

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Cláudio Natálio Lima

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL, TÉRMICA E ÓPTICA DA  
LIGA SEMICONDUTORA NiSb<sub>2</sub>.**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do título de mestre junto ao Pro-  
grama de Pós-graduação em Física da Uni-  
versidade Federal do Amazonas.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

Manaus, AM  
Novembro de 2014

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

L732p Lima, Cláudio Natálio  
Produção e caracterização estrutural, térmica e óptica da liga  
semicondutora Nisb2 / Cláudio Natálio Lima. '201  
64 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Sérgio Michielon de Souza  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do  
Amazonas.

1. Mecano-Síntese. 2. Materiais Nanoestruturados. 3. Estrutura  
cristalina. 4. Nisb2. I. Souza, Sérgio Michielon de II. Universidade  
Federal do Amazonas III. Título

# Agradecimentos

Tenho o privilégio em poder agradecer a todos que direta ou indiretamente fizeram parte do meu curso de mestrado.

Agradeço primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse no Seu tempo, por ser o meu Senhor e amigo nos bons e maus momentos, por ser o maior mestre que alguém pode conhecer e seguir.

Ao Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza pela oportunidade e pelo seu profissionalismo e dedicação na transferência de conhecimentos durante todas as etapas desse trabalho.

Aos meus pais Raimundo e Graciete, pelo amor, incentivo e apoio nas horas difíceis, de desânimo e cansaço.

Em especial aos meus dois filhos Hugo e Gustavo, por compreender a minha ausência, pelo carinho e amor, por fazerem o pouco tempo que temos juntos inesquecíveis.

Aos amigos; Marcílio C. R., Edieliton, Geicilene Katrine, Lilian Rodrigues, Cleverton, Marcílio Bácsy, Teônís Paiva, Elcivan, Madison..., companheiros e irmãos na amizade.

Aos professores Angsula Ghosh, Edgar Aparecido, Hidembergue O. da Frota, Oleg G. Balev, Puspitapallab Chaudhuri, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender.

Ao Prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta por permitir o uso do laboratório sob sua responsabilidade, onde foram feitas as medidas de espectroscopia Raman.

Ao professor e amigo Walter Esteves de Castro Jr., que cedendo seu cartão me ajudou na aquisição de livros e de um notebook, serei eternamente grato pela confiança que depositou em mim.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, ao amor da minha meiga namorada Priscila Carvalho, que sempre foi uma companheira e amiga.

Obrigado a Todos!

# RESUMO

Uma mistura de pós elementares Ni e Sb com composições nominais  $\text{Ni}_{34}\text{Sb}_{76}$  foi submetido à moagem mecânica, que foi dividida em seis etapas seguido de medidas de difração de raios X (DRX). O tempo total de moagem foi de 39 horas. Houve a nucleação da fase NiSb, a qual possui uma grande relevância na cristalização do compósito  $\text{NiSb}_2$ . Sua evolução estrutural foi caracterizada através das seguintes técnicas experimentais: difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman (ER). Os parâmetros estruturais foram refinados pelo Método Rietveld (MR) usando o pacote GSAS. Os resultados alcançados foram comparados com os disponíveis na literatura. Um tratamento térmico foi realizado na amostra NiSb + Sb (resultado de 39 horas de moagem da mistura do pós Ni e Sb) no decorrer de 9 horas com temperatura variáveis (25 °C, 100 °C, 200 °C e 300 °C) seguido de medidas de DRX *in situ* na amostra, onde observou-se uma mudança estrutura da amostra em 200 °C. Em 300 °C o DRX constata a cristalização da fase  $\text{NiSb}_2$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Uma medida de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi efetuada afim de corroborar com as medidas de DRX *in situ* e notou-se que  $\text{NiSb}_2$  cristaliza em 263 °C, enquanto que  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  cristaliza em 309 °C. Medidas de ER foram realizadas, em diferentes potências do laser, na amostra tratada termicamente, não sendo observados modos vibracionais do  $\text{NiSb}_2$  e NiSb.

# Abstract

A mixture of simple powders of *Ni* and *Sb* with a nominal composition of  $Ni_{34}Sb_{76}$  was submitted to mechanical milling, a process divided in six steps and followed by a X-ray diffraction (XDR) measurements. The duration of the milling was of 39 hours. A nucleation of a *NiSb* phase occurred, which holds a profound relevance in the cristaliza-tion of  $NiSb_2$ . Its structural evolution was characterized by the following experimental techniques: X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy (ER). The structural para-meters were refined by the Rietveld method (MR) using the GSAS package. A comparison between the results obtaind and the information present in the literature was done. A thermal treatment that lasted 9 hours was performed in the  $NbSb + Sb$  sample (obtained after 39 hours of milling on the original sample), with varying temperatures (25 °C, 100 °C, 200 °C and 300 °C), followed by X-ray diffraction measurements in sito by which a change in the sample structure was observed at 200 °C. At 300 °C it was observed in the XDR patterns the nucleation of  $NiSb_2$  and  $Sb_2O_3$  phases. A Differential Scanning Calorimetry was (DSC) performed for confirmation of the XDR results. It was noted that  $NiSb_2$  nucleates at 263 °C, while  $Sb_2O_3$  crystalised only at 309 °C. Measures of Raman spectroscopy were performed in various laser power levels, on the heat treated sample, were the vibrational modes of  $NiSb_2$  and *NiSb* were not found.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentos teóricos</b>	<b>5</b>
2.1	Materiais Nanoestruturados (MNs)	5
2.2	Técnicas Experimentais	8
2.2.1	Mecano-Síntese (MS)	8
2.2.2	Difração de raios X (DRX)	11
2.2.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	14
2.2.4	Espectroscopia Raman (ER)	18
2.3	Método de Rietveld (MR)	25
<b>3</b>	<b>Procedimento Experimental</b>	<b>31</b>
3.1	Produção da Amostra	31
3.2	Difração de raios X	31
3.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	33
3.4	Espectroscopia Raman (ER)	34
3.5	Infraestrutura e Apoio Técnico	34
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>36</b>
4.1	Análise por DRX	36
4.1.1	Tratamento Térmico	48
4.2	Análise por DSC	51

4.3	Análise por ER . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>57</b>

# Lista de Figuras

1.1	Diagrama de fases NiSb [13]. . . . .	2
2.1	Esquema bi-dimensional de um material nanométrico. Os círculos pretos e brancos representam as componentes cristalina e interfacial respectivamente [25]. . . . .	6
2.2	Esquema das fases do processo de moagem de misturas de pós dúcteis [29].	9
2.3	(a) Moinho SPEX (modelo 8000), (b) cilindro e as esferas de aço inoxidável.	10
2.4	Conjunto de planos paralelos de um retículo cristalino idealizado que se assemelha a uma rede cristalina. . . . .	12
2.5	Diferença de caminho ótico dos feixes 1 e 2 entre dois planos de uma estrutura que se assemelha a uma rede cristalina. . . . .	13
2.6	Esquema da célula de DSC: Mostra os componentes principais envolvidos em uma análise térmica de DSC [41]. . . . .	16
2.7	Esquema de uma Curva típica de DSC no sentido de aquecimento. Na figura $T_g$ -temperatura de transição vítrea ( há alteração da capacidade calorífica, observando-se alteração da linha de base), $T_{on-set}^{cris.}$ (“on-set temperature”) temperatura início da cristalização, $T_{off-set}^{cris.}$ (“off-set temperature”) temperatura do fim da cristalização, $T_c$ -temperatura máxima de cristalização, $T_m$ - temperatura máxima de fusão, $\Delta_{cris.}H$ e $\Delta_{fus.}H$ são as entalpias de cristalização e de fusão, respectivamente [42]. . . . .	17



2.8	Espectro de Raman, mostrando a linha refletida, de alta intensidade, e as bandas de Stokes (correspondente à $h(\nu_0 - \nu_{vib})$ : os fótons perdem energia e a molécula ganha) e a banda anti-Stokes (correspondente à $h(\nu_0 + \nu_{vib})$ : os fótons ganham energia e a molécula perde) . . . . .	19
2.9	Os ruídos mais importantes da Espectroscopia Raman [50]. . . . .	24
3.1	(A) À esquerda cilindro com tampa e esferas, e à direita pó sendo adicionado ao cilindro, (B) Moinho Vibratório SPEX (modelo 8000) com cilindro fixado e (C) Glove Box – LSCN. . . . .	32
3.2	Phillips X’Pert (Holanda). . . . .	32
3.3	A direita mostra o Shimadzu DSC-60. . . . .	33
3.4	(A) mostra o espectrômetro Jobin-Yvon iHR550, (B) Microscópio, (C) laser de diodo com $\lambda = 532nm$ e (D) Caminho percorrido pelo laser. <b>Fonte:</b> Laboratório de Óptica de Materiais - Optima do Departamento de Física da UFAM . . . . .	35
4.1	Padrões de DRX da mistura <i>Ni</i> e <i>Sb</i> moída por diferentes períodos de tempo. . . . .	37
4.2	Espectro DRX <i>Ni</i> e <i>Sb</i> moído por 39 horas, juntamente com a curva simulada e a linha diferença. . . . .	38
4.3	Representação gráfica da linearização da Equação de Williamson-Hall da fase <i>NiSb</i> em 15 horas de moagem. . . . .	40
4.4	Volume em função do tempo de moagem do <i>NiSb</i> , <i>Sb</i> e <i>Ni</i> . . . . .	41
4.5	Densidade em função do tempo de moagem do <i>NiSb</i> , <i>Ni</i> e <i>Sb</i> . . . . .	42
4.6	Tamanho médio de cristalito ( $d_1$ ) do <i>NiSb</i> , <i>Sb</i> e <i>Ni</i> para cada tempo de moagem. . . . .	43
4.7	Tamanho médio de cristalito ( $d_2$ ) do <i>NiSb</i> , <i>Sb</i> e <i>Ni</i> para cada tempo de moagem. . . . .	44
4.8	Tamanho médio de cristalito ( $d_1$ e $d_2$ ) do <i>NiSb</i> para cada tempo de moagem. . . . .	45

4.9	Percentual do $NiSb$ , $Sb$ e $Ni$ durante o processo de moagem. . . . .	46
4.10	Evolução da microdeformação da rede para cada tempo de moagem. . . . .	47
4.11	Evolução da estrutura $NiSb + Sb$ em função da temperatura. . . . .	48
4.12	Estrutura cristalina tipo marcassita. Dados estruturais do $NiSb_2$ [64]. . . . .	49
4.13	Curva DSC para $NiSb + Sb$ , resultado da moagem de 39 horas. . . . .	51
4.14	Medidas de Micro-Raman da mistura $Ni + Sb$ moído durante 39h. . . . .	52
4.15	Medidas de Micro-Raman em 5 pontos diferentes da amostra. . . . .	53
4.16	Ajuste de curva utilizando Lorentzianas do Espectro Raman do $Ni + Sb$ moído por 39h. . . . .	54
4.17	Espectros Raman para o $NiSb + Sb$ tratado termicamente em $309\text{ }^{\circ}C$ . . . . .	55
4.18	Espectros Raman em 5 pontos diferentes da amostra $NiSb + Sb$ tratado termicamente em $309\text{ }^{\circ}C$ . . . . .	56

# Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros estruturais do NiSb obtidos por meio dos padrões simulados.	39
4.2	Características estruturais do Sb angariados através dos padrões simulados.	39
4.3	Propriedades estruturais do Ni adquiridos mediante os padrões simulados.	39
4.4	Picos referentes ao NiSb, NiSb <sub>2</sub> e Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	50

# Capítulo 1

## Introdução

Nas atuais conjunturas da sociedade contemporânea, o estudo de materiais nanoestruturados (MNs) tem atraído atenção da comunidade científica como um todo, por apresentarem propriedades físicas de relevante importância ao desenvolvimento de aplicações científicas e tecnológicas em diversas áreas [1, 2]. Dentre as investigações vigentes realizadas sobre os materiais nanoestruturados, tem-se que os ramos das propriedades físicas que mais se destacam são: mecânica, óptica, elétrica e a térmica, cujas características vão desde: dureza, resistência à fadiga e à corrosão, elasticidade, superelasticidade, reflectância, fotocondutividade, valor de gap óptico e absorbância, susceptibilidade e magnetização, difusividade, calor específico até ao poder termoelétrico.

As possíveis aplicações de MN's tem suas utilidades em revestimentos para blindagem contra radiações eletromagnéticas [3], desenvolvimento de fármacos para combate ao câncer via aquecimento magnético [4], fabricação de próteses ortodônticas e ósseas [5], fabricação de equipamentos cirúrgicos [6], mídia para gravação óptica em CD e DVD-RAM [7], elementos estruturais para construções anti-terremotos [8], memórias ópticas e dispositivos fotônicos, transmissão em infravermelho [9, 10], núcleos de transformadores [11], armazenamento de energia [12], etc.

É notório as variedades e o números de aplicações, e a comunidade científica aumenta essa lista a cada vez mais, tanto no que se refere a materiais nanoestruturados policristali-

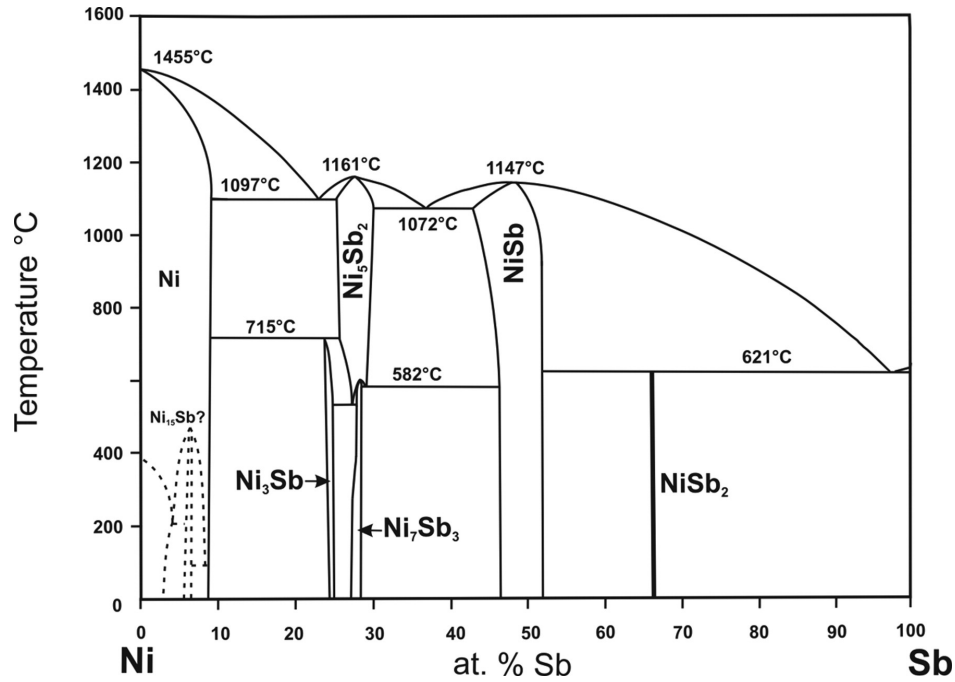


Figura 1.1: Diagrama de fases NiSb [13].

nos quanto a MN's vítreos (ou amorfos). O conhecimento estrutural dos materiais, ao que diz respeito a seus arranjos atômicos, é parte importante do processo de análise das propriedades físicas e químicas, bem como na manipulação e adequação dessas propriedades a aplicações específicas.

Os metais antimonados são materiais com propriedades físicas úteis. Seus compostos binários nas suas fases intermediárias permitem diversas composições que dependem de cada sistema. A Fig.1.1 mostra o diagrama de fases do *NiSb*. Observa-se que abaixo da temperatura 1147 °C existe a fase intermediária *NiSb* na fração de 50% de *Ni* e *Sb*. A fase *NiSb<sub>2</sub>* existe abaixo da temperatura de 621 °C na composição de 34% de *Ni* e 66% de *Sb*, a qual será objeto de estudo deste trabalho.

Os compostos antimonados intermetálicos *MSb<sub>n</sub>* (*M = In, Cr, Co*, com *n = 1, 2, 3*, respectivamente), têm sido de grande interesse como eletrodos negativos para baterias de lítios recarregáveis [14–16]. Os mono-antimonetos (*n = 1*) têm sido utilizados como

catalisadores para a desidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos. De um modo geral, os metais de transição mono-antimonetos, cristalizam na estrutura do tipo  $NiAs$  [17]. Os di-antimonetos ( $n = 2$ ) cristalizam na estrutura ortorrômbica marcassita ( $CrSb_2$ ,  $FeSb_2$ ,  $CoSb_2$  e  $NiSb_2$ ) [18], estes compostos são preparados por processos físicos térmicos em que os elementos são fundidos em tubos de quartzo com ar parcialmente evacuados e, em seguida, recozidos a uma temperatura elevada durante vários dias. Para reduzir as etapas de reação e custos, vários novos métodos e técnicas como hidrotérmicas e mecano-síntese (MA) têm sido desenvolvidas. Xie e colaboradores [19], descreveram um novo método para sintetizar o composto  $NiSb_2$  por uma rota solvotérmica. Esse método mostra os principais picos de difração de  $NiSb_2$  numa estrutura marcassita com pequenos picos de difração  $NiSb$  e  $Sb$  [20].

Este trabalho tem como objetivos a produção e caracterização estrutural térmica e óptica do pó nanoestruturado da liga semicondutora  $NiSb_2$ . A produção foi feita através do processo de Mecano-Síntese (Mechanical Alloying) (MS) em 39h de moagem sem quaisquer aditivos e com 9h de tratamento térmico. Foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia Raman (ER) e o Método de Rietveld (MR) com o intuito de caracterizar o compósito. A DRX foi utilizada para caracterizar o  $NiSb$  e  $NiSb_2$  através do refinamento dos parâmetros estruturais usando o Método de Rietveld. A medida de DSC possibilitou obter a temperatura de cristalização, enquanto que o espalhamento Raman (ER) foi utilizado para investigar as propriedades vibracionais (ópticas) das ligações atômicas. Mesmo a liga  $NiSb_2$  tendo um potencial tecnológico, dentre os quais podemos citar a potencialidade de  $NiSb_2$  ser o eletrodo negativo para baterias de Li-íon [21, 22], nenhum estudo experimental foi encontrado na literatura que mencione os modos Raman e a Calorimetria Diferencial de Varredura.

Esta dissertação é organizada em mais 4 capítulos. No capítulo 2 são abordadas as técnicas experimentais utilizadas e o Método de Rietveld, o capítulo 3 descreve o procedimento experimental empregado na produção e caracterização do material aqui

estudado, no capítulo 4 os resultados são apresentados e discutidos, e as conclusões finais são apresentadas no capítulo 5.

# Capítulo 2

## Fundamentos teóricos

Os fundamentos teóricos que foram utilizados na caracterização estrutural da liga  $NiSb_2$  serão abordados neste capítulo.

### 2.1 Materiais Nanoestruturados (MNs)

Os MNs pertencem à classe de materiais que possuem tamanhos de sua estrutura menores, de duas a três ordens de magnitude, do que os materiais tradicionais como os usados na indústria de microeletrônicos. Esses materiais vem sendo estudados em detalhes, desde o final dos anos oitenta, quando técnicas experimentais foram desenvolvidas para sintetizar pós ultrafinos [23].

Um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (pelo menos em uma direção) na ordem de poucos nanômetros, tipicamente de (1 a 100)  $nm$  [24]. Tais materiais podem ser divididos em categorias de acordo com a sua dimensionalidade (número de dimensões nas quais o material tem modulações nanométricas), que são: *I*) estruturas em camadas ou laminares, *II*) estrutura filamentar e *III*) estruturas cristalinas. As nanoestruturas unidimensionais ( $1D$ ) são estruturas em camadas ou laminares, ou seja, as dimensões de comprimento e largura são muito maiores do que a espessura, que é da ordem de alguns nanômetros, já as



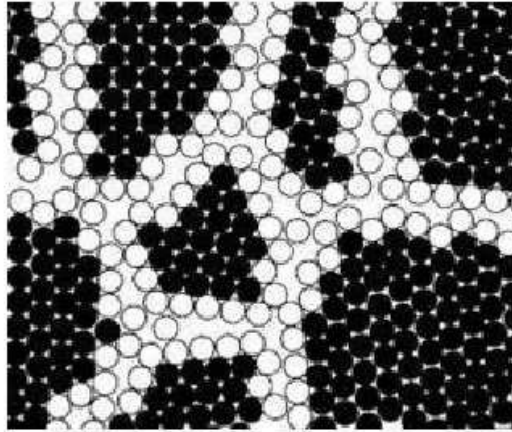


Figura 2.1: Esquema bi-dimensional de um material nanométrico. Os círculos pretos e brancos representam as componentes cristalina e interfacial respectivamente [25].

nanoestruturas bidimensionais ( $2D$ ) podem ser chamadas de filamentar, pois a largura ou diâmetro são de dimensões nanométricas, é muito menor do que o comprimento. Dentre esses materiais, o mais comum são as nanoestruturas tridimensionais ( $3D$ ) por possuírem três dimensões de tamanho nanométrico, e são denominados de cristalitos. Os MNs são constituídos principalmente por cristalitos, e podem conter fases cristalinas, quase cristalinas ou amorfas, e também podem ser metais, cerâmicas, polímeros ou de materiais compósitos [24].

Estruturalmente os MNs são metaestável (corresponde a qualquer estado diferente do estado de equilíbrio) e também descritos por duas componentes; uma chamada de cristalina e a outra de interfacial. A Fig.2.1 mostra um modelo esquemático de um material nanométrico.

A componente cristalina, substancialmente possui a mesma estrutura dos materiais *bulk* (ordem de longo alcance). Essencialmente, a minimização da energia livre existente entre os átomos que compõem o material forma uma estrutura cristalina. No que diz respeito a cristal perfeito, é aquele que minimiza o seu estado de energia livre. No entanto,

os materiais do tipo *bulk* não atingem um nível de energia para serem considerados perfeitos. Desta maneira, os materiais cristalinos sempre estão suscetíveis a defeitos agregados a tensões, deformações, etc. Quanto à estrutura da componente interfacial, a energia livre é minimizada através do campo de potencial gerado pelos cristais adjacentes. Dessa maneira, a estrutura da componente interfacial está sujeita tanto a forças de ligação interatômica quanto a desorientação relativa dos cristais adjacentes. Por outro lado, a técnica empregada na produção dos MNs também influenciará na estrutura da componente interfacial, pois diferentes tipos de defeitos podem ser introduzidos (lacunas, contorno de grão, tensões, defeitos de encaixe entre diferentes estruturas, deformações, discordâncias, linhas de defeitos, falhas de empilhamentos, etc.) relacionado ao método de fabricação utilizado para síntese dos mesmos. O número de átomos em ambas as componentes é semelhante.

Em princípio qualquer método capaz de produzir grãos (constituído por cristalitos) muito fino pode ser usado para obter MNs, tais como; solidificação rápida, deposição de plasma, deposição por feixe molecular epitaxial, entre outros. Um método de fabricação muito eficiente é a Mecano-Síntese (MS), usualmente conhecida como *Mechanical Alloying* [26].

As características elétricas, magnéticas, mecânicas, térmicas e ópticas dos MNs dependem diretamente do tamanho, estrutura e, obviamente, composição química dos seus cristalitos [25]. Dessa forma a produção e caracterização de MNs, tem sido uma fonte de grande interesse científico, por apresentar potencialidade tecnológica, sendo que os MNs, de interesse industrial, são aqueles que podem ser sintetizados (reproduzido) em baixas temperaturas devido ao custo e processados em diferentes maneiras, permitindo assim a manipulação do material em temperatura ambiente.

## 2.2 Técnicas Experimentais

### 2.2.1 Mecano-Síntese (MS)

A MS é uma técnica de processo de pó que permite a produção de materiais homogêneos a partir de misturas de pós de elementos puros ou combinados, num moinho de alta energia. Este método de síntese de materiais foi primordialmente desenvolvido em torno de 1966 por John Benjamin e seus colaboradores do Laboratório de Pesquisa Paul D. Merica do Nickel Company International (INCO), com o intuito de produzir uma superliga à base de *Ni* e *Fe* para aplicações na indústria aeroespacial [26]. A técnica MS destaca-se pelo fato de produzir materiais nanocristalinos [27], amorfos [28], soluções sólidas [26] com baixo custo, e também a possibilidade de produção de novas ligas. Além disso, as limitações impostas pelos diagramas de fase não se aplicam.

O método de MS consiste em: *i*) depositar dentro de um recipiente cilíndrico, geralmente de aço inoxidável, uma mistura de pós elementares (amostra) de alta pureza na composição desejada e esferas maciças (geralmente também de aço inoxidável); *ii*) fecha-se o conjunto de pós e esferas em atmosfera inerte, *Ar* (Argônio) ou  $N_2$  (gás Nitrogênio), com o intuito de evitar oxidações; *iii*) monta-se em um moinho vibratório.

As partículas, quando submetidas a colisões de alta energia no interior de um moinho, passam por processos de aglomerações/soldaduras e fraturas. De modo físico, o processo de formação de novos materiais por MS pode ser descrito em cinco etapas, que foram identificadas por Benjamin e Volin [29]. Na Fig.2.2, moldado destes autores, são mostrados os eventos principais desse processo. Na etapa (*I*) acontece a redução do tamanho e a deformação plástica das partículas, adquirindo uma forma achatada (formato de agulha ou lamelar). O acúmulo dessas ocorrências depende da ductilidade do material e da energia de colisão das bolas de moagem. O aumento da área de superfície aumenta progressivamente a probabilidade de soldagem a frio dessas partículas, acarretando um aumento do tamanho médio de partícula. A etapa (*II*) é caracterizada pela predominância do evento de soldagem a frio entre partículas, é nesse estágio que ocorre a formação de partículas

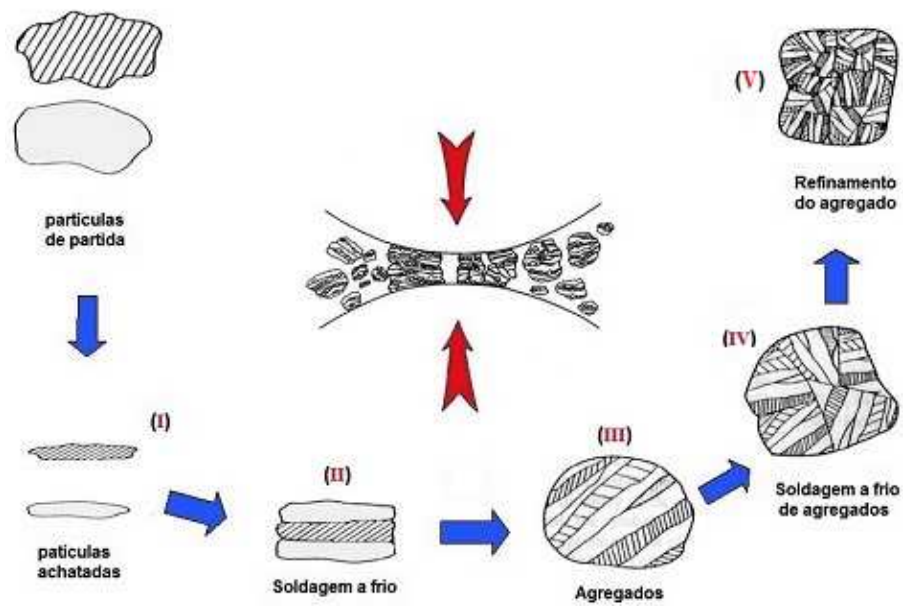


Figura 2.2: Esquema das fases do processo de moagem de misturas de pós dúcteis [29].

com composição mais homogênea de várias camadas paralelas (formação de estrutura lamelar). Na etapa (III) verifica-se a redução da estrutura lamelar que acarreta o surgimento de agregados, causando a divisão da mesma em forma equiaxial. A etapa (IV) apresenta a formação aleatória de novas partículas compósitas, devido às colisões realizadas pelas esferas. Há um acúmulo de deformação plástica e um acréscimo do endurecimento e de fratura e repetidas soldagens a frio. Na etapa (V) a distribuição de tamanho de partículas compósitas são próximas, com a composição química homogênea e máxima dureza. O favorecimento das reações de estado sólido é garantido pelas componentes interfaciais da mistura com elevada energia negativa. Dessa forma, essas junções possibilitam a nucleação de novas fases (cristalinas e/ou amorfas).

Apesar de aparentemente simples a MS é um processo complexo, pois envolve a otimização das variáveis do processo [26], que são alguns dos parâmetros mais importantes que têm efeito direto na constituição da fase e/ou da microestrutura desejada. A qualidade do produto final adquirido por meio do processo de MS depende das seguintes var-



Figura 2.3: (a) Moinho SPEX (modelo 8000), (b) cilindro e as esferas de aço inoxidável.

íveis do processo: (a) tipo (características específicas, exemplo velocidade) do moinho; (b) tempo de moagem; (c) atmosfera/meio de moagem; (d) interação e/ou relação dos pós elementares; (e) razão entre as massas das esferas e da amostra; e (f) temperatura. Dependendo destas variáveis, pode-se obter materiais amorfos, quase cristalinos, nanocristalinos e soluções sólidas metaestáveis e/ou supersaturadas. Os problemas com contaminação do pó processado pelas ferramentas de moagem e/ou agentes de controle têm sido reportados para eliminar e/ou reduzir estes efeitos, e também têm sido proposto métodos com base na escolha correta das variáveis do processo.

Na MS o material se forma pela transferência de energia proveniente de colisões mecânicas entre esferas de aço e paredes do recipiente de moagem acoplado a um motor elétrico chamado de moinho vibratório. Há vários tipos de moinhos e os mais utilizados são: o convencional horizontal, o vertical, o vibratório e o planetário. Neste trabalho utilizamos o moinho vibratório SPEX (modelo 8000) classificado como moinho de alta energia [26]. A Fig.2.3 mostra o moinho de alta energia, o cilindro e as esferas de aço inoxidável, um equipamento equivalente a esse foi utilizado para produzir a amostra estudada nessa dissertação.

O moinho possui um movimento de vibração em que o cilindro realiza movimentos

em forma de “8”. A combinação da amplitude de vibração ( $\sim 5 \text{ cm}$ ) com velocidade de rotação (1200 rpm) atribuem altas velocidades ( $\sim 5 \text{ m/s}$ ) às esferas no interior do recipiente e, conseqüentemente, as forças de impacto das esferas são elevadas [30].

Um dos fatores que se deve dar atenção em um procedimento de moagem é a contaminação da amostra que se dá por meio de dois fatores: *I*) Ação mecânica da moagem em que bolas e vaso se desgastam durante o processo, contaminando a amostra sob processamento. Uma solução para este fator de desgaste é a otimização da intensidade de moagem no intuito de diminuir o tempo necessário para se chegar ao resultado desejado. *II*) Contaminação também se dá por reações químicas do material em pó com a atmosfera, cuja solução está na adoção de atmosferas de moagem apropriadas. A escolha do material do vaso e das esferas de moagem pode minimizar o problema.

### **2.2.2 Difração de raios X (DRX)**

A difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais cristalinos. A DRX possibilita uma grande variedade de usos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciência dos materiais, engenharia metalúrgica, química e de minas, além de geociências [31], dentre outros. A DRX tem se mostrado uma técnica muito eficaz na caracterização de materiais nanoestruturados [32], mas também pode ser muito útil no estudo de materiais cristalinos [33], sendo que nos possibilita obter informações acerca do grupo espacial, parâmetros de rede, posição de átomos dentro da célula unitária, tamanho médio de cristalitos, microdeformações, orientação preferencial, distribuição angular, distância entre os primeiros vizinhos, etc [34]. Assim, a principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

A DRX descreve o caso da interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos de um material, relacionado ao espalhamento coerente (onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidentedente, ou seja uma colisão elástica). A técnica baseia-se na incidência da radiação em uma amostra e na

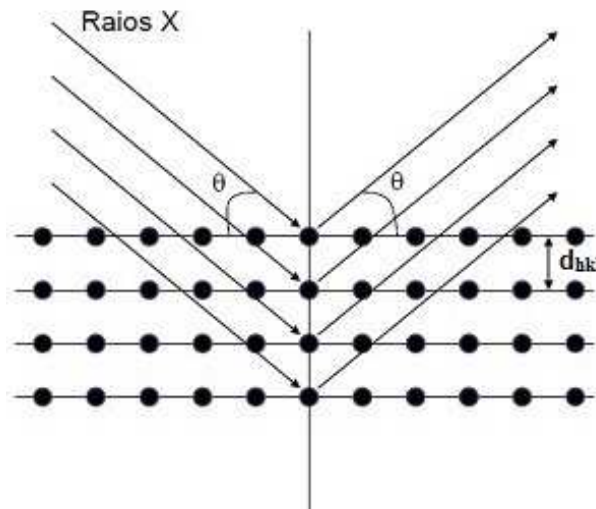


Figura 2.4: Conjunto de planos paralelos de um retículo cristalino idealizado que se assemelha a uma rede cristalina.

detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a *Lei de Bragg*, que é expressa pela Eq. 2.2.

A Fig.2.4 mostra um conjunto de planos paralelos de um arranjo simétrico de átomos de um sólido cristalino idealizado com distância interplanar ( $d_{hkl}$ ). Incidindo feixes de raios X de comprimento de onda  $\lambda$  sobre este conjunto de planos paralelos, podemos analisar a difração de raios X como resultado da reflexão dos raios X pelos planos paralelos, sendo que para haver difração num dado ângulo  $\theta$  é necessário que as ondas difratadas sofram interferência construtiva. Examinaremos a diferença de caminho óptico percorrido pelos feixes 1 e 2, como mostra a Fig.2.5. O feixe 2 percorre a distância  $A + B$  a mais que o feixe 1, conforme a Eq.2.1;

$$A + B = 2 \cdot A = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta. \quad (2.1)$$

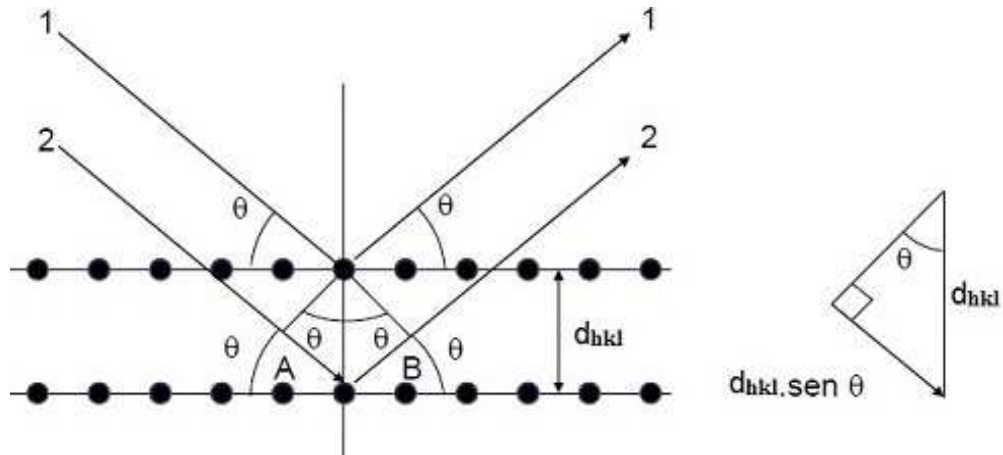


Figura 2.5: Diferença de caminho ótico dos feixes 1 e 2 entre dois planos de uma estrutura que se assemelha a uma rede cristalina.

Dessa forma, para que as ondas dos feixes 1 e 2 sofram interferência construtiva, a diferença de caminho ótico ( $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$ ) entre elas tem que ser um número inteiro de comprimento de ondas ( $n \cdot \lambda$ ), assim temos;

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (2.2)$$

Eq.2.2 que representa a *lei de Bragg* é uma consequência da periodicidade da rede, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente,  $n$  é um número inteiro,  $\theta$  o ângulo de Bragg (ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalino) e  $d_{hkl}$  é a distância entre os planos cristalinos com índices Miller ( $hkl$ ), sendo que  $d_{hkl}$  depende de valores de ( $hkl$ ) e dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  de suas respectivas estruturas [34,35]. A *lei de Bragg* não é uma lei fenomenológica, pois a estrutura é real, ou seja, a densidade eletrônica é distribuída em toda a célula unitária, não somente no plano.

Existem alguns elementos que influenciam na intensidade da radiação espalhada, já que o átomo não é uma carga pontual, e sim uma distribuição espacial de carga, ou seja elétrons organizados em diferentes níveis energéticos. O espalhamento a partir de uma região com densidade eletrônica, pode ser expresso pelo *Fator de Estrutura*  $S_{hkl}$ , que é



o termo mais expressivo na intensidade do feixe difratado por cada plano da família  $hkl$  de uma célula unitária, onde *Fator de Estrutura*  $S_{hkl}$  é definido pela Eq.2.3:

$$S_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot \exp[-2\pi i \cdot (x_j h + y_j k + z_j l)], \quad (2.3)$$

tem-se que, na Eq.2.3;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller,  $x_j$ ,  $y_j$  e  $z_j$  são as coordenadas fracionárias da posição do  $j$ -ésimo átomo na célula unitária,  $N$  é o número de átomos na célula unitária, e  $f_j$  é o fator de espalhamento do  $j$ -ésimo átomo da célula unitária e todos os átomos contribuem para todas as direções [34]. Dessa forma,  $S_{hkl}$  é um número complexo que representa o espalhamento de raios X por todos os componentes da célula unitária, cuja intensidade da reflexão de Bragg é proporcional a  $|S_{hkl}|^2$ , portanto, a análise da Eq.2.3 admite relacionar os picos de difração presentes nos padrões DRX a tipos de estruturas atômicas bem determinadas.

A partir de informações cristalográficas, com seu padrão de DRX medido experimentalmente, pode se fazer uso desses dados para caracterizar o material através de métodos de ajustes que possibilitem a análise do padrão de DRX medido experimentalmente. Na próxima sessão abordaremos uma técnica que possibilita, simultaneamente, executar refinamento de: célula unitária, estrutura cristalina, e também a análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial. Na subseção a seguir, iremos tratar da análise térmica descrita como *Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*, uma técnica que pode corroborar a outras técnicas de análises experimentais como DRX, Raman, entre outras.

### 2.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica termoanalítica é um ramo da ciência que estuda as propriedades físicas e químicas de um material e/ou substância através de produtos de reação medidas em função da temperatura, enquanto o material e/ou substância é submetida a um programa controlador de temperatura [36, 37]. Uma técnica térmica, para que possa ser considerada

como termoanalítica, deve satisfazer três critérios : *I*- Uma propriedade física tem que ser medida, *II*-A medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) como função da temperatura, *III*- A medida tem que ser feita sob um programa controlador de temperatura.

Dentre as técnicas difundidas e utilizadas são: Termogravimetria, Termogravimetria Derivada (TG, DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Detecção de gás desprendido (EGA), Análise termomecânica (TMA), etc. Essas técnicas permitem obter informações com respeito à variação de massa, estabilidade térmica, água livre e água ligada, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc [38]. Nessa dissertação a técnica DSC de fluxo de calor foi utilizada para o estudo da liga  $NiSb_2$ , pois a DSC de fluxo de calor permite identificar e quantificar reações exotérmicas e/ou endotérmicas em um determinado intervalo de temperatura.

A DSC, mede a diferença de energia fornecida à substância (*A*) em análise e a um material de referência (*R*) em função da temperatura, enquanto estas são submetidas a uma programação controlada de temperatura [39], ou seja baseia-se em medir o fluxo de calor que a amostra absorve ou emite em função do tempo ou da temperatura [40]. É aplicada para investigações de mudanças termodinâmicas que ocorram durante o aquecimento da substância. A Fig.2.6 mostra esquematicamente a célula de DSC de fluxo de calor, sendo constituída por um cilindro (forno - fonte de calor) que transfere calor para a amostra (*A*) e para a referência (*R*) através de um disco termoelétrico. Gás inerte e pré-aquecido é inserido dentro do forno para evitar a oxidação no sistema. Fios de dois metais distintos são unidos por sua extremidade e conectados ao conjunto disco termoelétrico para formar um circuito fechado (termopares) que monitoram diretamente a temperatura das amostras.

A análise por DSC é essencial para estudar transições de fase, no que diz respeito a fusão, as transições vítreas, ou decomposições exotérmicas (transição cristalina/relaxamento

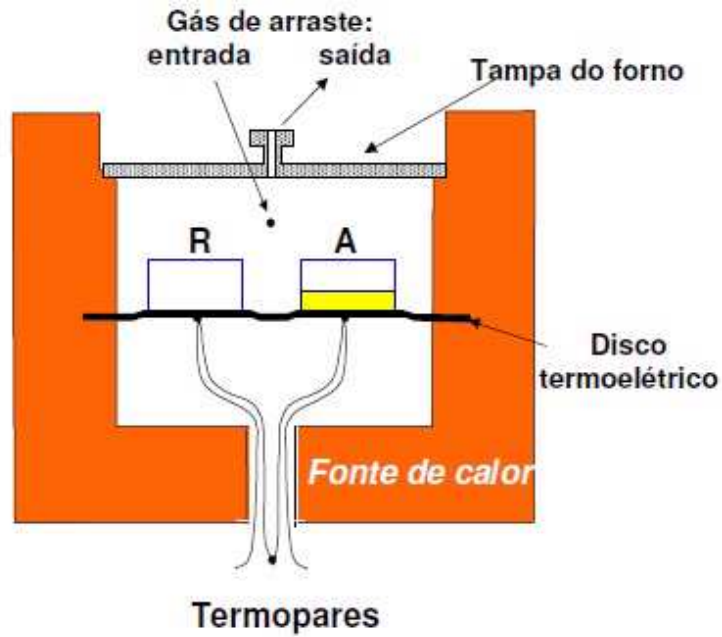


Figura 2.6: Esquema da célula de DSC: Mostra os componentes principais envolvidos em uma análise térmica de DSC [41].

estrutural), endotérmicas (Fusão/Vaporização), capacidade térmica, etc. Essas transições envolvem mudanças de energia, absorção ou liberação de energia correspondente ao processo endotérmico ou exotérmico respectivamente, ou alterações da capacidade de calor que podem ser detectadas com grande sensibilidade [40].

A Fig.2.7 apresenta uma curva típica de DSC (termograma), na qual observar-se alguns efeitos que podem surgir devido as transições de primeira ou de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam picos devido a absorção ou liberação de energia, ou seja, variação de entalpia (endotérmica ou exotérmica), e dão origem à formação de picos, chamado pico entálpico. Os picos positivos indicam que o processo é exotérmico, designando que foi cedido energia à referência, já os picos negativos para processo endotérmico, revelando que a energia é fornecida à amostra. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica  $C_p$  (transição vítrea) porém sem variações de entalpia, não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como

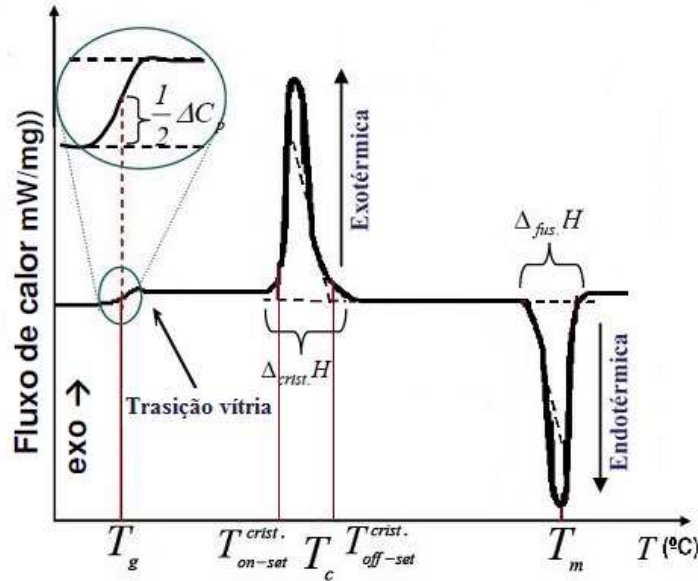


Figura 2.7: Esquema de uma Curva típica de DSC no sentido de aquecimento. Na figura  $T_g$ -temperatura de transição vítrea ( há alteração da capacidade calorífica, observando-se alteração da linha de base),  $T_{on-set}^{crist.}$ - (“on-set temperature”) temperatura início da cristalização,  $T_{off-set}^{crist.}$ - (“off-set temperature”) temperatura do fim da cristalização,  $T_c$ - temperatura máxima de cristalização,  $T_m$ - temperatura máxima de fusão,  $\Delta_{crist.}H$  e  $\Delta_{fus.}H$  são as entalpias de cristalização e de fusão, respectivamente [42].

um deslocamento da linha base.

O termograma de DSC pode ser usado para calcular as variações de entalpia ( $\Delta H$ ) existentes nas transições de fase, pois a área compreendida entre os picos e a linha de base traduz a medida do calor absorvido ou liberado (entalpia) durante a transição de fase. Dessa forma a variação de entalpia de transição pode ser expressa através da Eq.2.4, como:

$$\Delta H = k \cdot A, \quad (2.4)$$

onde  $\Delta H$  é a variação de entalpia de transição,  $k$  é a constante calorimétrica, sendo que  $k$  é variável de instrumento para instrumento e pode ser determinada através da análise de uma amostra referência com  $\Delta H$  conhecida, e  $A$  é a área sob a curva. Matematicamente, outra forma de calcular  $\Delta H$  numa transição de primeira ordem, a pressão constante,

pode ser dada pela Eq.2.5 da seguinte forma:

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_1} C_p dT, \quad (2.5)$$

onde  $T_0$  e  $T_1$  são o início e o fim da transição térmica. Todavia, no decorrer da transição,  $C_p$  não permanece constante, sendo assim, devemos usar a expressão do integral. Vale salientar que o interesse não se centra apenas nas entalpias referentes aos picos endo e exotérmicos que aparecem na curva, mas também nas temperaturas características de todas as transições existentes.

É importante ressaltar que nenhuma grande precisão pode ser obtida sem um rígido controle das variáveis que afetam as curvas DSC, que são: massa da amostra, estado físico inicial da amostra, velocidade de varrimento, composição dos cadinhos, atmosfera dos fornos, resistência térmica e a taxa do fluxo de calor.

#### 2.2.4 Espectroscopia Raman (ER)

A ER é uma técnica fotônica, que consiste no espalhamento inelástico de luz (espalhamento Raman) pela matéria, fornecendo informações química e estrutural de praticamente quaisquer composto ou material (exceto metal), seja ele orgânico ou inorgânico. As informações que a ER fornece é a respeito das características vibracionais dos sólidos, líquidos ou gases, e também as característica rotacionais das moléculas. O fenômeno de espalhamento de luz inelástica que permite o estudo de rotações e vibrações molecular foi descrito pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, em 1928, através do estudo sistemático do espalhamento da luz por vários líquidos e sólidos [43–46], que acarretou na obtenção do Prêmio Nobel de Física em 1930.

Na ER os níveis de energia molecular são investigados analisando-se as frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas. Em um experimento típico, um feixe monocromático de radiação (*laser*) incidente passa através de uma amostra e a radiação espalhada a partir da face frontal da amostra é monitorada. Aproximadamente, apenas

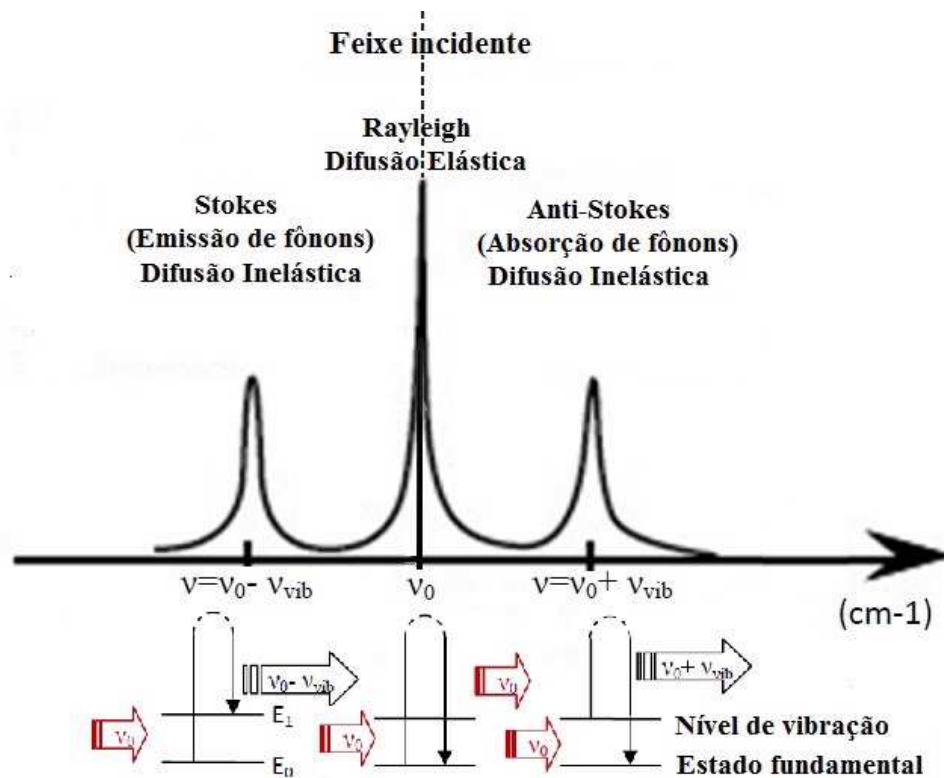


Figura 2.8: Espectro de Raman, mostrando a linha refletida, de alta intensidade, e as bandas de Stokes (correspondente à  $h(\nu_0 - \nu_{vib})$ : os fótons perdem energia e a molécula ganha) e a banda anti-Stokes (correspondente à  $h(\nu_0 + \nu_{vib})$ : os fótons ganham energia e a molécula perde ).

1 em cada  $10^7$  dos fótons incidentes sofre desvio com mudança de frequência (perda ou ganho de energia, espalhamento Raman) [47, 48]. As variações de frequências observadas nos espalhamentos Raman são equivalentes à energia dos fônons (vibrações da rede/molécula).

A Fig. 2.8 mostra três tipos de interação de um feixe monocromático (*laser*) com a matéria. A mudança de frequência devido à interação dos fótons com a matéria, resulta em uma perda de energia dos fótons, e estes são espalhados com frequências menores que o incidente, levando assim, a matéria para um nível de energia excitado (vibrações da rede/molécula). Esses fótons espalhados constituem a radiação Stokes (Emissão de

fônons). Se a matéria estiver em um estado excitado, a interação com o fóton pode acarretar em perda de energia da matéria, e assim, a matéria sofre uma transição para um estado de menor energia e os fótons espalhados emergem com uma frequência maior, e é chamado de radiação anti-Stokes (Absorção de fônons). E quando os fótons são espalhados elasticamente, devido a interação com a matéria, ou seja, não sofre variação de frequência, esse tipo de interação é chamado espalhamento Rayleigh.

Quando tratamos de cristais, o espalhamento Raman é correspondente ao aniquilamento do fóton incidente de frequência inicial  $\nu_i$  e momento  $k_i$  na rede cristalina. Esse efeito resulta na excitação de uma vibração na rede (fônon) de frequência  $\nu_R$  e momento  $k_R$  e na emissão de um fóton de frequência  $\nu_f$  e momento  $k_f$ . Em síntese, o processo de espalhamento Raman pode ser resumido, utilizando-se a conservação do momento e da energia, temos que:

$$h\nu_f = h\nu_i \pm h\nu_R \quad (2.6)$$

$$\omega_f = \omega_i \pm \omega_R \quad (2.7)$$

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_R, \quad (2.8)$$

sendo que, na Eq. 2.6  $h\nu_i$  e  $h\nu_f$  representa respectivamente a energia do fóton incidente e espalhado, e  $h\nu_R$  é a energia do fônon, na Eq. 2.7  $\omega_i$  e  $\omega_f$  é a frequência incidente e espalhada do fóton nessa ordem, e  $\omega_R$  é a frequência do fônon, e na Eq. 2.8  $\mathbf{k}_i$  e  $\mathbf{k}_f$  é respectivamente o vetor de onda do fóton incidente e espalhado, e  $\mathbf{k}_R$  é o vetor de onda do fônon.

Os sinais (+) e (−) referem-se às regiões Anti-Stokes e Stokes respectivamente. Como se trata de um processo de acoplamento entre o campo elétrico incidente e as vibrações da rede somente alguns modos podem contribuir para o espectro Raman. Dessa forma, apenas os modos onde  $\mathbf{k}$  é próximo de zero contribuirão devido à vibração ocorrer na 1ª zona de Brillouin ( $K_R \ll \pi/a$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede). Nos cristais isto resulta em linhas espectrais estreitas e bem definidas [49].

Em uma análise clássica, a interação da luz visível com o sólido ocorre através da

polarizabilidade dos elétrons de valência. Sendo assim, o campo elétrico incidente  $\mathbf{E}_0$  induz, através do tensor susceptibilidade  $\chi$  a polarização  $\mathbf{P}$ , a qual é dada pela Eq. 2.9 [48]:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}_0 \text{ ou } \mathbf{P}_j = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij} \mathbf{E}_{j0}, \quad (2.9)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica do meio. A modulação periódica de  $\mathbf{P}$  leva, por sua vez, para a emissão de uma onda (onda espalhada). Numa aproximação clássica, a onda dispersa pode ser considerada como radiação dipolar do dipolo oscilante  $\mathbf{P}$ . A partir das leis da eletrodinâmica obtém-se a densidade de energia na direção do fluxo  $\hat{\mathbf{s}}$ , ou seja, o vetor de Poynting  $\mathbf{S}$ , a uma distância  $r$  entre o dipolo como:

$$\mathbf{S}(t) = \frac{\omega^4 P^2 \sin^2 \theta}{16\pi^2 \varepsilon_0 r^2 c^3} \hat{\mathbf{s}}. \quad (2.10)$$

Na Eq. 2.10  $\theta$  é o ângulo entre a direção de observação  $\hat{\mathbf{s}}$  e a direção das vibrações de  $\mathbf{P}$ . A susceptibilidade  $\chi$  na Eq. 2.9 para nosso caso é uma função das coordenadas dos fônons  $X(\omega(\mathbf{k}), \mathbf{k})$ , e portanto, dos deslocamentos associados com a vibração da rede  $[\omega(\mathbf{k}), \mathbf{k}]$ . Da mesma forma,  $\chi$ , também pode ser uma função de algumas outras excitações, por exemplo, as variações de densidade associadas com oscilações longitudinais do gás de elétron livre (plasmons) ou variações tipo onda viajantes de magnetização (magnons) em ferromagnéticos perfeitamente ordenados. Podemos expandir  $\chi$  em termos de  $X(\omega(\mathbf{k}), \mathbf{k})$ , sendo suficiente até os dois primeiros, termos que:

$$\chi = \chi^0 + \left( \frac{\partial \chi}{\partial X} \right) X. \quad (2.11)$$

Como só precisa considerar excitações com  $\mathbf{k} \approx \mathbf{0}$ , podemos simplificar a questão, escrevendo:

$$X = X_0 \cos[\omega(\mathbf{k})t] \quad (2.12)$$

e

$$\mathbf{E}_0 = \hat{\mathbf{E}}_0 \cos(\omega_0 t). \quad (2.13)$$



Substituindo a Eq. 2.12 na Eq. 2.11 e em seguida na Eq. 2.9, junto com a Eq. 2.13 obtem-se:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^0 \hat{\mathbf{E}}_0 \cos(\omega_0 t) + \varepsilon_0 \left( \frac{\partial \chi}{\partial X} \right) X_0 \hat{\mathbf{E}}_0 \cos[\omega(\mathbf{k})t] \cos(\omega_0 t). \quad (2.14)$$

Utilizando a relação trigonométrica  $\cos(x) \cos(y) = [\cos(x+y) + \cos(x-y)]/2$ , podemos escrever  $\mathbf{P}$  como:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^0 \hat{\mathbf{E}}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \left( \frac{\partial \chi}{\partial X} \right) X_0 \hat{\mathbf{E}}_0 [\cos(\omega_0 + \omega(\mathbf{k}))t + \cos(\omega_0 - \omega(\mathbf{k}))t]. \quad (2.15)$$

Na Eq. 2.10 observa-se que a radiação espalhada é proporcional ao quadrado da polarização. Dessa forma, a radiação espalhada contém, além da contribuição elástica de frequência  $\omega_0$  (espalhamento Rayleigh) dada pelo segundo termo da Eq. 2.15, os termos conhecidos como bandas laterais Raman (Anti-Stokes e Stokes) com frequências  $\omega_0 \pm \omega(\mathbf{k})$ . Os sinais (+) e (-) correspondem, respectivamente, aos fótons espalhados que absorveram ou emitiram a energia de excitação elementar de um fônon  $[\omega(\mathbf{k}), \mathbf{k}]$ .

Da Eq. 2.15, uma condição para a observação de uma linha Raman é que a derivada da susceptibilidade com respeito as coordenadas dos fônons,  $\frac{\partial \chi}{\partial X}$ , seja não nula, ou seja, é fundamental que a polarizabilidade da molécula espalhadora varie com o pequeno deslocamento da coordenada  $X$  em torno da posição de equilíbrio. Esta derivada da susceptibilidade é chamada tensor Raman, o qual está relacionado com as propriedades de simetria do material e, portanto, determina as regras de seleção do espalhamento Raman.

## Ruído na Espectroscopia Raman

Um dos problemas característico do sinal Raman é o ruído presente na medida do Espectro Raman. Os ruídos incomuns dos espectros Raman podem ser classificados em cinco grupos diferentes listados abaixo [50].

1  $\Rightarrow$  Ruído *shot*: decorre da aleatoriedade da luz. A sua intensidade é igual à raiz quadrada do número de fótons detectados. É uma fonte inevitável de ruído no espectro de Raman medido.

2 ⇒ Ruído gerado pela amostra: inclui emissões ópticas não desejadas geradas pela própria amostra, como é o caso do fenômeno de fluorescência que ocorre quando incide-se um fóton sobre uma molécula, este é absorvido e a molécula passa para um estado eletrônico excitado onde permanece dezenas de nanossegundos, para então saltar para outro estado excitado de menor energia, liberando um fóton com frequência menor do que o incidente. No ER a fluorescência é normalmente apresentada como uma suave curva de linha de base e pode atingir uma intensidade que mascara completamente a intensidade das bandas Raman. O ruído gerado pela amostra inclui também mudanças de intensidade Raman, devido a mudanças na amostra não relacionada com a concentração; por exemplo, a intensidade das bandas como a posição pode variar dependendo da temperatura da amostra, embora estas modificações tendam a ser pequenas. A heterogeneidade da amostra também pode criar ruído e as análises realizadas em um ponto da amostra não precisam representar a amostra completa.

3 ⇒ Ruído gerado pela instrumentação: depende da estrutura específica dos instrumentos usados na análise. Este tipo de ruído inclui o ruído introduzido pelo detector como o ruído térmico, ruído de leitura ou a dependência da eficiência quântica do detector com o comprimento de onda.

4 ⇒ Ruído Computacional: este refere-se ao ruído introduzido no processo de digitalização do sinal de saída do detector.

5 ⇒ O ruído gerado por fontes externas: esse ruído é gerado externamente ao equipamento Raman ou à amostra a ser analisada. É geralmente causado por alguma fonte de luz externa que contamina o sinal em qualquer ponto do equipamento de medição, mesmo que o equipamento e o recipiente da amostra sejam cuidadosamente configurados para medir, deveriam ser imunes às radiações externas. Pode ser, por exemplo, fontes externas de ruído da luz fluorescente e luz solar. Uma fonte de ruído externa de origem não óptica é gerada por partículas de alta energia, como raios cósmicos que alcança o detector do equipamento de medida. Os raios cósmicos lançam um grande número de elétrons que são indistinguíveis aos fotoelétrons. Os elétrons gerados por raios cósmicos

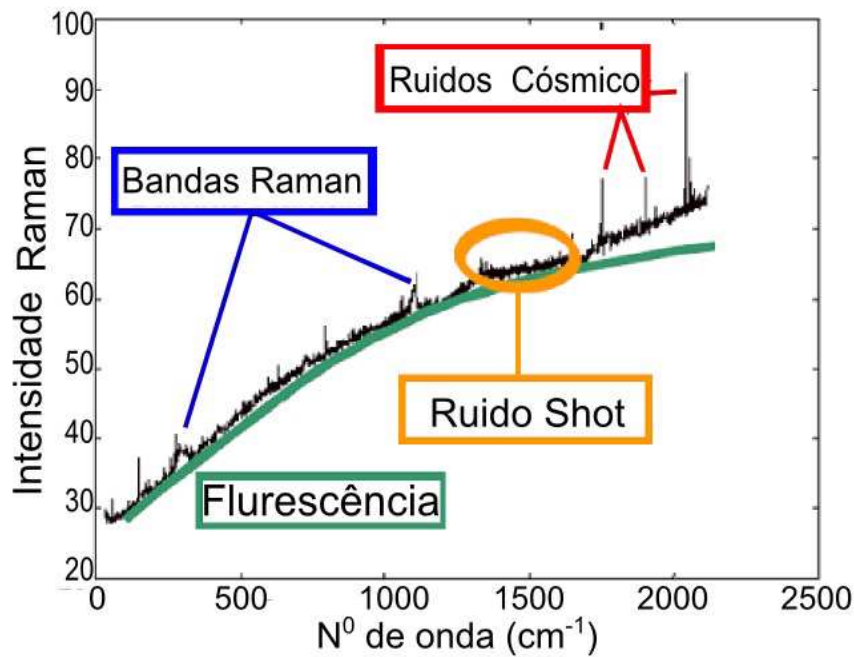


Figura 2.9: Os ruídos mais importantes da Espectroscopia Raman [50].

estão concentrados em um ou no máximo dois dos elementos dos detectores. O resultado é uma intensidade muito estreita e alta, no pico do espectro de dispersão de Raman. Estes picos ocorrem com pouca frequência em tempo aleatório e posições aleatórias do espectro Raman. Estas partículas de alta densidade de energia são o que compõem a radiação cósmica, atingindo a órbita terrestre e é formado por 98% de nucleons (cada corpúsculo envolvido na formação de um núcleo atômico). Acredita-se que os nucleons se propagam a partir dos campos interestelares, em campos interplanetários de energia solar, que colide com as partículas que as constituem e que algumas destas colisões contribuem para a aceleração das partículas. Assim, depois de várias colisões, algumas partículas muito aceleradas e com alta densidade de energia passam através da atmosfera da Terra. Estas partículas, classificadas como altamente penetrantes (descobriu que atravessam uma placa de platina), provenientes de raios cósmicos, são principalmente múons, o produto de múltiplas colisões de nucleons com outras partículas no espaço. É usual a presença

de ruído cósmico em detecção de luz, e em particular quando detectores usados nas matrizes CCD (Charge Coupled Devices). É difícil confundir um pico cósmico com uma banda Raman, há disparidade em suas características, a menos que caiam vários raios cósmicos em pixels adjacentes do detector, que é pouco provável, neste caso, a remoção deste ruído seria necessária, para aplicar outras técnicas de processamento do espectro. De todos estes possíveis ruídos que podemos encontrar em um espectro, o mais comum são os ruídos; *shot*, o cósmico e fluorescência, como mostrado na Fig.2.9.

## 2.3 Método de Rietveld (MR)

O Método de Rietveld (MR) foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld, usado primeiramente para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de nêutrons (RIETVELD, 1967, 1969) [51, 52], e consecutivamente adequado para a DRX [53, 54]. O MR é uma ferramenta comumente utilizada no estudo de materiais policristalinos. Esse método aliado aos dados DRX tem-se mostrado eficaz na análise qualitativa e quantitativa de diversos tipos de amostras, sendo que o MR permite realizar simultaneamente, refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial. No MR, os parâmetros de uma estrutura cristalina pré-determinada são adaptados para reproduzir os resultados adquiridos por difratometria da amostra.

Existem na literatura diversos programas computacionais que executam o algoritmo do MR, no entanto, cada programa implementa diferentes funções de ajustes, dos dados, entre elas a função de perfil. Nesta dissertação utilizamos o pacote GSAS (Sistema de Análise de Estrutura Geral) + EXPGUI [55, 56], pois o mesmo é um *software* livre com interface gráfica de boa qualidade, podendo ser obtido pelo site <http://www.ccp14.ac.uk/>, e também vem sendo usado por vários pesquisadores. Uma questão a ser levada em consideração, em refinamentos pelo MR, são as estruturas propostas para o padrão de DRX, modelos estruturais adequados são desejáveis para a descrição correta do padrão

total de difração e de forma mais realística à amostra estudada.

Os ajustes realizados através da interface gráfica EXPGUI, consiste num processo de cálculo computacional iterativo que ajusta o padrão do difratograma teórico ao experimental pelo método dos mínimos quadrados expresso na Eq.2.16;

$$S_y = \sum_j w_j (y_j - y_{cj})^2, \quad (2.16)$$

onde  $y_j$  é a intensidade observada no  $j$ -ésimo ponto,  $y_{cj}$  é a intensidade calculada no  $j$ -ésimo ponto,  $w_j$  é o peso de cada intensidade (fator de ponderação) dado por  $w_j = 1/y_j$ , e  $S_y$  (incorporada no programa) é a função minimização. Essa varedura é feita para cada término do ciclo de mínimo quadrado do MR, até obter a melhor concordância do padrão de difração teórico com o experimental [57].

A averiguação dos principais indicadores numéricos (estatísticos) utilizados pelo *software* GSAS nos refinamentos pelo MR, indica se os refinamentos estão convergindo. Esses indicadores numéricos são:  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$  e  $R_{Bragg}$ , e sendo que estes indicadores mostram se o andamento do refinamento está com qualidade satisfatória. O significado dos indicadores supracitados será explicado logo em seguida.

O  $R_{wp}$ ,  $R$  ponderado, é o indicador que deve ser observado para verificar se o refinamento está convergindo, é definido como:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[ \frac{\sum_j w_j (y_j - y_{cj})^2}{\sum_j w_j y_j^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.17)$$

observa-se na Eq.2.17 que o seu numerador é justamente a função minimização  $S_y$  Eq.2.16. Se  $R_{wp}$  está gradualmente baixando, isso indica que o refinamento está convergindo, ou seja, está ficando com uma boa qualidade. No termino do refinamento o  $R_{wp}$  não deve estar mais diminuindo, sinalizando que o mínimo foi atingido, isto é o refinamento convergiu. Se  $R_{wp}$  estiver aumentando, isso indica que algum(s) parâmetro(s) está(ão)

divergindo do valor real, ou melhor, estão se afastando do valor que  $S_y$  Eq.2.16 produz, sendo assim, o usuário deve suspender o refinamento para uma avaliação mais acurada dos parâmetros que estão sendo refinados.

O  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$ , sendo definido como:

$$R_{exp} = 100 \cdot \left[ \frac{(N - P)}{\sum_j w_j y_j^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.18)$$

onde  $N$  o número de ponto que de fato está sendo utilizados no refinamento,  $P$  é o número de parâmetros estimado, e  $w_j$  é fator de ponderação dado por  $w_j = 1/y_j$ . O  $\chi^2$  é chamado de “*goodness of fit*” (qualidade de ajuste), é expresso como:

$$\chi^2 = \left( \frac{S_y}{N - P} \right) = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right), \quad (2.19)$$

e os valores da Eq.2.19 deve ser próximo de 1.0 ao final do refinamento, indicam que o refinamento está próximo do desejado e que nada mais pode ser melhorado, já que  $R_{wp}$  alcançou o limiar que se pode esperar para aqueles dados de DRXs medidos.

Os indicadores definidos pelas equações 2.17, 2.18 e 2.19, fornecem informações ao usuário para julgar a qualidade do refinamento. Dessa forma, esses indicadores estão relacionados com o perfil do difratograma e não com a estrutura cristalina. A fim de estimar a qualidade do modelo estrutural refinado, é necessário calcular o  $R_{Bragg}$ , que é descrito pela Eq.2.20 como uma função das intensidades integradas dos picos Bragg, sendo definida como:

$$R_{Bragg} = 100 \cdot \left( \frac{\sum_j |I_j - I_{cj}|}{\sum_j I_j} \right), \quad (2.20)$$

onde  $I_j$  é Intensidade integrada (área sobre a curva) da  $j$ -ésima reflexão de Bragg, sendo que, a intensidade integrada  $I_j$  está associada à estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos). Assim,  $R_{Bragg}$  é o índice a ser examinado ao estimar

a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

A função pseudo-Voigt (pV) é uma aproximação analítica da função de Voigt, que por sua vez é a convolução linear de uma função lorentziana ( $L$ ) e de uma função gaussiana ( $G$ ). Portanto, para descrever o formato dos picos de DRX, utilizou-se nessa dissertação a função perfil ( $H_{ph}$ ) pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting Modificada ( $pV - TCHZ$ ) [57]. Esta função é sugerida para o refinamento, devido à estabilidade de refinamento e por considerar as assimetrias nos picos de difração devido às divergências axiais do feixe de raios X, e tem a seguinte forma:

$$pV - THCHZ = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (2.21)$$

onde  $\eta$  é a fração lorentziana, é justamente o parâmetro que estabelece o peso de cada função considerada, sendo descrita em função de  $\Gamma$  (FWHM) e uma função lorentziana ( $\gamma_L$ ), descrita como:

$$\eta = 1,36603 \cdot \left(\frac{\gamma_L}{\Gamma}\right) - 0,47719 \cdot \left(\frac{\gamma_L}{\Gamma}\right)^2 + 0,11116 \cdot \left(\frac{\gamma_L}{\Gamma}\right)^3, \quad (2.22)$$

sendo que  $\Gamma$  é a largura à meia altura (FWHM) dada por;

$$\Gamma = \sqrt[5]{\Gamma_g^5 + 2,69269 \cdot \Gamma_g^4 \gamma_L + 2,42843 \cdot \Gamma_g^3 \gamma_L^2 + 4,47163 \cdot \Gamma_g^2 \gamma_L^3 + 0,07842 \cdot \Gamma_g \gamma_L^4 + \gamma_L^5}, \quad (2.23)$$

uma vez que  $\gamma_L$  é

$$\gamma_L = \frac{Lx}{\cos \theta} + Ly \cdot \tan \theta, \quad (2.24)$$

onde  $\Gamma_g = [(8 \ln 2)\sigma^2]^{1/2}$  é a contribuição gaussiana para a FWHM e  $\sigma$  é a variância do pico dada por:

$$\sigma = GU \tan^2 \theta + GV \tan \theta + Gw + \frac{GP}{\cos^2 \theta}, \quad (2.25)$$

onde os termos  $LX$ ,  $LY$ ,  $GU$ ,  $GV$ ,  $GW$  e  $GP$  são parâmetros de ajuste no MR.

A modificação na Eq.2.25 consiste na adição do parâmetro  $GP$  para prover uma com-

ponente constante  $d^*$  na  $FWHM$  da gaussiana, da mesma forma que o  $Lx$  na  $FWHM$  da lorentziana [58]. Os parâmetros  $GP$  e  $Lx$ , que variam com  $(1/\cos\theta)$ , podem ser relacionados com o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer [59], e os parâmetros  $GU$  e  $Ly$ , que variam com  $\tan\theta$ , podem ser relacionados coma microdeformação da rede. A função  $pV - TCHZ$  modificada nos ajustes de MR, sendo adaptada para determinação de tamanho médio de cristalitos ( $d$ ) e microdeformação ( $\sigma$ ). Os valores das componentes lorentziana ( $Lx$ ) e gaussiana ( $GU$ ), obtidos nos ajustes, são utilizados para os cálculos de  $d$  e  $\sigma$  na forma [55]:

$$d = \frac{18000K_s\lambda}{\pi Lx} \quad (2.26)$$

$$\sigma = \frac{\pi}{18000} \cdot \sqrt{8 \ln 2(GU - GU_0)} 100\%, \quad (2.27)$$

sendo  $\lambda$  o comprimento de onda de raios X incidente e  $K_s$  a constante de Scherrer ( $K_s = 0,91$ ).  $GU_0$  está relacionado ao alargamento instrumental dos picos de DRX. É possível determinar a contribuição do alargamento instrumental em um padrão de DRX ajustando, pelo método de Rietveld ou Le Bail, um difratograma de uma amostra padrão. Uma amostra é considerada padrão quando praticamente não possui defeitos estruturais e seus cristalitos sejam grandes (possuem tamanho médio  $\gg 2000 \text{ \AA}$ ), sendo possível desprezar as contribuições da amostra para o alargamento dos picos de DRX. Os parâmetros de alargamento instrumental são considerados como valores iniciais de parâmetros ajustáveis ( $GU$ ,  $Lx$ ,  $U_{iso}$ , etc.) para o padrão de DRX da amostra a ser analisada [60].

Com o padrão de DRX simulado, tem-se uma outra maneira de estimar o tamanho e a microderformação dos cristalitos é utilizar a metodologia de Williamson-Hall [61]. Este método é baseado na Eq.2.28, que é escrita como:

$$\left(\frac{\beta_t \cos\theta}{K_s\lambda}\right)^2 = \frac{1}{d^2} + \sigma^2 \left(\frac{\text{sen}\theta}{K_s\lambda}\right)^2, \quad (2.28)$$

onde  $\beta_t$  é a largura a meia altura ( $FWHM$ ) do pico de difração,  $d$  é o tamanho do cristalito,  $\sigma$  é a microdeformação,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $K_s$  é a constante de



Scherrer e  $\theta$  é o ângulo de Bragg da reflexão.

Para gerar o gráfico, utiliza-se  $(\beta_t \cos \theta / K_s \lambda)^2$  como abscissa e  $(\sin \theta / K_s \lambda)^2$  como ordenada, assim o resultado esperado para a forma do gráfico é uma reta, no entanto, algumas vezes obtêm-se uma curva semelhante a uma parábola, isto se deve ao fato de a amostra não ser homogênea, isto é, as partículas constituintes não terem formato aproximadamente esférico e terem uma ampla distribuição de tamanho.

# Capítulo 3

## Procedimento Experimental

### 3.1 Produção da Amostra

O *Ni* e *Sb* foram obtidos da empresa Alfa Aesar, ambos na forma de pó de alta pureza de 99,9 %. Amistura de pós com composição nominal  $Ni_{34}Sb_{76}$  foi selada em conjunto com várias esferas de aço em recipiente cilíndrico de aço Fig.3.1(A), sob atmosfera de argônio (Ar) Fig.3.1(C). A proporção em peso da esfera de aço para pó foi de 5 : 1. Depois o recipiente foi fixado no moinho/misturador Spex 8000M para relizar MS à temperatura ambiente Fig.3.1(B).

### 3.2 Difração de raios X

As mudanças estruturais foram acompanhadas através de padrões DRX em seis tempos de moagem 3, 9, 15, 21, 32 e 39 (horas), usando um difratômetro de pós Phillips X'Pert (Holanda) com radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$ ) Fig.3.2. O comportamento estrutural em função da temperatura da amostra moída durante 39h foi analisado por DRX de pó usando radiação  $MoK\alpha$  ( $\lambda = 0,709319 \text{ \AA}$ ) com temperatura variando em 25 °C, 100 °C, 200 °C e 300 °C. A velocidade de aquecimento foi de 10 °C/min, seguido por uma execução de isotérmica de 10 minutos antes de cada medição *in situ* de DRX.

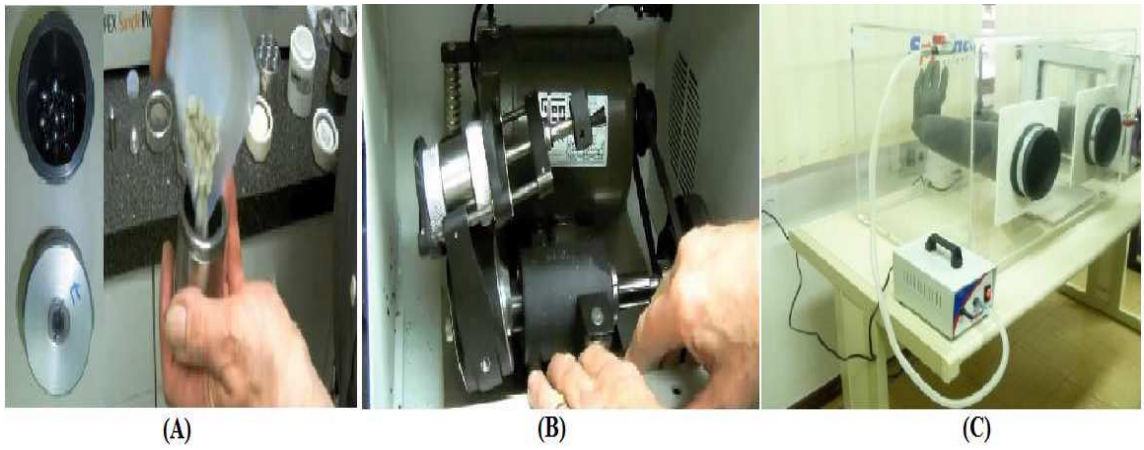


Figura 3.1: (A) À esquerda cilindro com tampa e esferas, e à direita pó sendo adicionado ao cilindro, (B) Moinho Vibratório SPEX (modelo 8000) com cilindro fixado e (C) Glove Box – LSCN.



Figura 3.2: Phillips X'Pert (Holanda).



Figura 3.3: A direita mostra o Shimadzu DSC-60.

Para o reconhecimento das fases cristalinas presentes na amostra tivemos por parâmetro as posições dos picos e suas comparações com a ficha-padrão de diferentes compostos (arquivos JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [62]. Através do GSAS e do método de Rietveld foram feitos refinamentos dos parâmetros estruturais dos padrões de difração de raios X, seguindo as diretrizes recomendadas pelo IUCr (*International Union of Crystallography*) [63].

### 3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A medição por DSC da amostra moída durante 39h foi realizada sob fluxo de argônio em uma célula Shimadzu DSC-60, com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sendo que foram empregados cadinhos de alumínio (porta-mostra). A Fig.3.3 mostra um equipamento semelhante que foi utilizado no tratamento térmico.

### 3.4 Espectroscopia Raman (ER)

As medidas Raman desta dissertação, foram feitas por meio de um espectrômetro Jobin-Yvon iHR550 com resolução de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , acoplado a um detector CCD resfriado termoeletricamente. A Fig.3.4 mostra os equipamentos utilizados para a obtenção da ER. Uma linha de excitação de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  de um laser de diodo foi usada para a excitação, sendo que a ampliação da objectiva do microscópio foi  $50x$  (cinquenta vezes) e o tempo de aquisição foi de  $10x200 \text{ s}$ . A intensidade do feixe do laser foi de ( $750 \mu W$ ,  $2000 \mu W$  e  $4000 \mu W$ ). Espectrômetro de calibração foi feito utilizando uma pastilha de silício e definindo o pico de  $521,6 \text{ cm}^{-1}$ . As frequências Raman foram determinados a partir de um ajuste dos picos a um perfil de Lorentz.

### 3.5 Infraestrutura e Apoio Técnico

Para a concretização desta dissertação, contou-se com a infraestrutura de quatro laboratórios de pesquisas: o OptiMa – UFAM coordenado pelo Prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta, onde efetuou-se as medidas de ER. A medida DSC foi feita no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – IFAM, coordenado pelo Prof. Dr. Lizandro Manzato. O DRX da moagem foi feita em Florianópolis (UFSC) e o DRX em função da temperatura foi realizado na França, no Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC).

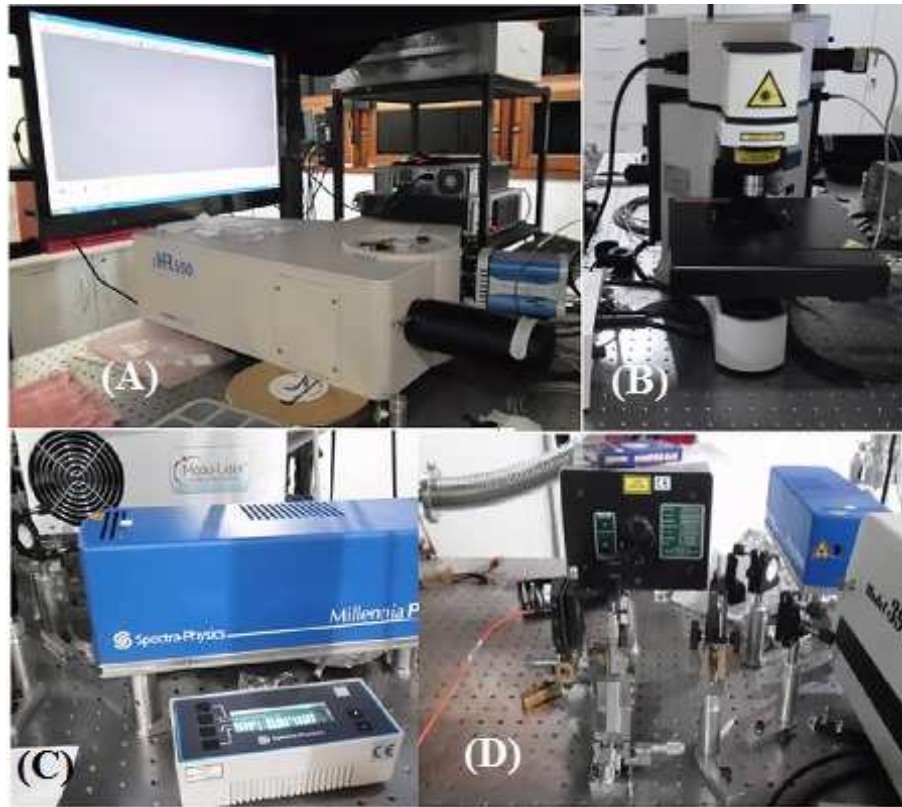


Figura 3.4: (A) mostra o espectrômetro Jobin-Yvon iHR550, (B) Microscópio, (C) laser de diodo com  $\lambda = 532nm$  e (D) Caminho percorrido pelo laser. **Fonte:** Laboratório de Óptica de Materiais - Optima do Departamento de Física da UFAM

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

### 4.1 Análise por DRX

A Fig.4.1 mostra os padrões de DRX da mistura do *Ni* e *Sb* moída em seis períodos de tempo. O padrão DRX da mistura do *Ni* e *Sb* moída durante (3h) revela a coexistência das fases *Ni*, cúbica de faces centradas, e *Sb*, trigonal romboédrica, (cartões ICSD n° 44767 e 9859, respectivamente). Porém, é possível observar a existência de picos minoritários associados à fase *NiSb* Hexagonal em  $2\theta = 31.6^\circ, 59.2^\circ, 66.1^\circ$  (cartões ICSD n° 29304). As etapas (9h) e (15h) mostram que os picos referentes ao *NiSb* ficam cada vez mais intensos (e estreitos) ao decorrer do processo, e o sinal de novos picos são detectados, enquanto que a intensidade dos picos referentes às fases do *Ni* e *Sb* estão decrescendo e alargando, outros não são mais visíveis, esse fato se dá devido à nucleação de uma nova fase, ou seja o *NiSb* torna-se mais excessivo em cada evolução temporal e também pela introdução de defeitos. Após (21h) de moagem os picos do *Ni* não são detectados, e outros picos aparecem em  $2\theta \approx 34.9^\circ, 44.3^\circ, 46.5^\circ, 57.4^\circ, 59.7^\circ, 60.8^\circ, 76.80^\circ, 84.5^\circ, 91.8^\circ$ , indicando a nucleação de uma estrutura nanométrica, os quais estão associado ao *NiSb* Hexagonal (cartão ICSD n° 29304). Nos períodos de tempo de moagem 21h, 32h e 39h o *NiSb* é majoritário (cartão ICSD n° 76691 referente às duas últimas etapas), e o *Sb* é presente até o final da moagem como uma parcela minoritária e está vinculado aos

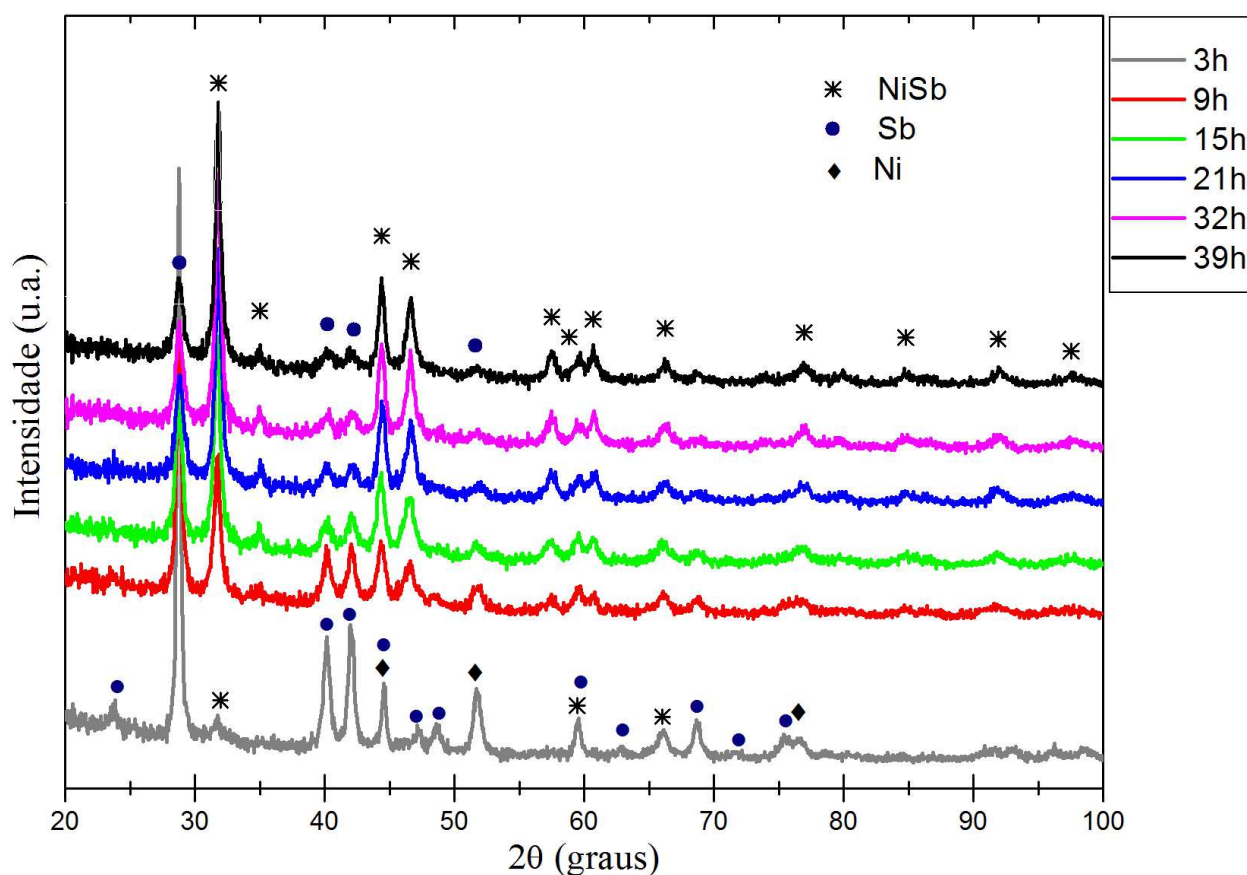


Figura 4.1: Padrões de DRX da mistura *Ni* e *Sb* moída por diferentes períodos de tempo.

picos  $2\theta = 28.7^\circ$ ,  $40.2^\circ$ ,  $42.0^\circ$ ,  $51.6^\circ$  (cartão ICSD  $n^\circ$  64695 para as etapas de 21h e 32h, e de  $n^\circ$  9859 relativo a 39h).

Os padrões de DRX relacionado a cada tempo de moagem (3h, 9h, 15h, 21h, 32h e 39h) foram refinados pelo MR o qual foi executado pelo programa GSAS, com a finalidade de caracterizar os parâmetros estruturais. Para ajustar o perfil do difractograma foi escolhida a função Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting modificada. Dentre as funções disponíveis para ajustar o *background* foi escolhido um polinômio de Chebyshev de sexta ordem.

A Fig.4.2 mostra os padrões (experimental, simulado e o residual) para o tempo de



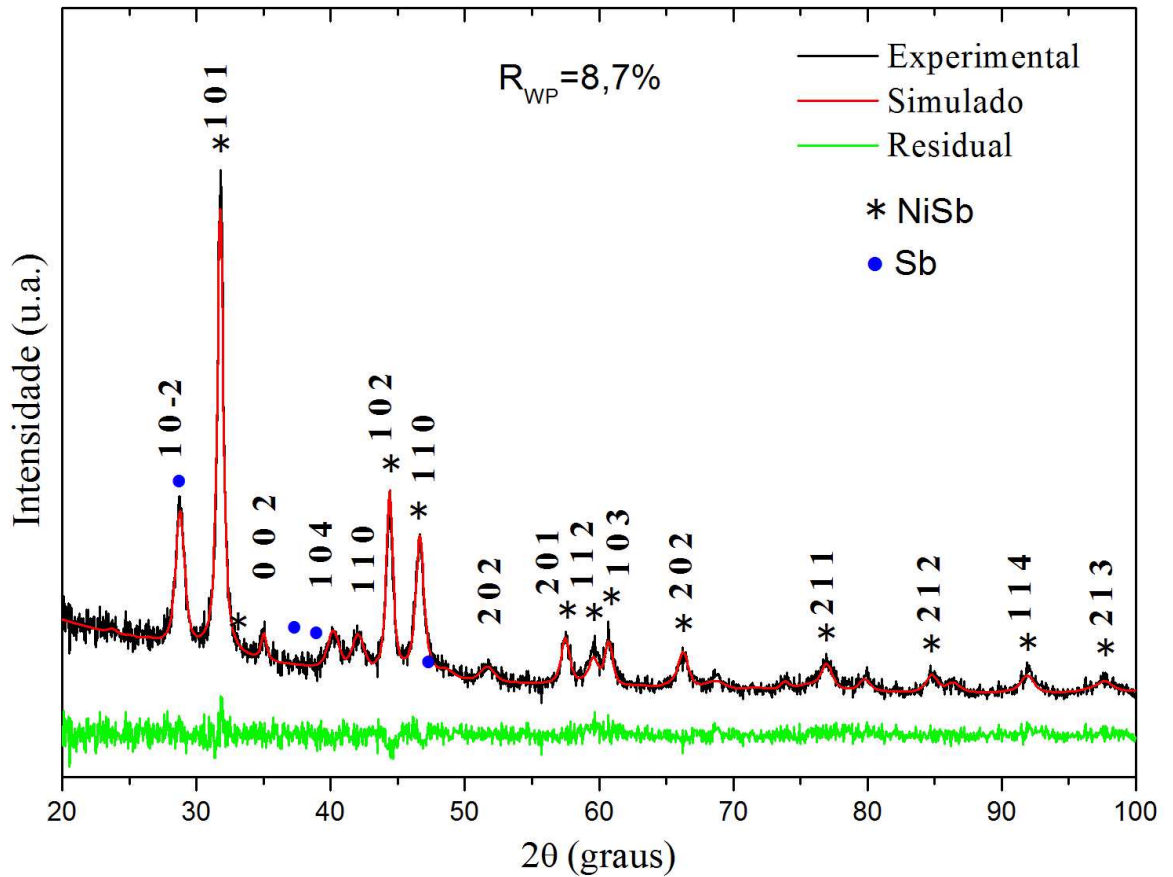


Figura 4.2: Espectro DRX *Ni* e *Sb* moído por 39 horas, juntamente com a curva simulada e a linha diferença.

moagem de 39 horas, na qual observa-se que o padrão simulado (curva Vermelha) retrata muito bem o padrão medido (curva preta), pois o  $R_{WP}=8,7\%$  e o  $\chi^2 = 0,3311$  estão abaixo do valor estipulado que são respectivamente 10% e 1, esse aspecto também é visto no residual (curva verde) que representa a diferença entre o padrão medido e simulado. Através do padrão de DRX foram obtidos os índices de Miller (*hkl*) do *NiSb*, e do *Sb*.

Por meio dos padrões simulados de DRX dos tempos de moagem (3h, 9h, 15h, 21h, 32h e 39h), foi possível obter os parâmetros estruturais para cada tempo de moagem do *NiSb*, *Sb* e *Ni*, os quais estão tabelados respectivamente na Tab.4.1, Tab.4.2 e Tab.4.3.

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais do NiSb obtidos por meio dos padrões simulados.

Etapa (h)	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)	$\sigma$ (%)	%	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
3	3,885	5,223	68,3	7,15	9,83	6,67	9,2	8,77
9	3,913	5,141	68,2	11,93	15,34	1,77	40,7	8,79
15	3,913	5,141	68,2	12,75	18,00	2,15	65,9	8,79
21	3,910	5,141	68,1	13,76	17,59	1,73	70,6	8,80
32	3,910	5,141	68,1	14,85	18,10	1,69	76,9	8,80
39	3,906	5,141	67,9	15,22	18,70	1,56	77,8	8,82

Tabela 4.2: Características estruturais do Sb angariados através dos padrões simulados.

Etapa (h)	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)	$\sigma$ (%)	%	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
3	4,304	11,270	180,8	55,70	32,15	1,78	66,2	6,70
9	4,307	11,287	181,3	29,88	21,93	2,64	36,0	6,69
15	4,306	11,290	181,4	36,16	21,91	3,37	28,8	6,68
21	4,306	11,310	181,6	18,35	14,49	3,44	26,4	6,68
32	4,305	11,320	181,7	26,73	18,09	3,99	23,0	6,67
39	4,311	11,28	181,5	17,47	13,70	3,70	22,2	6,68

Tabela 4.3: Propriedades estruturais do Ni adquiridos mediante os padrões simulados.

Etapa (h)	$a = b = c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)	$\sigma$ (%)	%	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
3	3,524	43,7	17,20	16,64	0,44	24,7	8,90
9	3,530	44,1	2,03	2,01	4,47	23,2	8,82
15	3,560	45,1	4,80	—	—	5,2	8,62

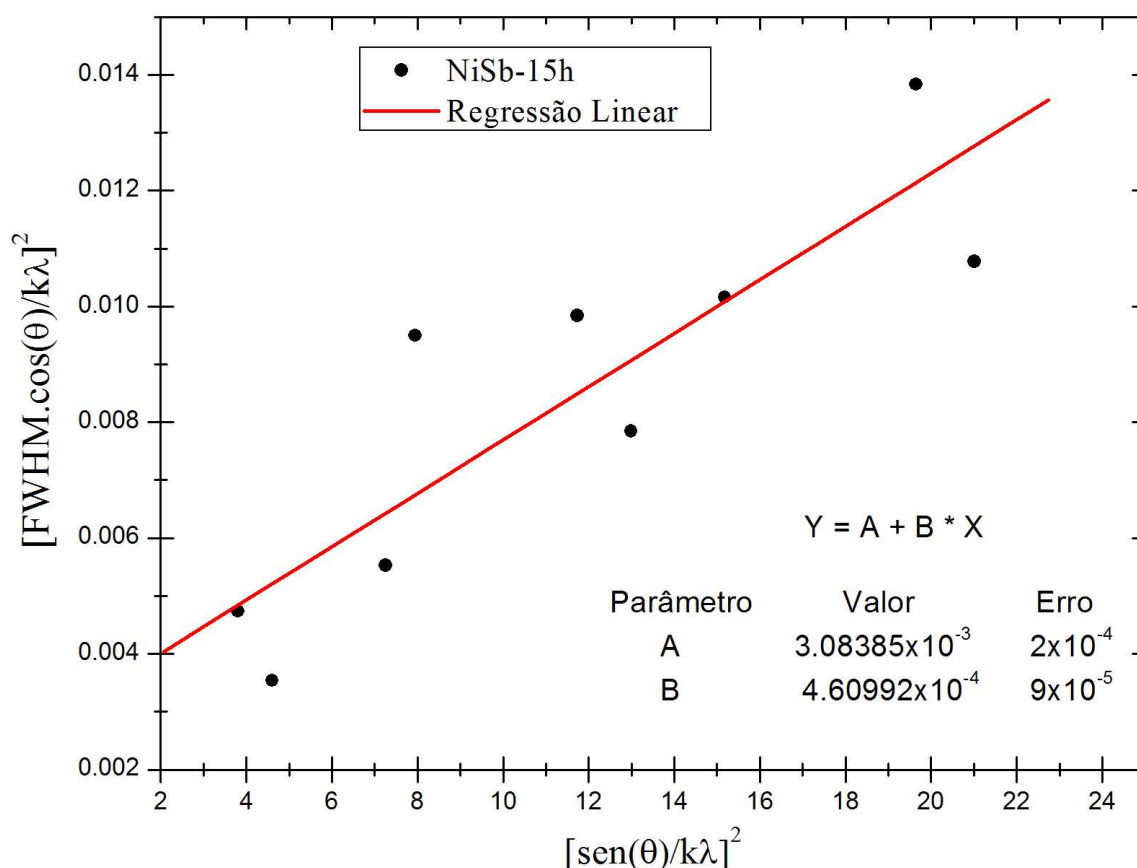


Figura 4.3: Representação gráfica da linearização da Equação de Williamson-Hall da fase *NiSb* em 15 horas de moagem.

Os tamanhos médios de cristalitos  $d_1$  e  $d_2$ , presentes nas tabelas supracitadas, foram calculados pelas Eq.2.26 e Eq.2.28 respectivamente. Os valores de  $d_1$  e  $d_2$  são diferentes, pois  $d_1$  é calculado com a média de todos os picos, enquanto que  $d_2$  é calculado por intermédio da linearização gráfica da equação de Williamson-Hall (escolha dos picos mais intensos para a realização do cálculo), o qual também possibilitou aferir  $\sigma$  que representa a microdeformação. A Fig.4.3 representa o ajuste linear da relação de Williamson-Hall, conforme a Eq.2.28, a partir dos coeficientes da regressão linear calculou-se o tamanho médio de cristalito ( $d_2$ ) e a microdeformação ( $\sigma$ ) da fase *NiSb* em 15 horas de moagem, os quais valem  $\approx 18,00 \text{ nm}$  e  $2,15\%$  respectivamente.

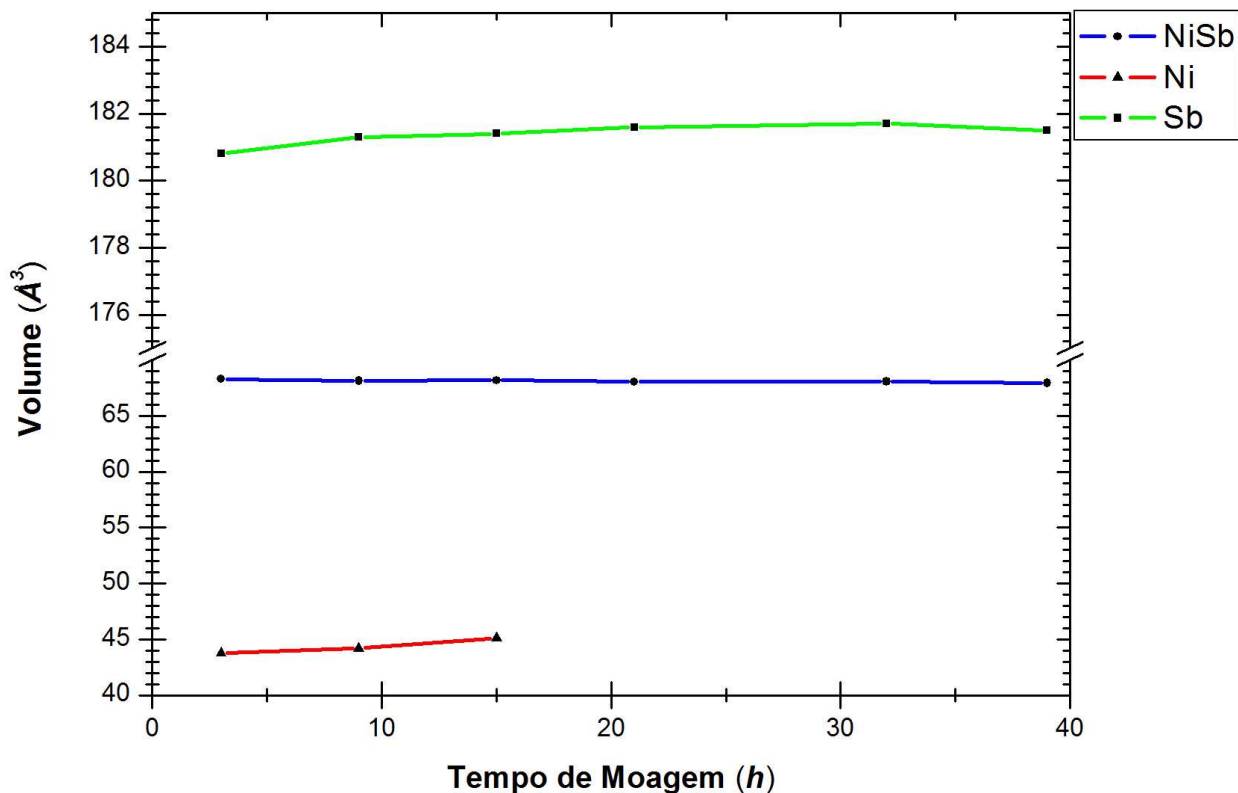


Figura 4.4: Volume em função do tempo de moagem do NiSb, Sb e Ni.

A Fig.4.4 mostra que ao decorrer do tempo o volume do *NiSb* (linha azul) diminui, enquanto que o volume do *Sb* (linha verde) aumenta, esse fato é devido ao acúmulo de deformação plástica e repetidas soldagens a frio que sucederam ao longo do processo, essa conjuntura é vista também na Fig.4.5 que mostra a densidade do *NiSb* aumentando ao decorrer do tempo, ao passo que a densidade do *Sb* diminui. No final do processo o volume e a densidade do *NiSb* vale respectivamente  $67,92 \text{ \AA}^3$  e  $8,82 \text{ g/cm}^3$ .

As Fig.4.6 e Fig.4.7 mostram o tamanho médio de cristalito com respeito a  $d_1$  e  $d_2$  para cada tempo de moagem. Observar-se que o tamanho de cristalito do *NiSb* (linha Azul) aumenta linearmente na evolução temporal, como é visto também na Fig.4.8, e no

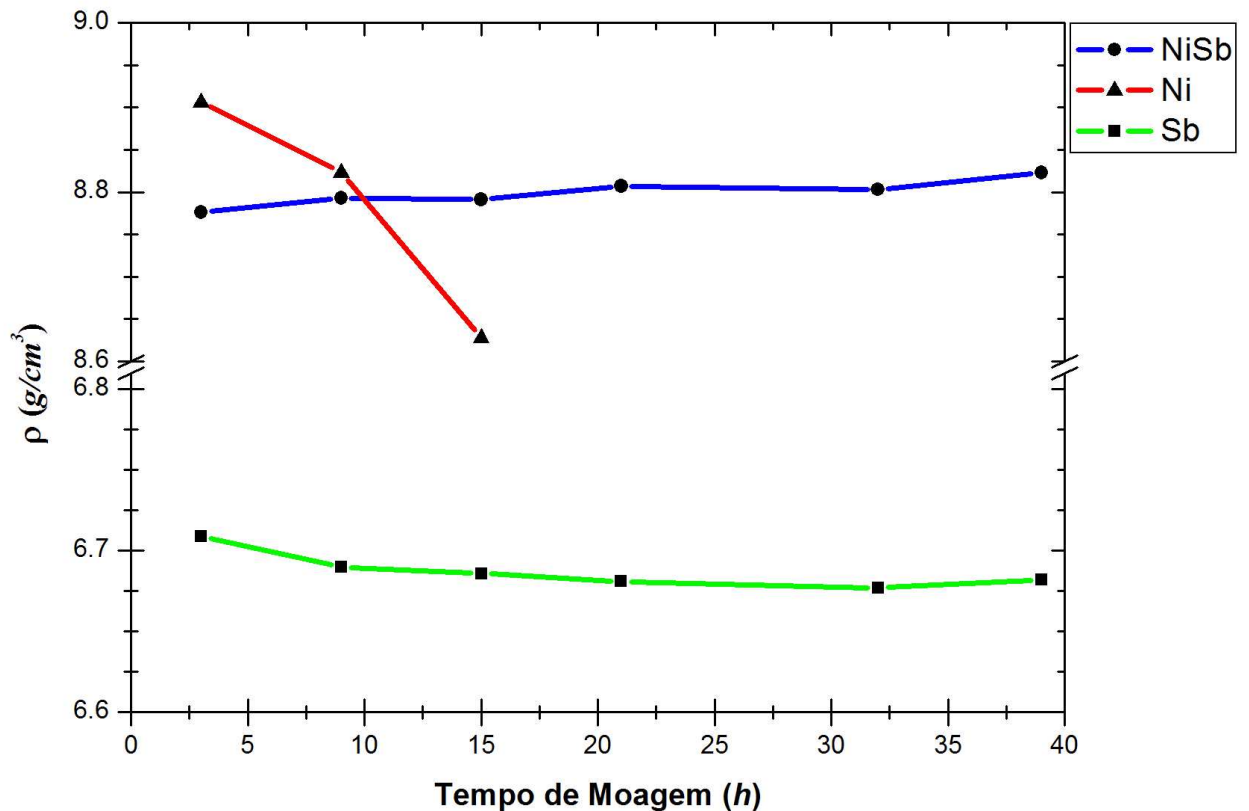


Figura 4.5: Densidade em função do tempo de moagem do *NiSb*, *Ni* e *Sb*.

final da evolução seu tamanho médio  $d_1 \approx 15,22 \text{ nm}$  e  $d_2 \approx 18,70 \text{ nm}$ , enquanto que o tamanho médio do *Sb* (linha verde) diminui, e em 39h de moagem possui um tamanho médio  $d_1 \approx 17,47 \text{ nm}$  e  $d_2 \approx 13,70 \text{ nm}$ .

A Fig.4.9 revela que a quantidade de *NiSb* aumenta ao longo do tempo (nucleação da fase) e em 39h de moagem é predominante com 77,8%, à medida que o *Sb* reduz e ao termino da moagem tem uma parcela de 22,2%. Observa-se na Fig.4.10 a evolução temporal da microdeformação da rede, a microdeformação do *Sb* (linha verde) cresce, ao passo que a microdeformação do *NiSb* (linha azul) decresce, isso é devido as colisões realizadas pelas esferas, o acúmulo de deformação plástica e um acréscimo do endurecimento

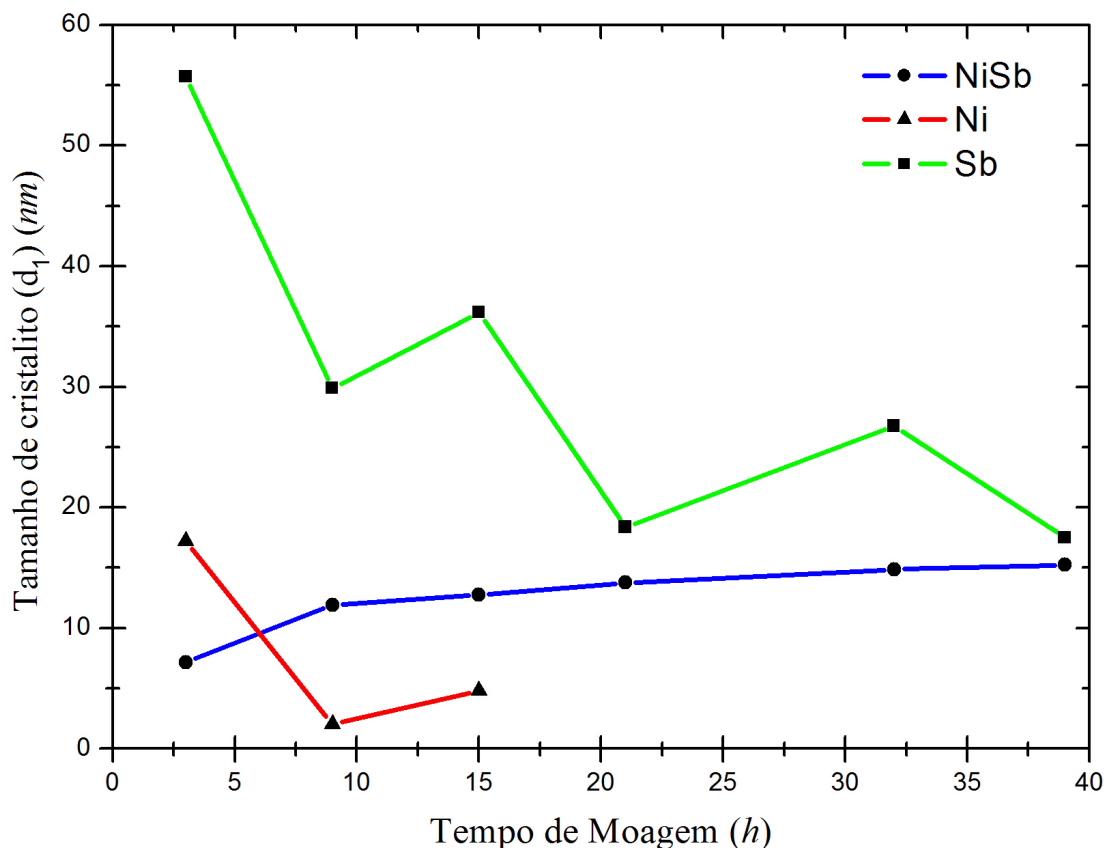


Figura 4.6: Tamanho médio de cristalito ( $d_1$ ) do *NiSb*, *Sb* e *Ni* para cada tempo de moagem.

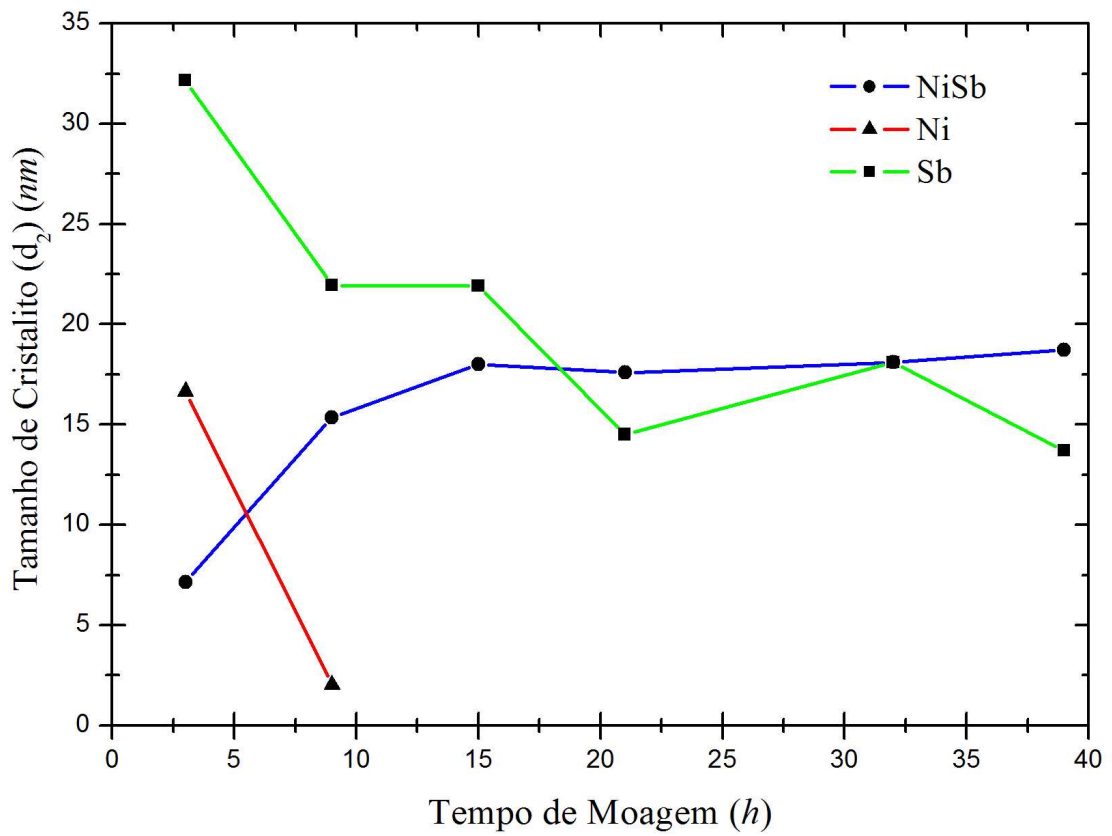


Figura 4.7: Tamanho médio de cristalito ( $d_2$ ) do *NiSb*, *Sb* e *Ni* para cada tempo de moagem.

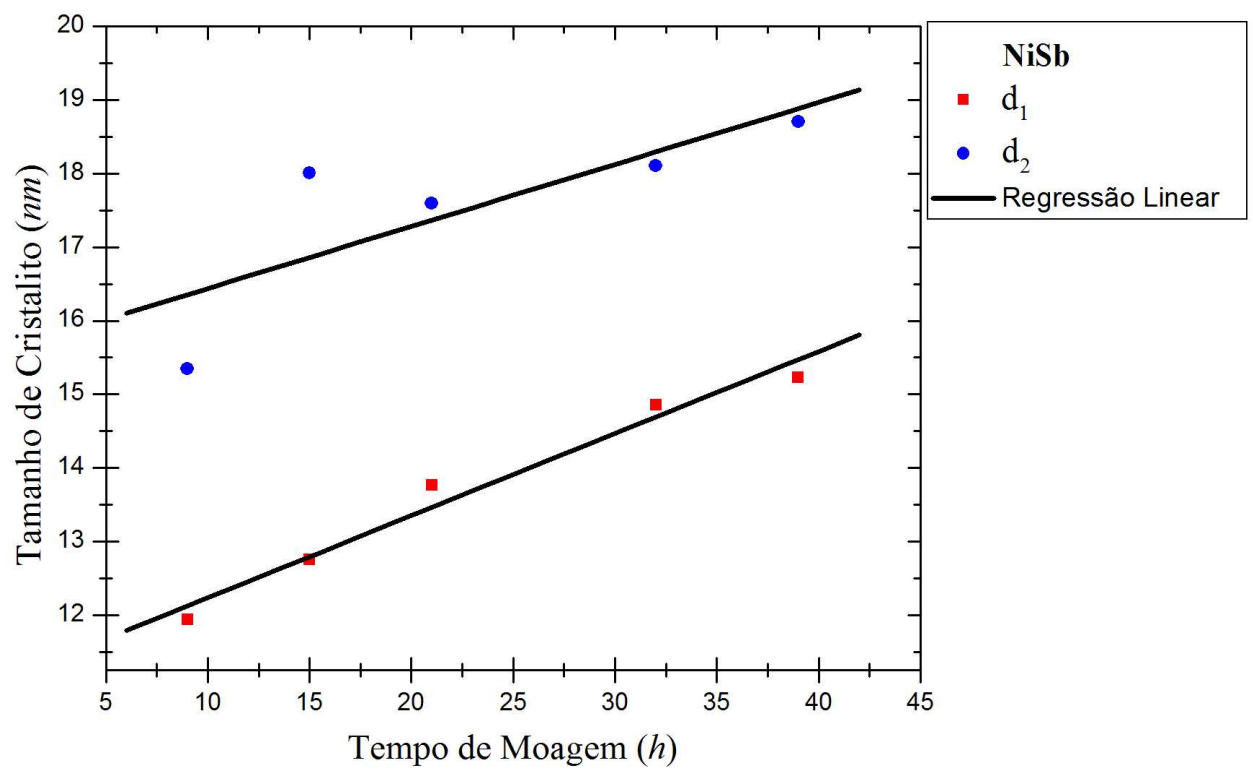


Figura 4.8: Tamanho médio de cristalito ( $d_1$  e  $d_2$ ) do  $NiSb$  para cada tempo de moagem.



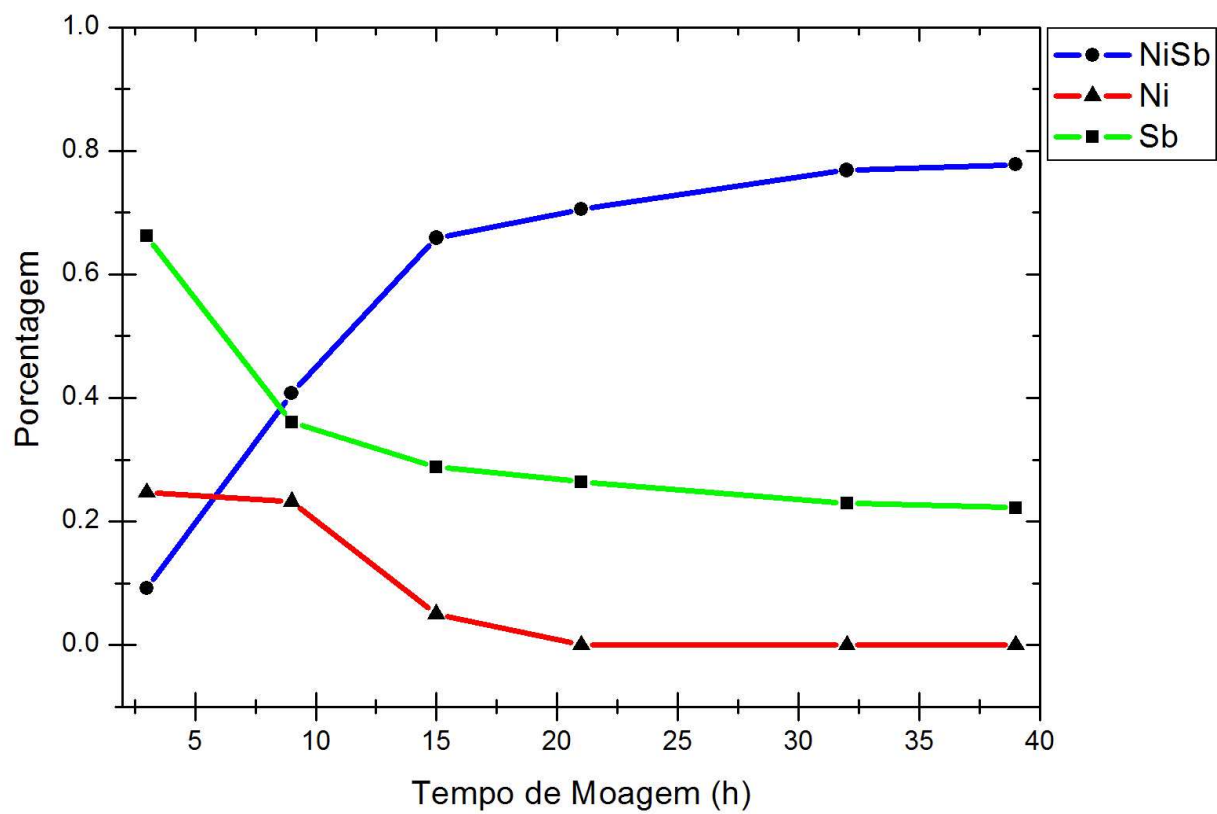


Figura 4.9: Percentual do *NiSb*, *Sb* e *Ni* durante o processo de moagem.

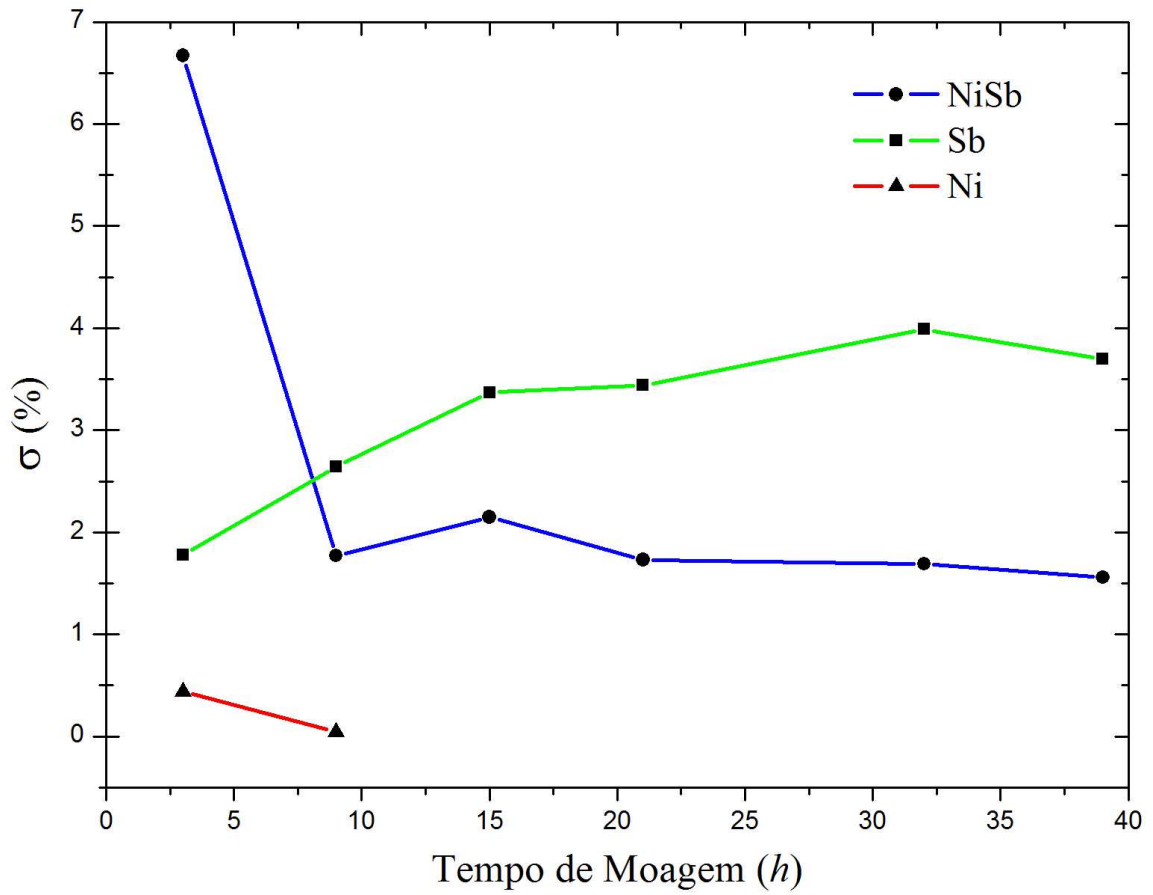


Figura 4.10: Evolução da microdeformação da rede para cada tempo de moagem.

correspondente a repetidas fratura e soldagens a frio. O *NiSb* e *Sb* possui respectivamente 1,56% e 3,70% de deformação em sua rede ao termino do processo.

Dessa forma a produção por MS não foi capaz de sintetizar *NiSb<sub>2</sub>*, pois o mesmo não foi constatado por DRX nas seis etapas de moagem indicando que nenhuma fase de *NiSb<sub>2</sub>* pode ser formada nestas condições. No entanto obteve-se uma fase intermediária (*NiSb*) em 3 horas de moagem a qual se perpetuou até o termino do processo (39h de moagem), esse fato é visto na Fig.4.1 e [17]. Os compostos di-antimonados cristalizam em elevada temperatura na estrutura marcassita ortorrômbica através de processos físicos térmicos.

### 4.1.1 Tratamento Térmico

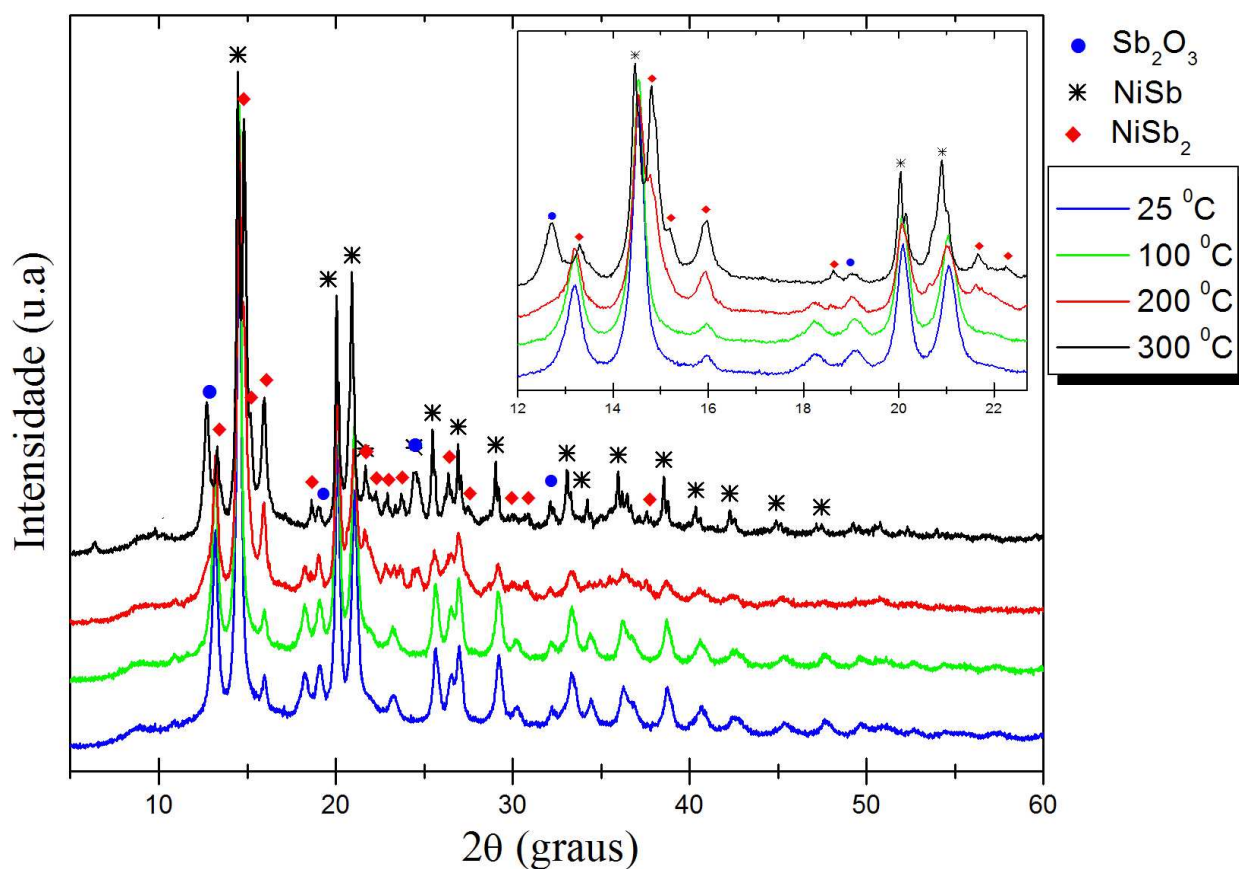


Figura 4.11: Evolução da estrutura  $NiSb + Sb$  em função da temperatura.

Foi realizado um tratamento térmico sob atmosfera inerte de Argônio na mostra de  $NiSb + Sb$  (fruto da moagem que durou 39 horas), com temperatura variando em 25 °C, 100 °C, 200 °C e 300 °C no decorrer de 9 horas. A Fig.4.11 mostra os padrões DRX medido *in situ* da mostra tratada termicamente.

Observa-se que não houve uma evolução estrutural do composto  $NiSb + Sb$  em 25 °C (linha azul) e em 100 °C (linha verde). Há uma estabilidade na estrutura da amostra até a faixa de temperatura de 100 °C. Em 200 °C (linha vermelha) inicia-se uma mudança estrutural da amostra, isto é, o surgimento de novos picos são detectados, indicando que

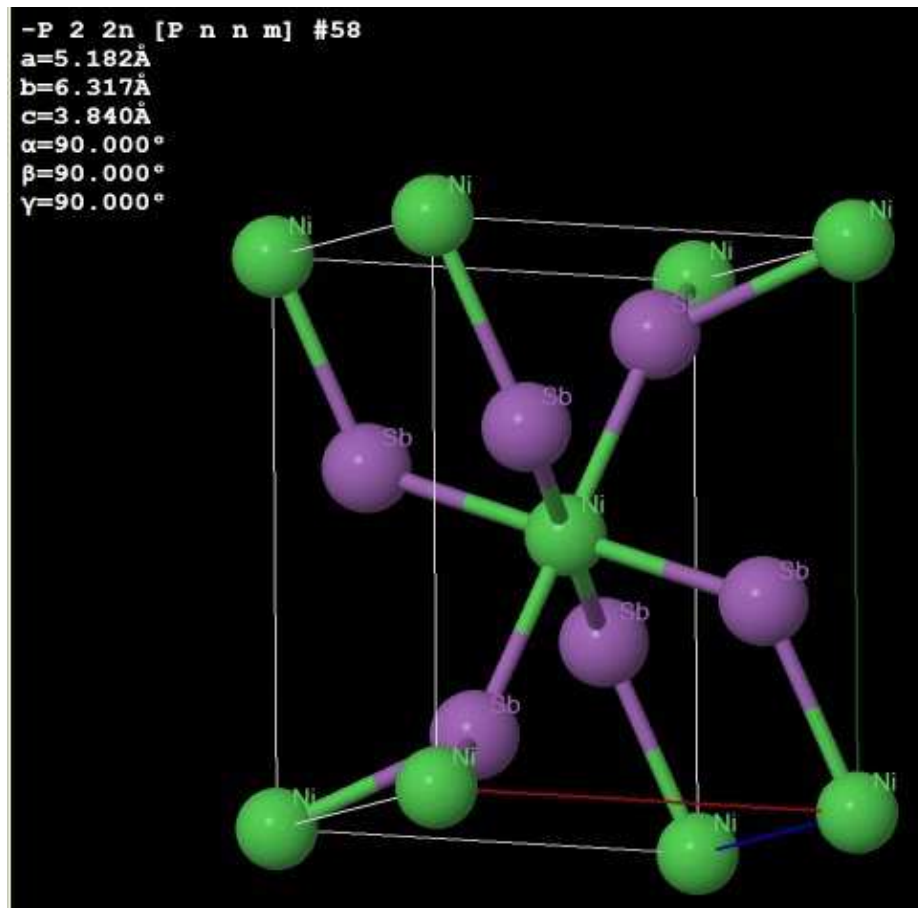


Figura 4.12: Estrutura cristalina tipo marcassita. Dados estruturais do NiSb<sub>2</sub> [64].

Tabela 4.4: Picos referentes ao NiSb, NiSb<sub>2</sub> e Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

		Fase		
		<i>NiSb</i>	<i>NiSb<sub>2</sub></i>	<i>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>
<i>2θ</i>		14.4	13.2	12.7
		20.0	14.8	19.4
		21.0	15.2	24.5
		25.4	15.9	32.2
		26.9	18.6	—
		29.0	21.7	—
		33.0	22.3	—
		34.3	22.8	—
		36.0	23.7	—
		38.5	26.3	—
		40.3	27.5	—
		42.3	29.9	—
		44.8	30.8	—
		47.3	37.6	—

uma nova fase está cristalizando. Em 300 °C (linha preta) nota-se que há residuo de *NiSb* referente ao compósito *NiSb* + *Sb*. Observa-se ainda que os picos que surgiram tornaram-se mais intensos, além disso houve o estreitamento dos picos. Estas mudanças estão relacionadas com a cristalização de nova fase, aumento dos diâmetros dos cristaltos, diminuição da fração de volume da componente interfacial e eliminação de micro deformações na componente cristalina. As novas fases que cristalizaram foram *NiSb<sub>2</sub>* e *Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. A Tab.4.4 mostra os picos que estão relacionados às fase do *NiSb*, *NiSb<sub>2</sub>* e *Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. O *NiSb<sub>2</sub>* (Nisbite) cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico ( $a \neq b \neq c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) no grupo espacial *Pnmm* (grupo espacial número 58) o qual está estruturalmente relacionado às espécies *FeAs<sub>2</sub>*, *FeSe<sub>2</sub>*, *NiAs<sub>2</sub>*, e *CuSe<sub>2</sub>*. Enquanto que o *Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* (senarmontite) cristaliza em uma estrutura cúbica ( $a = b = c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) no grupo espacial *Fd $\bar{3}m$*  (grupo espacial número 227). A Fig.4.12 mostra a estrutura cristalina para o *NiSb<sub>2</sub>*, bem como os parâmetros estrutural, onde *a*, *b* e *c* é respectivamente linha vermelha, verde e azul.

## 4.2 Análise por DSC

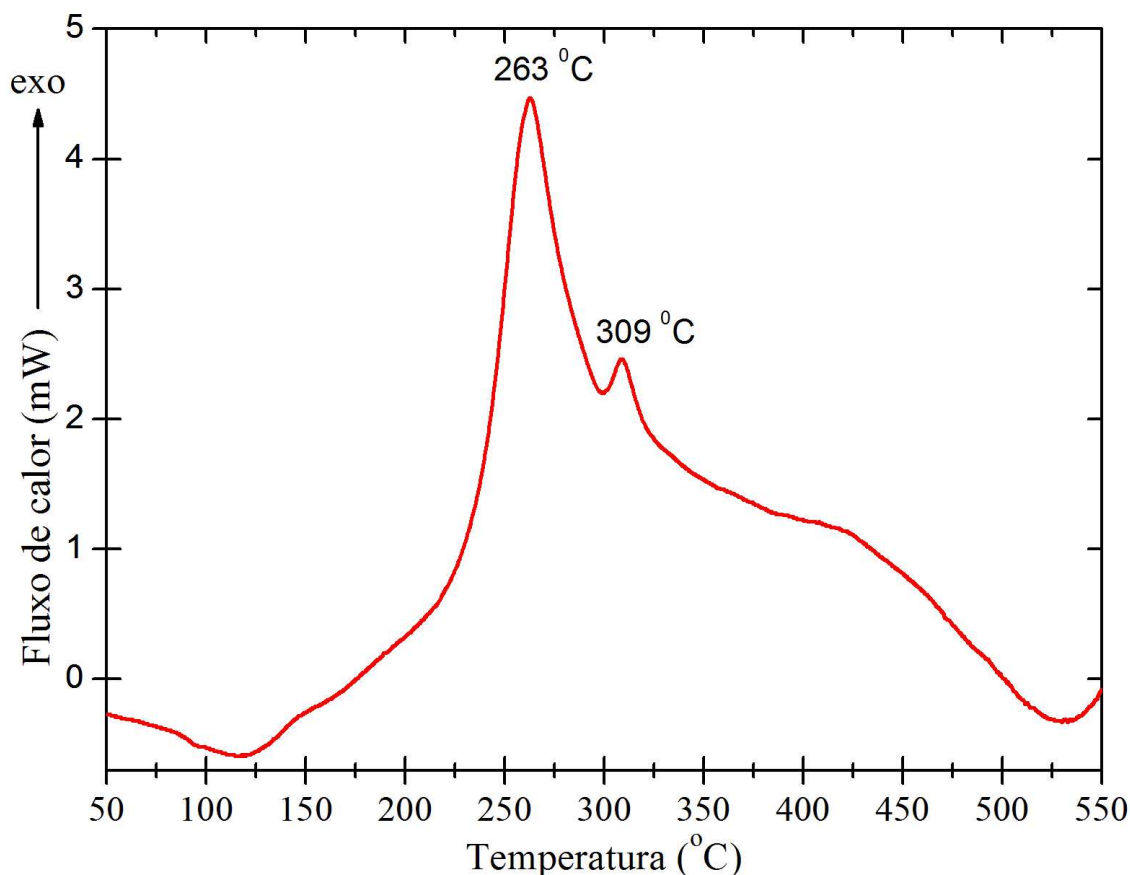


Figura 4.13: Curva DSC para  $NiSb + Sb$ , resultado da moagem de 39 horas.

Mediante a cristalização da fase  $NiSb_2$  e  $Sb_2O_3$  resultado do tratamento térmico como visto na sessão anterior, medida de DSC foi executado com o propósito de analisar o comportamento termodinâmico das fases em função da temperatura. A Fig.4.13 mostra o termograma DSC medido para  $NiSb + Sb$  (fruto da moagem que durou 39 horas), observa-se dois picos exotérmicos, os quais foram associados a cristalização das fases  $NiSb_2$  e  $Sb_2O_3$ . O pico exotérmico em  $263\text{ }^{\circ}C$  foi atribuído a cristalização do  $NiSb_2$ , enquanto que opico exotérmico em  $309\text{ }^{\circ}C$  foi associado a cristalização do  $Sb_2O_3$ .

### 4.3 Análise por ER

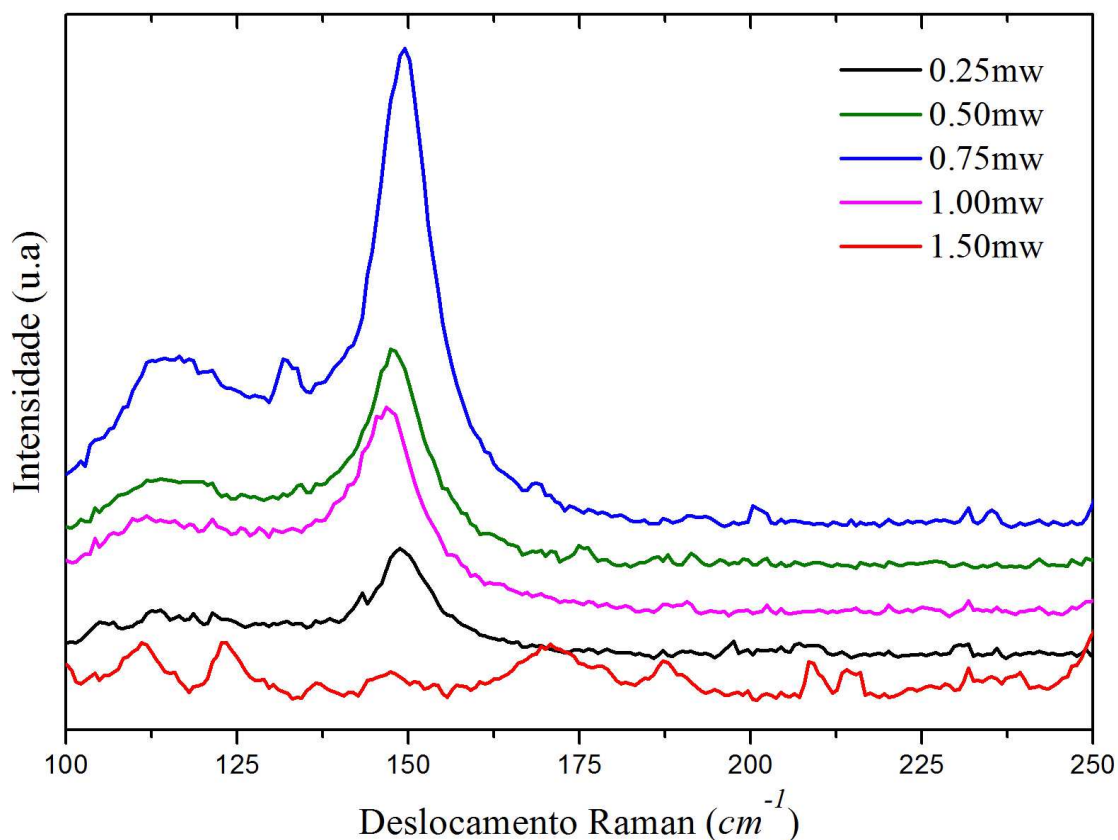


Figura 4.14: Medidas de Micro-Raman da mistura  $Ni + Sb$  moído durante 39h.

Para realizar as medidas de ER variamos a potência do *laser* com o intuito de determinar um limiar de potência, e assim efetuar as medidas de ER em cinco pontos diferentes da amostra. A Fig.4.14 mostra espectros Raman obtidos para a amostra  $Ni + Sb$  após 39h de moagem com a variação da potência do *laser* (com  $\lambda = 532 nm$ ), observa-se que a melhor potência a ser utilizada é a de 0,75 mW, pois excitou mais modos normais de vibração na amostra, enquanto que a potencia de 1,50 mW deteriora a amostra. Assim realizou-se a medidas de ER em cinco pontos diferentes ( $P_1, P_2, P_3, P_4$  e  $P_5$ ) da amostra com a potência do *laser* em 0,75 mW como mostra a Fig.4.15 a qual evidencia dois picos contudentes. O espectro foi deconvoluído usando duas funções Lorentzianas e está

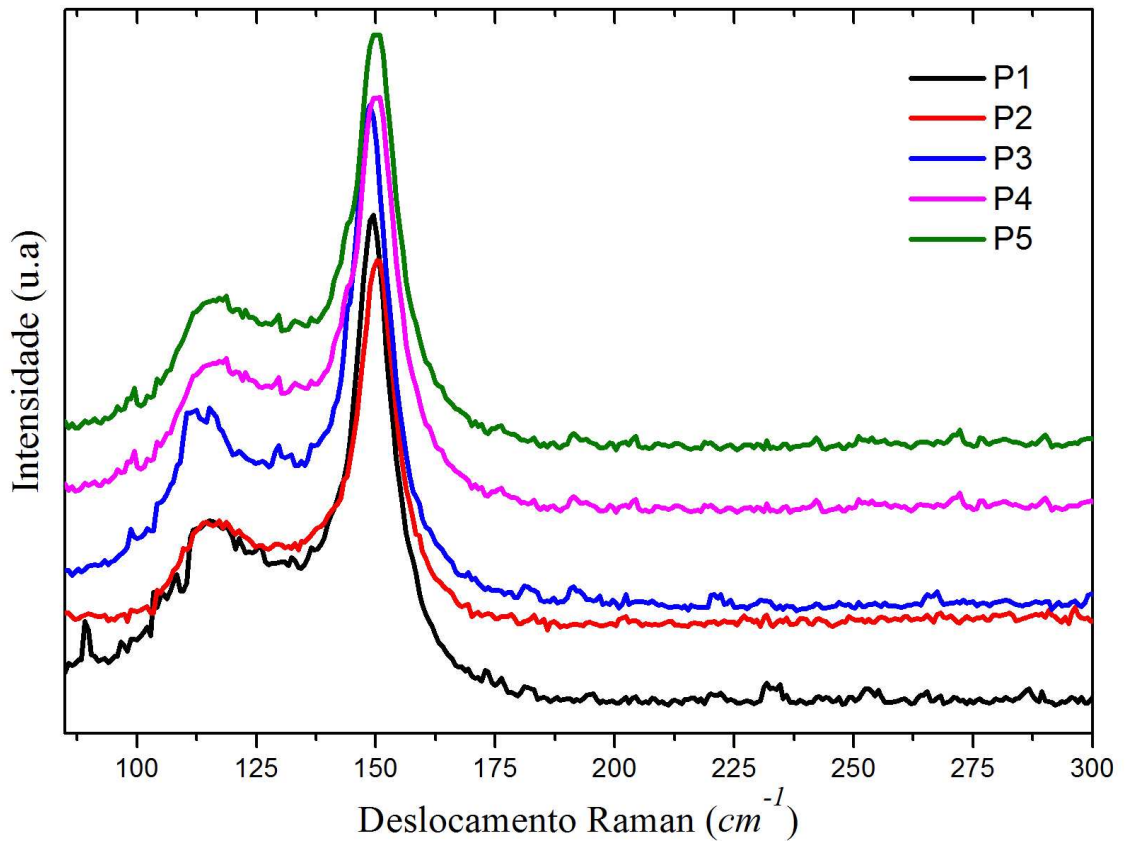


Figura 4.15: Medidas de Micro-Raman em 5 pontos diferentes da amostra.

mostrado na Fig.4.16. O ajuste criado pelas funções define a posição central do pico,  $X_c$ , largura a meia altura  $FWHM$  e área sob os picos,  $A$ . Nota-se dois picos os quais estão centrados em  $119,4\text{ cm}^{-1}$  e em  $149,7\text{ cm}^{-1}$  e foram atribuídos aos modos vibracionais do antimônio ( $Sb$ ). O  $Sb$  faz parte da estrutura  $A7$  romboédrica (grupo espacial  $R-3m$ ,  $N^\circ 166$ ) possuindo seis átomos por célula unitária hexagonal.

Conforme a teoria de grupo, a estrutura  $A7$  conjectura três zonas de centro óptico. Uma isoladamente degenerada chamada de modo  $A1g$  (totalmente simétrica) e uma duplamente degenerada chamada de modo  $Eg$ . Para  $Sb$  “bulk” o modo  $A1g$  é  $150\text{ cm}^{-1}$  e o modo  $Eg$  é  $115\text{ cm}^{-1}$  [65]. Não foram detectados sinais Raman referentes ao  $NiSb$ , pois o  $Sb$  apresentou-se mais sensível ao *laser*. Um outro fator relevante para não detectar o



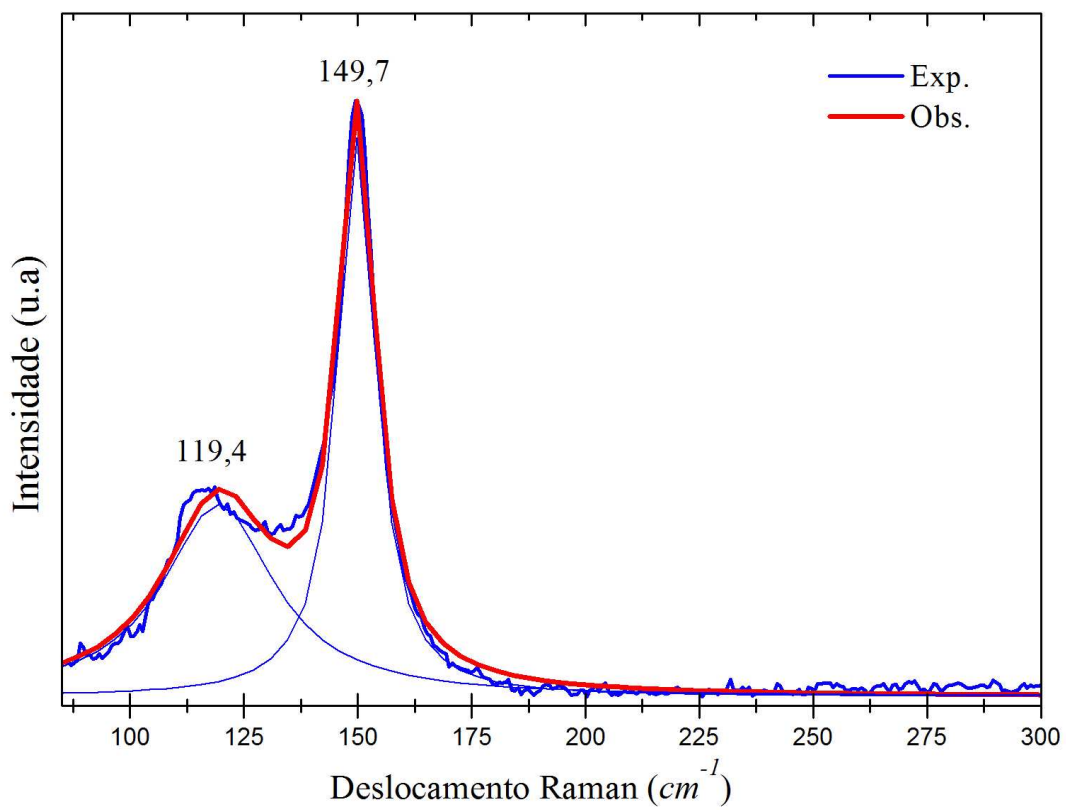


Figura 4.16: Ajuste de curva utilizando Lorentzianas do Espectro Raman do *Ni + Sb* moído por 39h.

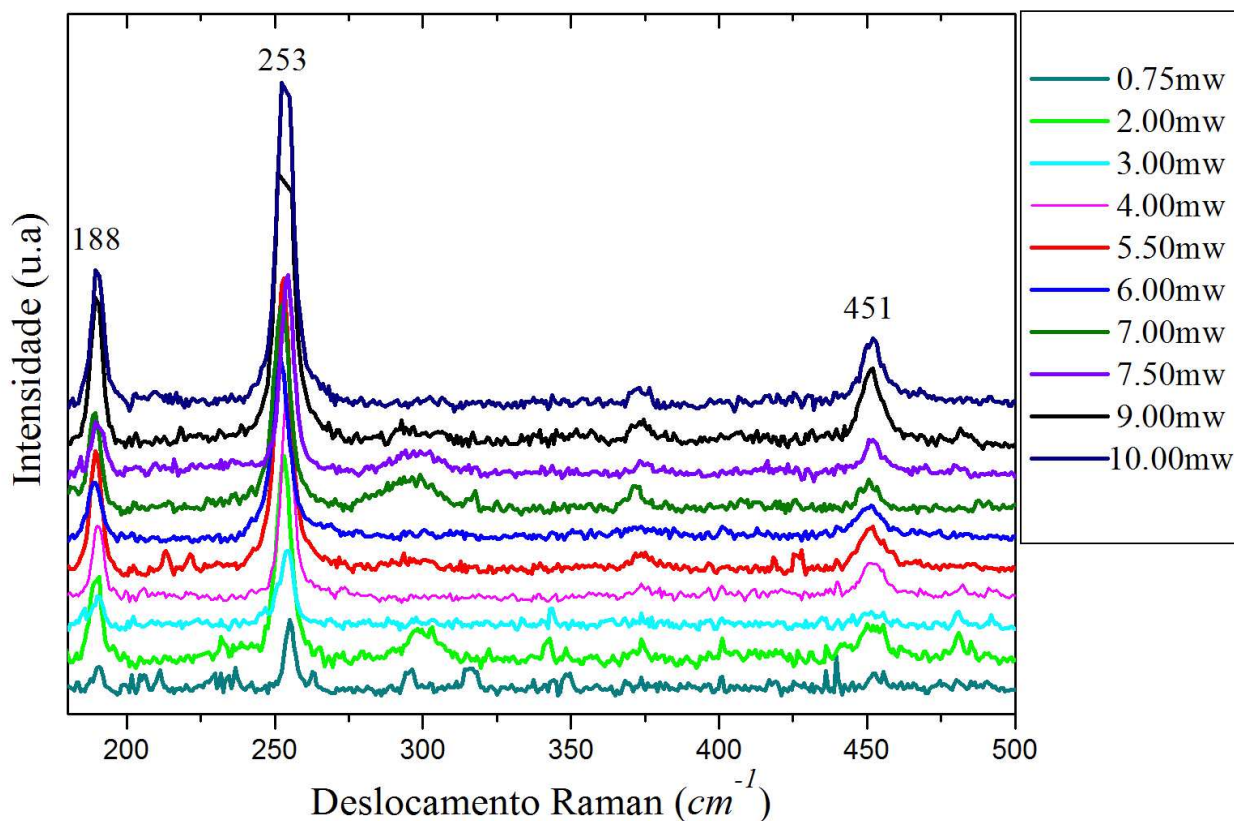


Figura 4.17: Espectros Raman para o  $NiSb + Sb$  tratado termicamente em  $309\text{ }^{\circ}C$ .

sinal Raman do  $NiSb$  foram os ruídos que tonaram a precisão da análise inviável [50].

Foram feitas medidas de ER na amostra  $NiSb + Sb$  tratada termicamente. As medidas de ER dessa  $NiSb + Sb$  procederam-se da mesma maneira supracitada para  $Ni + Sb$ . A Fig.4.17 mostra espectros Raman obtidos em diferentes potências para  $NiSb + Sb$  após tratamento térmico. Os espectros mostram os picos em  $188$ ,  $253$  e  $451\text{ }cm^{-1}$ . Foram feitas medidas ER em cinco pontos diferentes ( $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  e  $P_5$ ) da amostra com potência do *laser* em  $2,00\text{ mW}$  como mostra a Fig.4.18, observa-se três picos ( $188$ ,  $253$  e  $451\text{ }cm^{-1}$ ) os quais foram atribuídos aos modos vibracionais do  $Sb_2O_3$  (senarmontite) [66].

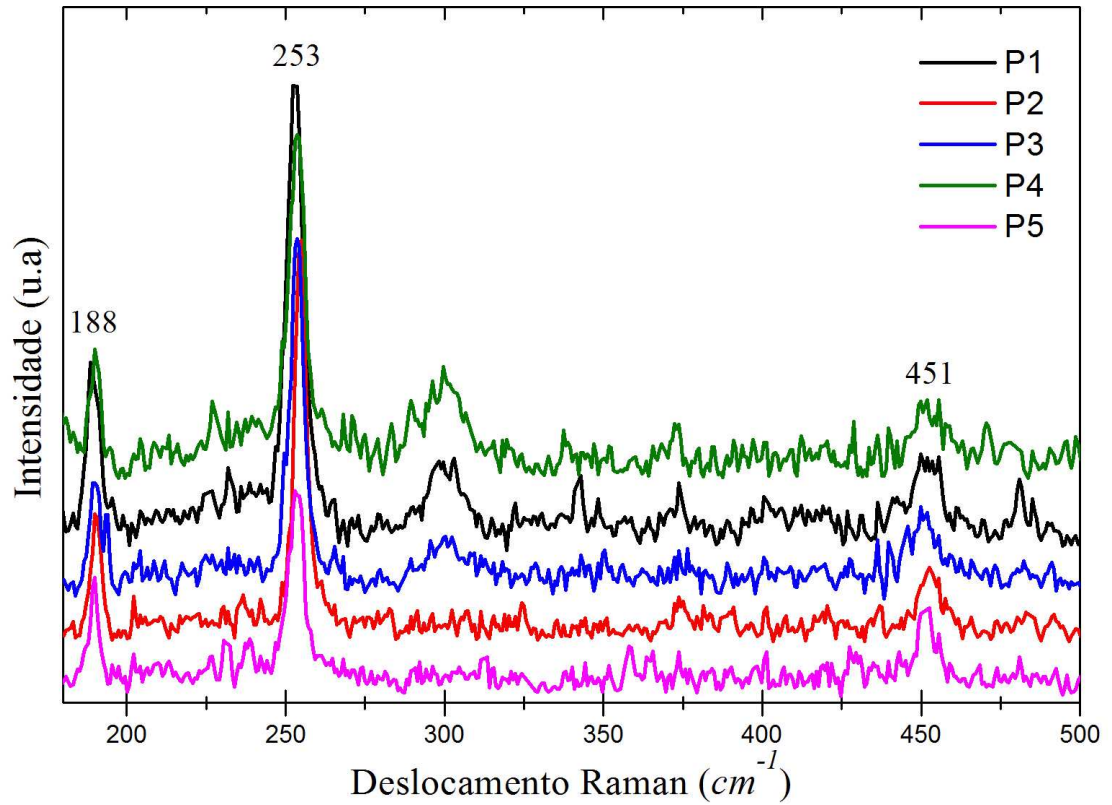


Figura 4.18: Espectros Raman em 5 pontos diferentes da amostra  $NiSb + Sb$  tratado termicamente em  $309\text{ }^{\circ}C$ .

Em consequência de que foram encontrados picos do  $NiSb$ ,  $NiSb_2$  e  $Sb_2O_3$  no espectro de difração de raios x, deduz-se que não há modos vibracionais do  $NiSb_2$  e  $NiSb$ .

# Capítulo 5

## Conclusões

O objetivo dessa dissertação de mestrado foi de produzir por Mecano-Síntese e caracterizar as propriedades estruturais por meio das técnicas de caracterização, DRX, DSC e ER, o pó nanoestruturado da liga semicondutora  $NiSb_2$ . Em virtude das diferentes técnicas experimentais serem complementares, a agregação foi relevante na caracterização do nanomaterial produzido, bem como na formação teórica e experimental. Assim desta pesquisa foi concluído que:

- Através da MS não é possível produzir a liga  $NiSb_2$  nanoestruturado, pois nas medidas de DRX não foram observados a formação/existência da fase ao longo do processo de moagem, que foi dividida em seis etapas (3, 9, 15, 21, 32 e 39 horas de moagem). Entretanto houve o surgimento de uma fase intermediária ( $NiSb$ ), onde é observado nas medidas de DRX a coexistência das fases  $NiSb$  e  $Sb$  após 21 horas de moagem, possuindo dimensões nanoétricas mostrados nas tabelas 4.1 e 4.2. Assim o composto  $NiSb + Sb$  nos possibilitou por meio da difusão a sintetização da liga  $NiSb_2$ .

- O composto  $NiSb + Sb$  mantém-se estável até 200 °C como visto nas medidas de DRX realizadas *in situ*, sendo confirmado com a medida de DSC, e em 300 °C é observado a coexistência das fases  $NiSb_2$ ,  $NiSb$  e  $Sb_2O_3$ . O  $NiSb_2$  e  $Sb_2O_3$  cristaliza respectivamente em 263 °C e 309 °C como visto na medida de DSC.

- O  $NiSb$  como  $NiSb_2$  não apresentaram modos Raman, pois os sinais Raman do

*Sb* e  $Sb_2O_3$  prevaleceram, como e visto nas medidas ER. Observa-se ainda que a amostra moída em 39h possui um limiar de potência do *laser* a ser utilizado sem degradar a amostra.

Dessa forma podemos sugerir MS como uma rota de sintetização da liga  $NiSb_2$ , pois a mesma apresenta baixo custo para produção da fase intermediária ( $NiSb$ ) quando comparado com outras técnicas de produção.

# Referências

- [1] GLEITER, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure MATER. Acta Mater. v. 48, P. 1-29, 2000.
- [2] NYSHIYAMA, N.; AMIYA, K.; INOUE, A.; NON-CRYST, J. Corrosion and Electrochemical Properties of Bulk Metallic Glasses. Solids, p. 353-3615, 2007.
- [3] YANG, Y.; GUPTA, M. C.; DUDLEY, K. L. Nanotechnology, v. 18, p. 345701, 2007.
- [4] VEVERKA, M.; VEVERKA, P.; KAMAN, O.; LANCOK, A.; ZÁVETA, K.; POLLERT, E.; KNÍŮEK, K.; BOHÁČEK, J.; BENEL, M.; KALPAR, P.; DUGUET, E.; VASSEUR, S.; Nanotechnology, v. 18, p. 345704, 2007.
- [5] LIPSCOMB, I. P.; NOKES, LD. M. The Application of ShapeMemory Alloys in Medicine, Mechanical Engineering Publications Limited. Suffolk, Inglaterra, 1996.
- [6] SHABALOVSKAYA, S. A. Bio. Med. Mater. Eng. v. 6 p. 267, 1996.
- [7] TOMINAGA, J.; KIKUKAWA, T.; TAKAHASHI, M.; KATO, T.; AOI, T. Transient Optical Properties of the Mask Layer, Jpn. J. Appl. Phys. Part I, v. 36, p. 3598, 1997.
- [8] DESROCHES, R.; MCCORMICK, J.; DELEMONT, M. J. of Structural Eng. v. 130, p. 38, 2004.
- [9] ZNOBRIK, A.; STETZIF, J.; KAVICH, I.; OSIPENKO, V.; ZACHKO, I.; BALOTA, N.; JAKIVCHUCK, O. Ukr. Phys. J. v. 26, p. 212, 1981.

- [10] PETIT, L.; CARLIE, N.; RICHARDSON, K.; GUO, Y.; SCHULTE, A.; CAMPBELL, B.; FERREIRA, B.; MARTIN, S. J. *Phys. Chem. Sol.* v. 66, p. 1788, 2005.
- [11] KOSHIBA, H.; INOUE, A. *Mater. Trans. J. Inst. Metall.*, v. 42, p. 2572, 2001.
- [12] ARICÒ, A. S.; BRUCE, P.; SCROSATI, B.; TARASCON, J. M.; VAN SCHALKWIJK, W. *Nature Materials*, v. 4, p. 365, 2005.
- [13] MTDATA - Phase Diagram Software from the national Physical Laboratory. Disponível em: < <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/nisb.htm>>. Acesso em: 20 Jun. 2014.
- [14] VAUGHEY, J. T.; OŠHARA, J. O.; THACKERAY, M. M. *Electrochem. and Solid State Lett.* v.3, p. 13, 2000.
- [15] FERNÁNDEZ-MADRIGAL, F. J.; LAVELA, P.; PÉREZ-VICENTE, C.; TIRADO, J. L. *J. Electroanal. Chem.* v. 501, p. 205, 2001.
- [16] ALCÂNTARA, R.; FERNÁNDEZ-MADRIGAL, F. J.; LAVELA, P.; TIRADO, J. L.; JUMAS, J. C.; OLIVIER-FOURCADE, J. J. *Mater. Chem.* v. 9, p. 2517, 1999.
- [17] AMORNPITOKSUKA, P.; SUWANBOONB, S.; RATANAC, T.; RATANAD, T.; *Journal of Alloys and Compounds*, v. 501, p. 100-103, 2010.
- [18] TAKIZAWA, H.; UHEDA, K.; ENDO, T. A new high-pressure polymorph of NiSb<sub>2</sub>, *Intermetallics*, v. 8, p. 1399-1403, 2000.
- [19] XIE, J.; ZHAO, X. B.; CAO, G. S.; ZHAO, M. J.; SU, S. F. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 393, p. 283-286, 2005.
- [20] XIE, J.; ZHAO, X. B.; YU, H. M.; QI, H.; CAO, G. S.; TU, J. P. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 441, p. 231-235, 2007.
- [21] VILLEVIEILLE, C.; IONICA-BOUSQUET, C. M.; FRAISSE, B.; ZITOUN, D.; WOMES, M.; JUMAS, J. C.; JUMAS, L. *Solid State Ionics*, v. 192, p. 351-355, 2011.

- [22] VILLEVIEILLE, C.; IONICA-BOUSQUET, C. M.; DUCOURANT, B.; JUMAS, J. C.; MONCONDUIT, L. *Journal of Power Sources*, v. 172, p. 388-394, 2007.
- [23] MORIARTY, P. *Nanostructured Materials*, *Rep. Prog. Phys.* v. 64, p. 297, 2001.
- [24] SURYANARAYANA, C.; KOCH, C. C. *Hyperfine Interactions*, v. 130, p. 5-44, 2000.
- [25] GLEITER, H. *Nanocrystalline Materials*, *Prog. Mat. Sci.* v. 33, p. 223-315, 1989.
- [26] SURYANAYANA, C. *Mechanical alloying and milling*, *Prog. Mater. Sci.* v.46, p. 1-184, 2001.
- [27] SOUZA, S. M.; TRICHÊS, D. M.; POFFO, C. M.; DE LIMA, J. C.; GRANDI, T. A.; DE BIASI, R. S. *Structural, thermal, optical, and photoacoustic study of nanocrystalline Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> produced by mechanical alloying*, *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 013512, 2011.
- [28] COTTA, E. D.; SOUZA, S. M.; SIQUEIRA, M. C.; MACHADO, K. D.; DE LIMA J. C.; POFFO, C. M. *Thermal and optical studies of an amorphous InSe<sub>9</sub> alloy produced by mechanical alloying*, *Solid State Communications*, v. 152, p. 1604-1608, 2012.
- [29] BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E.; *Metall. Trans. A*, v. 5, p. 1929, 1974.
- [30] SILVA, K.L., *Estudos Difrátométricos de Combustível Nuclear UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por Moagem de Alta Rotação*. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, 2007.
- [31] GUIMARÃES, S. T.; LIMA, H. N.; TEIXEIRA, W. G.; NEVES JR, A. F.; SILVA, F. W. R.; MACEDO, R. S.; DE SOUZA, K. W. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 37(2), p. 317, 2013.
- [32] BEZERRA, D. C.; FERNANDES, P. C.; DE SILVA, T. R.; ARAÚJO, E. M.; COSTA, A. C. F. M. *Polimeros*, v. 20(5), p. 389-394, 2010.



- [33] BEZERRA, I. M. T.; SOUZA, J.; DE CARVALHO J. B. Q.; NEVES, G. A. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental - Agriambi, v. 15(6), p. 639, 2011.
- [34] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics, 8 ed., (John Wiley, 2005).
- [35] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid State Physics (Saunders College Pub. Fort-Worth, 1976).
- [36] MACKENZIE, R.C. Thermochim. Acta, v. 28, p. 1, 1979.
- [37] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Cerâmica, v. 26 (121), p. 17, 1980.
- [38] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Fundamentos da Termogravimetria Análise Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial, Editora Giz, 2004.
- [39] BRITTAIN, H. G. Methods for the Characterization of Polymorphs and Solvates, In Polymorphism in Pharmaceutical Solids. New York. Marcel Dekker, Inc.1999, v. 95, cap. 6, p. 227-278.
- [40] HÖHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W.; H. J. FLAMMERSHEIM, Differential Scanning Calorimetry, An Introduction for Practitioners, 2ed. Berlin, Springer Verlag, 1996.
- [41] EDUARDO, K. T.; MATOS, D. S. F. Caracterização Termofísica de Materiais por Calorimetria Diferencial de Varredura (Projeto de Cooperação Sul-Americana em Identificação de Propriedades Físicas em Transferência de Calor e Massa). Disponível em: <[www.propfis.org/index\\_arquivos/lectures/e1p12.pdf](http://www.propfis.org/index_arquivos/lectures/e1p12.pdf)>. Acesso em: 26 Jun. 2014.
- [42] Repositório: Universidade do Minho. Técnicas de Caracterização Experimental. Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/5623/6/Cap/20Experimental.pdf>>. Acesso em: 29 Jun. 2014.
- [43] RAMAN, C. V. J. Optical Soc. America, v. 15, p. 185, 1927.
- [44] RAMAN, C. V.; KRISHNAM, K. S. Nature, v. 121, p. 501- 619, 1928.

- [45] RAMAN, C. V.; KRISHNAM, K. S. *Indian journal of physics*, v. 2, p. 399, 1928.
- [46] RAMAN, C. V.; KRISHNAM, K. S. *Proc. Roy. Soc.* v. 122A, p. 23 1928.
- [47] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2 ed. São Paulo, UNESP. 1996.
- [48] IBACH, H.; LÜTH, H. *Solid-State Physics, An Introduction to Principles of Materials Science*, 3ed. Berlin, Springer, 2003.
- [49] SCHRADER, B. *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH Publishers, Inc., New York, 1995.
- [50] PUEYO, R. P. *Procesado y Optimización de Espectros Raman Mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la Identificación de Materiales Pictóricos*. 2005. 182 f. Tese (Doctorado em Química analítica, Tecnologia de les comunicacions y Aplicaciones de lógica)-Universitat Politècnica de Catalunya, 2005.
- [51] RIETVELD, H. M. *Acta Cryst.* v. 22, p. 151, 1967.
- [52] RIETVELD, H. M. *J. Appl. Cryst.* v. 2, p. 65, 1969.
- [53] MALMROS, G.; THOMAS, J. O. *J. Appl. Cryst.* v. 10, p. 7, 1977.
- [54] YOUNG, R. A.; MACKIE, P.E.; VON DREELE, R. B. *J. Appl. Cryst.* v. 10, p. 262, 1977.
- [55] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. *GSAS Manual*. Rep. LAUR 86-748, Los Alamos; Natl Lab., Los Alamos, 1988.
- [56] TOBY, B. H. *EXPGUI*, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* v. 34, p. 210-21, 2001.
- [57] YOUNG, R. A. *The rietveld method*, New York: Oxford University Press, p. 298, 1995.

- [58] YOUNG, R. A.; DESAI, P. *Archiwum Nauki o Materialach*, p. 71-90, 1989.
- [59] VIVES, S.; GAFFET, E.; MEUNIER, C. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders, *Materials Science and Engineering*, v. A366, p. 229-238, 2004.
- [60] FABRÍCIO L. F. Síntese de Nanomateriais Calcogênicos (In-Te e Zn-S) e Caracterização de Suas Propriedades Físicas. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2010.
- [61] WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. *Acta Metall.* v. 1, p. 22, 1953.
- [62] JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1994.
- [63] MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. *J. Appl. Crystallogr.* p. 32- 36, 1999.
- [64] Mineralienatlas-Fossilienatlas: Mineralienatlas (name for mineral atlas) is the platform for people interested in mineralogy, geology, palaeontology and mining since 2001. Disponível em: <<http://www.mineralienatlas.de/jmol/jsmol/matlasbig.php?id=2765>>. Acesso em: 5 jul. 2014.
- [65] ZITTER, R. N. *J. Phys. Chem. Solids* v. 32, p. 285, 1970.
- [66] RRUFF - Project website containing an integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. Disponível em: <<http://rruff.info/senarmontite/display=default/R060075>>. Acesso em: 10 jul. 2014.