Halawa, *Phys. Rev.* **B34**, 4846 (1986).
- [19] R. M. Hazen and L. W. Finger, *Phase Transit.* **1**, 1 (1979).
- [20] V. Lemos, C. S. Sérgio, E. Cazzanelli and A. Fontanna, *Phys. Rev.* **B41**, 11593 (1990).
- [21] V. Lemos, R. Centoducatte, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, J. E. Moreira and A. R. Martins, *Phys. Rev.* **B37**, 2262 (1988).
- [22] E. S. Silveira, V. Lemos, F. E. A. Melo, and J. Mendes Filho, em "Proceedings of the XIIth. Internacional Conference on Raman Spectroscopy, edited by: W. Kiefer, M. Cardona, Q. Schaack, F. W. Schneider and H. W. Schrötter (John Wiley & Sons, Chicester 1992) p. 956.

- [23] V. Lemos, F. Camargo, A. C. Hernandez and P. T. C. Freire, *J. Raman Spectrosc.* **24**, 133 (1993).
- [24] Ver por exemplo: E. I. Cooper and C. A. Angell, *Solid State Ionics* **18/19**, 570 (1986) e citações no assunto de fases superiônicas, nas quais a condutividade atinge cerca de $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.
- [25] in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, edited by Robert A. Meyers, Academic Press, INC - USA (1987), vols. **6** e **11**.
- [26] A. Jayaraman *Scientific American*, **250**, 54 April (1984).
- [27] S. Yamaoka, O. Fukunaga, O. Shimomura and H. Nakazawa *Rev. Sci. Instrum. (USA)* **50** (9), 1163 (1979).
- [28] C. C Bradley in "*High Pressure Methods in Solid State Research*", (New York Plenum Press, 1969).
- [29] H. T. Hall, *J. Chem. Edu.* **38**, 484 (1961).
- [30] H. T. Hall, *Rev. Sci. Instrum.* **29**, 267 (1958).
- [31] F. R. Boyd and J. L. England, *J. Geophys.*, **65**, 741 (1960).
- [32] D. J. Dunstan and V. A. Wilkinson, *High Pressure Science and Technology* ed. W. B. Holzapfel and P. G. Johnsen (Gordon and Breach Science Publishers) **5**(Pt 3), 794 (1990).
- [33] M. I. Erements and Yu. A. Timofeev, *Rev. Sci. instrum.* **63**, 3123 (1992).
- [34] A. W. Lawson and T. Y. Tang, *Rev. Sci. Instrum.* **21**, 815 (1950).
- [35] J. C. Jamieson, A. W. Lawson and N. D. Nachtrieb, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 1016 (1959).
- [36] C. E. Weir, E. R. Lippicott, A. Van Valkenburg and E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sec. A* **63**, 55 (1959).
- [37] G. J. Piermarini and C. E. Weir, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sec. A* **66**, 325 (1962)

- [38] C. E. Weir, S. Block and G.J. Piermarini, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sec. C* **69**, 275 (1965).
- [39] A. Van Valkenburg, *Conference Internationale Sur-les-Hautes Pressions, Le-Creusot, Saone-et-Loire, France* (1965).
- [40] J. D. Barnett, S. Block and G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1 (1973).
- [41] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46**, 2774 (1975).
- [42] G. J. Piermarini and S. Block, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 973 (1975).
- [43] G. J. Piermarini, S. Block and J. D. Barnett, *J. Appl. Phys.* **44**(12), 5377 (1973).
- [44] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**(1), 65 (1983).
- [45] W. A. Basset, T. Takahashi and P. W. Stook, *Rev. Sci. Instrum.* **38**, 37 (1967).
- [46] L. Merril and W. A. Basset, *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 290 (1974).
- [47] G. Huber, K. Syassen and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev.* **B 15**, 5123 (1977).
- [48] H. K. Mao and P. M. Bell in *Institution of Washigton Year Book* **77**, 904 (1978).
- [49] Trabalho apresentado por mim na UNICAMP em 02/84, vol. único p. 22 do Programa do II Encontro Estudantil de Pesquisa.
- [50] F. Cerdeira, V. Lemos and R. S. Katiyar, *Phys. Rev.* **B19**, 5413 (1979).
- [51] V. Lemos, F. Cerdeira, M. A. F. Scarparo and R. S. Katiyar, *Phys. Rev.* **B16**, 5560 (1977).
- [52] F. Cerdeira, F. E. A. Melo and V. Lemos, *Phys. Rev.* **B27**, 7716 (1983) e citações.
- [53] V. Lemos, J. Mendes Filho, F. E. A. Melo, R. S. Katiyar and F. Cerdeira, *Phys. Rev.* **B28**, 2985 (1983) e citações.
- [54] P. Galtier, V. Lemos M. Zigonc and G. Martinez, *Phys. Rev.* **B28**, 7334 (1983).

- [55] F. E. A Melo, J. Mendes Filho, J. E. Moreira, V. Lemos and F. Cerdeira, *J. Raman Spectrosc.* **15**, 128 (1984).
- [56] J. Mendes Filho, V. Lemos and F. Cerdeira, *J. Raman Spectrosc.* **15**, 376 (1984).
- [57] J. Mendes Filho, V. Lemos, F. Cerdeira, R.S. Katiyar, R. M. Hazen and L W Finger, *Phys. Rev.* **B30**, 7212 (1984).
- [58] N. E. Massa and V. Lemos, *Phys. Rev.* **B33**, 3379 (1986).
- [59] J. R. Mei and V. Lemos, *Solid State Commun.* **52**, 785 (1984).
- [60] R. Dähler, *High Temperatures-High Pressures* **20**, 661 (1988).
- [61] V. Lemos, J. R. Moro, Q. A. G. de Souza and P. Motisuke, *Solid State Commun.* **60**, 853 (1986).
- [62] V. Lemos, T. Ritter and B. A. Weinstein, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1417 (1992).
- [63] V. Lemos, C. K. Inoki, F. Cerdeira, T. Ritter and B. A Weinstein, *Solid State Commun.* **84**, 1011 (1992).
- [64] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett and S. Block, *Science* **39**, 892 (1972).
- [65] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner and D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **49**, 3276 (1978).
- [66] D. L. Heins and R. Jeanloz, *J. Appl. Phys.* **55**, 885 (1984).
- [67] P. M. Bell, J. Xu and H. K. Mao in *Proceedings of the Fourth Topical Conference on Shock Waves in Condensed Matter*, edited by Y. M. Gupta (Plenum, New York, 1986).
- [68] H. Boppart, J. van Straaten and I. F. Silvera, *Phys. Rev.* **B 32**, 1423 (1985).
- [69] M. Hanfland, K. Syassen, S. Faby, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B 31**, 6896 (1985).

- [70] A. F. Goncharov, I. N. Makarenko and S. M. Stishov, *JETP Lett.* **41**, 184 (1985).
- [71] I. L. Spain and D. J. Dunstan, *J. Phys. E, Sci. Instr. (UK)* **22** (11), 923 (1989).
- [72] A. L. Ruoff, H. Luo, C. A. Vanderborgh and Y. K. Vohra, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2681 (1991).
- [73] D. J. Dunstan and I. L. Spain, *J. Phys. E, Sci. Instr. (UK)* **22** (11), 913 (1989).
- [74] D. J. Dunstan, in NATU - ASE Proceedings C (in press).
- [75] D. J. Dunstan, *Rev. Sci. Instr. (USA)*, **62** (6), 1660 (1991).
- [76] D. M. Adans, A. C. Shaw, *J. Phys. D* **15** (9), 1609 (1982).
- [77] A. L. da C. e Silva, P. R. Mei, in *Aços e ligas especiais* editado pela Eletrometal S. A. Metais Especiais, 2ª edição, p. 302-326 (1988).
- [78] Catálogo de aços inoxidáveis, editado pela Aços Villares S.A..
- [79] D. Ferraresi, em "*Fundamentos da Usinagem dos Metais*" **1**, editado pela Edgard Blücher Ltda. (1985).
- [80] R. Bertani, M. Mali, J. Ross and D. Drinkmann, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3303 (1992).
- [81] V. Chiaverini, in *Aços e Ferros Fundidos* editado pela Associação Brasileira de Metais, p. 396-405(1984).
- [82] K. J. Takano and M. Wakatsuki, *Rev. Sci. Instrum.* **91** (6), 1576 (1991).
- [83] K. A. Goettel, Ho-Kwang Mao and P. M. Bell, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1429 (1985).
- [84] W. C. Moss, K. A. Goettel, *Applied Physics Letters* **50** (1), 25 (1987).
- [85] B. I. Beresnev, L. B. Loladze, B. M. Efros, Ya. E. Beigelzimer *High Pressure Science and Technology* **5**, 797 (1990).

- [86] Novikov N. V. and Polotnyak S. B., *High Pressure Science and Technology* **5**, 865 (1990).
- [87] B. I. Beresnev and B. M. Efros, *Physica* **139 & 140B**, 910 (1986).
- [88] A. L. Ruoff and Y. K. Vohra, *Appl. Phys. Lett.* **55** (3), 232 (1989).
- [89] K. Yamamoto, S. Endo, A. Yamagishi, H. Mikami, H. Hori and M. Date, *Rev. Sci. Instrum.* **91** (12), 2988 (1991).
- [90] J. Macavei, H. Schulz, *Rev. Sci. Instrum.* **90** (8), 2236 (1990).
- [91] S. W. Tozer, H. E. King, Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **85** (2), 260 (1985).
- [92] H. Sugiura and T. Yamadaya, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 663 (1987).
- [93] Y. Fujii, Y. Ohishi, M. Kowaka, N. Hamaya, K. Takemura, S. Hoshino, K. Tsuji and S. Minomura, *Physica* **139 & 140B**, 907 (1986).
- [94] T. Kobayashi, *Rev. Sci. Instrum.* **56** (2), 255 (1985).
- [95] A Jayaraman, *Rev. Sci. Instr.* **57** (6), 1013 (1986).
- [96] J. H. Eggert, K. A. Goettel, and I. F. Silvera, *Appl. Phys. Lett.* **53** (25), 2489 (1988).
- [97] W. C. Moss and K. A. Goettel, *J. Appl. Phys.* **61** (11), 4961 (1987).
- [98] E. Sterer and M. P. Pasternak, *Rev. Sci. Instrum.* **61** (3), 1117 (1990).
- [99] H. Vu, *High-Pressure Science and Technology* 865 (1979).
- [100] J. H. Moore, C. C. Davis and M. A. Coplan, in *“Building Scientific Apparatus - A Practical Guide to design and construction”* edited by Addison - Wesley Publishing Co, INC. (1983).
- [101] J. R. Ferraro, in *“Vibrational Spectroscopy at High External Pressures - The Diamond Anvil Cell”*, Academic Press, INC (1984).

- [102] R. H. Wentorf, Jr. in *“Advances in High Pressure Research”* edited by R. H. Wentorf, Jr., **4**, (1974).
- [103] *“Physical Properties of Diamond”* edited by R. Berman, Oxford University Press (1965).
- [104] M. Font-Altaba, *“Atlas de Mineralogia”*, Ediciones Jover, S.A. 1969.
- [105] M. Seal, *High Temp. High Pressures* **16** (5), 573 (1984).
- [106] A. L. Ruoff and Y. K. Vohra, *“Proceedings of the 12.AIRAPT and 27.EHPRG Conference”*, University of Paderborn (1989), **5** (pt.3), 791 (1990).
- [107] F. Provenza em *“Projelista de Máquinas”* editado por Escola Protec, 6ª edição (1978).
- [108] Catálogo da Seeger Reno.
- [109] I. Fujishiro, G. J. Piermarini, S. Block and R. G. Munro, *High Pressure Res. Ind. AIRAPT Conf., 8th*, 608 (1982).
- [110] H. K. Mao, A. Mao and P. M. Bell, *“Abstracts of the 8th AIRAPT Conference”*, Uppsala, edited by C. M. Backman, T. Johannisson, and L. Tegner (ISBN, Sweden) Vol. **II**, p. 453 (1982).
- [111] D. H. Liebenberg, *Phys. Lett. A*, **73**, 74 (1979).
- [112] H. K. Mao and P. M. Bell, *Science* **203**, 1004 (1979).
- [113] R. S. LeSar, S. A. Ekberg, L. H. Jones, L. A. Schwalbe and D. Schiferl, *Solid State Commn.* **32**, 131 (1979).
- [114] M. Nicol, K. R. Hirsch and W. B. Holzapfel, *Chem. Phys. Lett.* **68**, 49 (1979).
- [115] W. Schroeder, D. A. Webster, *J. Appl. Mech.* **16**, 289 (1949).
- [116] J. H. Burnett, H. M. Cheong and W. Paul, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 3904 (1990).
- [117] S. W. Tozer, H. E. King, Jr., *Rev. Sci. Instrum.* **56** (2), 260 (1985).

- [118] J. A. Tuszynski, B. Mroz, H. Kiefte and M. J. Clouter, *Ferroelectrics* **107**, 161 (1990).
- [119] A. I. Kruglik, M. A. Simonore, E. P. Zhelezin and N. V. Belore, *Sov. Phys. Dokl.* **24**, 596 (1979).
- [120] B. Mroz, H. Kiefte, M. J. Clouter and J. A. Tuszynski, *Phys. Rev. /bf* **B36**, 3745 (1987).
- [121] B. K. Chary, M. N. Shashikala and H. L. Bhat, *Current Science* **55**, 1021 (1986).
- [122] V. Lemos, E. S. Silveira, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho and J. R. Pereira, *Phys. Stat. Sol.* **164**, 577 (1991).
- [123] E. S. Silveira, Tese de mestrado apresentada ao IFGW/UNICAMP, março 1993.
- [124] M. N. Shashikala, N. Chandrakhas, A. K. Sood and A. Jayaraman, in *Recent Trends in High Pressure Research*, edited by A. K. Singh (Oxford & IBH Publishing Co. PVT.LTD., New Deli, 1991) p. 271.

Capítulo 7

APENDICE

I. Introdução ao espalhamento Raman

Quando uma radiação de frequência ω passa através de um meio transparente, a maior parte é transmitida sem alteração da frequência. Uma fração pequena (de 10^{-6} a 10^{-11} da intensidade incidente) sofre uma modificação em frequência descrita por:

$$\omega_e = \omega_i \pm \Omega \quad (7.1)$$

onde Ω são frequências características do material e os índices i e e correspondem a incidente e espalhada respectivamente. Em geral a luz espalhada tem características de polarização que diferem da luz incidente e que dependem da direção de propagação.

Se os processos de absorção e posterior emissão do fóton forem instantâneos (i.e.: não existe qualquer “tempo de atraso” entre a absorção e a emissão - transições virtuais) o processo de espalhamento é chamado de **ESPALHAMENTO RAMAN**. Caso contrário (tempo de atraso finito entre absorção e emissão) o processo chama-se **LUMINESCÊNCIA**.

A predição teórica do efeito foi feita em 1923 por A. Snekal. A primeira observação experimental foi publicada por C. V. Raman e K. S. Krishnan (Nature, março de 1928). Vários líquidos foram analisados em suas experiências usando luz solar e filtros como fonte de radiação. Quase simultaneamente, Landsberg e Mandelstan

observaram o mesmo efeito em cristal de quartzo, usando lâmpada de mercúrio como luz incidente e um espectrógrafo de prisma para análise da radiação espalhada. Pouco depois, Cabanas e Roccard, na França, confirmaram os resultados de Raman. Em fins de 1928, havia cerca de 60 trabalhos publicados sobre o efeito Raman.

Com o desenvolvimento de técnicas de análise foi possível detectar linhas de frequência modificada de $\Omega < 0,5\text{cm}^{-1}$, originadas pelo corrimento Doppler da luz absorvida e reemitida por átomos de gases, líquidos e sólidos. Este efeito foi predito por Brillouin em 1922 e ficou conhecido como espalhamento Brillouin. A primeira observação experimental foi feita por Cross em 1930.

A parte do espectro de luz espalhada que permanece com a mesma frequência da radiação original é conhecida como espalhamento Rayleigh, pois foi quem explicou este tipo de dispersão de luz em 1871. Este efeito consiste na absorção e posterior reemissão da luz por átomos e moléculas do material.

Outro tipo de espalhamento, com frequência igual a radiação incidente, ocorre devido a imperfeições na superfície de cristais, ou partículas de impurezas presentes nos gases ou líquidos. Este, é conhecido como espalhamento de Mie e é bastante pronunciado.

Em experiências Raman, a linha central engloba os espalhamentos Rayleigh, Mie e Brillouin sem resolver, e é freqüentemente referida como linha Rayleigh por simplicidade.

I.1. Efeitos da pressão em espalhamento Raman por sólidos

As vantagens de se aplicar pressão para estudar sólidos vêm sendo reconhecida gradativamente no tempo, desde os trabalhos pioneiros de Bridgman (1940) até hoje. A pressão hidrostática se tornou uma instrumentação de larga utilidade por produzir uma perturbação mais simples e poderosa que a produzida pela temperatura (cuja variação é uma tecnologia já dominada). Por exemplo, no Si uma pressão de 10 GPa produz um decréscimo de volume de 5 % enquanto que toda variação possível de temperatura (desde 0 K até a fusão) altera o volume de apenas 1,8 %. Além disso, os efeitos de temperatura são complicados pela ação paralela da expansão térmica e efeitos populacionais. Neste contexto a pressão entra como ferramenta de isola-

mento dos efeitos populacionais de interesse esclarecendo a interpretação dos efeitos da temperatura.

Os benefícios advindos da aplicação de pressão são apreciáveis também para sólidos cristalinos que apresentam instabilidade estrutural. Sob pressão, qualquer cristal exhibe eventualmente uma ou mais transformações de fase estrutural, acompanhadas por mudanças drásticas de volume ou às vezes pequenas mudanças no parâmetro de rede. Estas mudanças são detectadas no espalhamento Raman, em geral pelo aparecimento de novos picos no espectro.

Para resumir, os principais efeitos da pressão no espalhamento Raman são:

- a) deslocamentos em frequência das excitações elementares, úteis na compreensão dos efeitos anarmônicos;
- b) mudanças na forma de linha se o tempo de vida dos fônons é afetado por pressão através de interações anarmônicas;
- c) mudanças de regras de seleção acompanhando transições de fase estruturais (se o grupo pontual do cristal muda na transição, o tensor Raman pode mudar, o que se manifesta pelo aparecimento de novos picos no espectro).

II. Equipamento experimental

Visto que o espalhamento Raman é um efeito fraco, o uso da excitação mais eficiente, óptica de iluminação e coleção, e sistema de detecção são fatores muito importantes:

- a) fontes de excitação

Atualmente as fontes de luz utilizadas são exclusivamente os lasers. Eles podem ser de emissão contínua a gás (hélio, neônio, argônio ou criptônio) ou a líquido (lasers de corante), ou podem ser pulsados como o de rubi, neodímio ou nitrogênio.

- b) iluminação da amostra e coleção da luz espalhada

Crêterios geométricos para a melhor ilumina o com laser foram publicados por Schwiesow em 1969: simplificadamente, o laser deve ser focalizado na amostra usando uma lente de distância focal f , tão pequena quanto possível.

Se o volume de amostra permitir, a ilumina o e o eixo de observa o devem estar a 90° , tal que a imagem do volume cilíndrico de espalhamento, seja paralelo   fenda do espectrômetro. Esta imagem   focalizada na fenda através de óptica coletora, em geral uma objetiva comercial. A análise do espectro   feita através de um espectrômetro de rede de difrac o.

Os espectr metros são escolhidos com vistas principalmente na sua capacidade de rejei o de luz espúria e seu poder de resolu o. A melhor rejei o da luz espúria permite detectar intensidades espalhadas I_e muito fracas em rela o a intensidade da linha Rayleigh I_r , e próximas delas.

• c) elementos  ticos

No caminho  tico são usados filtros de interferência que permitem passar apenas o comprimento de onda de interesse λ (com $\Delta \cong 10, 50$ ou 100 \AA). Em geral 50 % da potência incidente   absorvida pelo filtro. Para contornar este inconveniente, outros sistemas de filtragem podem ser montados, por exemplo, com prismas e íris de pequena abertura, ou ainda filtros especiais. Para escolher a polariza o da luz incidente são usados rodadores de polariza o contruídos a base de prismas ou lâminas de material birrefringente. A polariza o da luz espalhada   selecionada com lâminas polaróides ou prismas especiais (Nicol, Glenn).

• d) detec o da luz espalhada

A detec o da luz espalhada pode ser feita fotograficamente ou eletronicamente. O primeiro tipo (de importância histórica, porém de uso raro em nossos dias) de detec o   feita com as grades em posi o fixa e a fenda de saída do espectrômetro substituída por uma placa fotográfica. A escolha do filme   feita usando um compromisso entre resolu o e sensibilidade. A sensibilidade diminui e a resolu o aumenta ao se diminuir o tamanho do grão. O tipo de detec o

mais usado hoje em dia é o eletrônico, usando o efeito fotoelétrico para transformar pulsos de intensidade luminosa em pulso de corrente. O instrumento mais usado para este propósito é um fotomultiplicador.

• **e) focalização da amostra e rubi**

Para auxiliar na focalização, uma luneta é utilizada para coletar luz transmitida através das janelas ópticas da DAC e projetá-la em um anteparo. Este sistema permite enxergar por completo a amostra dentro da cela. Isto só é possível devido à cela possuir duas janelas ópticas (com a cela a extremos de safira, isto não é possível, pois apesar de utilizar duas safiras, somente uma se constitui em janela óptica). Com este sistema é possível inclusive saber em que parte da amostra estamos incidindo o laser. O sistema facilita enormemente mudar a incidência da amostra para o rubi a fim de medir o sinal de fluorescência, o qual fornece o valor da pressão "in loco".