

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS - PPGCEM

SÍNTESE DE ORTONIOBATOS DE SAMÁRIO (SmNbO₄)
POLIMÓRFICOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA.

FRANCISCO MACIEL DE BRITO NETO

MANAUS

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS - PPGCEM

SÍNTESE DE ORTONIOBATOS DE SAMÁRIO (SmNbO₄)
POLIMÓRFICOS POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas como requisito necessário para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

FRANCISCO MACIEL DE BRITO NETO

Orientador: Prof. Sérgio Michielon de Souza, Dr

MANAUS

2018

Ficha Catalográfica

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

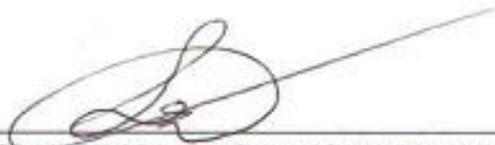
B862s Brito Neto, Francisco Maciel de
Síntese de ortoniobatos de samário (SmNbO₄) polimórficos por moagem de alta energia. / Francisco Maciel de Brito Neto. 2018
73 f.: 31 cm.

Orientador: Sérgio Michielon de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

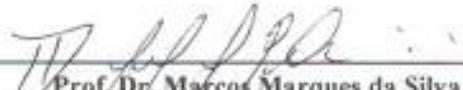
1. Terras Raras. 2. Moagem de alta energia. 3. Difração de Raios X. 4. Método de Rietveld. 5. Calorimetria Diferencial Exploratória. I. Souza, Sérgio Michielon de II. Universidade Federal do Amazonas
III. Título

Ata de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado do aluno **FRANCISCO MACIEL DE BRITO NETO**, do Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada no dia 17 de maio de 2018.

Às 15:00h do dia 17 de maio de 2018 no Auditório da Química situado no Campus Universitário da UFAM – Setor Norte, foi realizada a Defesa Pública de Dissertação de Mestrado do discente **FRANCISCO MACIEL DE BRITO NETO**, intitulada “*Síntese de ortoniobatos de samário (SmNbO₄) polimórficos por moagem de alta energia*”, como parte final de seu trabalho para a obtenção de grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. A Banca Examinadora constitui-se dos seguintes professores: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (Orientador e Presidente – PPGCEM), Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula (UFAM) e Dr. João Orestes Schneider Santos (Membro Externo - SEPLANCTI). Após a apresentação do trabalho, os examinadores fizeram as observações concernentes. Todas as sugestões da Banca Examinadora serão consideradas pelo aluno ao preparar a versão final de seu trabalho escrito. Em seguida, a Banca Examinadora reuniu-se e concedeu o conceito Aprovado (aprovado/não-aprovado).
Coordenação da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em Manaus, 17 de maio de 2018.



Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (Orientador e Presidente)
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



Dr. João Orestes Schneider Santos
SEPLANCTI (Membro Externo)

PARECER DE BANCA EXAMINADORA DE DISSERTAÇÃO

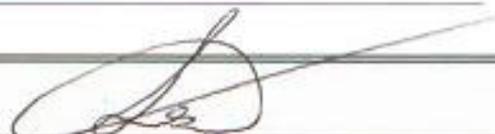
Nós, da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado do:

Aluna: **FRANCISCO MACIEL DE BRITO NETO**
Curso: **Ciência e Engenharia de Materiais**
Orientador (a): **Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza**
Título do Projeto: *"Síntese de ortonioabatos de samário (SmNbO₄) polimórficos por moagem de alta energia"*

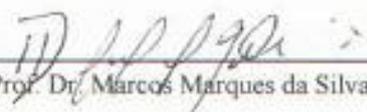
Em sessão pública realizada no dia 17 de maio de 2018, às 15:00h, no Auditório do departamento de química da Universidade Federal do Amazonas, consideramos o candidato:

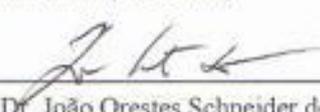
APROVADO	(✓)
NÃO APROVADO	()

Considerações:



Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza (PPGCEM)

 : _____
Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula (PPGCEM)

 _____
Dr. João Orestes Schneider dos Santos (SEPLANCTI)

Ciente do Aluno: 

FRANCISCO MACIEL DE BRITO NETO

Manaus (AM), 17 de maio de 2018.

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida
Meus pais Wayne Salomão Santa Brito e Maria Nilza Coutinho Marques.

Obrigado por sempre me apoiarem! Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sérgio Michielon meu Orientador, pelo apoio e dedicação demonstrada durante esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Lizandro Manzato por fornecer os meios necessários para a realização deste trabalho.

Ao Mitsuo Lopes Takeno (Japa) pelo incentivo e toda a ajuda na realização deste trabalho.

A Raquel Cristina Torres Santos por todo o apoio dado para a conclusão deste trabalho.

A minha família por todo o apoio nessa jornada acadêmica.

A todos os meus Colegas do Laboratório de Materiais (LABMAT) que contribuíram direta ou indiretamente nesta jornada.

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do IFAM.

Ao Laboratório de Materiais da Amazônia e Compósitos pelas medidas de DSC e fluorescência e fluorescência de raios X.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

“A ciência será sempre uma busca e
jamais uma descoberta. É uma viagem,
nunca uma chegada”.

Karl Popper

RESUMO

Amostras de óxido de samário (Sm_2O_3) e óxido de nióbio (Nb_2O_5) foram submetidas à técnica moagem mecânica de alta energia e sua evolução estrutural foi acompanhada por medidas de difração de raios X (DRX). Em poucas horas de moagem foram identificados cristais de SmNbO_4 com dois polimorfismos, um monoclinico e outro tetragonal. Os difratogramas foram simulados por método de Rietveld e todos os parâmetros cristalográficos foram obtidos, assim como as respectivas quantidades de fases. Os tamanhos médios de cristalitos foram estimados pelo método da linha única (*single-line*) indicando que ambos polimorfos possuem dimensões nanométricas, ou seja, são nanoestruturados. Combinando medidas calorimétricas, tratamentos térmicos e difração de raios x a estabilidade estrutural das amostras foi estudada. Foi observado que a estrutura monoclinica sofre transição de fase para estrutura tetragonal em um processo exotérmico em torno de 850°C . A energia necessária para promover o processo foi obtida pelo método de Kissinger e as medidas de DRX indicam que a transição é irreversível.

Palavras-chave: Terras Raras, Moagem de alta energia, Difração de Raios X, Método de Rietveld, Calorimetria Diferencial Exploratória.

ABSTRACT

Samples of samarium oxide (Sm_2O_3) and niobium oxide (Nb_2O_5) were submitted to Mechanical alloying technique and their structural evolution was accompanied by x-ray diffraction (XRD) measurements. In a few hours of milling SmNbO_4 crystals were identified with two polymorphisms, one monoclinic and the other tetragonal. The diffractograms were simulated by Rietveld method and all crystallographic parameters were obtained, as well as the respective amounts of phases. The average crystallite sizes were estimated by the single-line method, indicating that both polymorphs have nanosized dimensions, that is, they are nanostructured. Combining calorimetric measurements, thermal treatments and x-ray diffraction the structural stability of the samples was studied. It was observed that the monoclinic structure undergoes phase transition to tetragonal structure in an exothermic process around 850 °C. The energy needed to promote the process was obtained by the Kissinger method and the XRD measurements indicate that the transition is irreversible.

Keywords: Rare Earths, Mechanical alloying, X-Ray Diffraction, Rietveld Method, Differential Scanning Calorimetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Participação e posição no ranking mundial das principais reservas minerais do Brasil – 2014. Fonte: [2].....	11
Figura 2 - Funções de distribuição radial eletrônica dos orbitais em uma demonstração eletrônica. [15].....	15
Figura 3 - Evolução das estruturas com o aumento da pressão para um composto do tipo ABO_4 . FONTE: [18].....	17
Figura 4 - Estrutura da fase de $TRNbO_4$ a) monoclinica e b) tetragonal. FONTE: [23], [29] .	18
Figura 5 - Desenho esquemático de colisão bola-pó-bola. FONTE: [54], [55].....	19
Figura 6 - Tamanho médio de cristalito e de partículas com o tempo de moagem. FONTE:[55]	20
Figura 7 - Espectro eletromagnético completo. FONTE:[56]	21
Figura 8 - Produção de Raios X a nível atômico. FONTE: [57]	22
Figura 9 - Espectro de raios X em função da diferença de potencial aplicada. FONTE:[56].	23
Figura 10 - Níveis atômicos de energia e as emissões referentes a cada transição. FONTE: [56]	23
Figura 11 - Difração de Raios X por um cristal. FONTE:[59].....	25
Figura 12 - Curva genérica para um experimento de DSC/DTA. FONTE: [83].	32
Figura 13 - Carater exotérmico ou endotérmico dos picos de DTA/DSC, de acordo com sua origem física ou química. FONTE: [83], [84]	33
Figura 14 - moinho planetário modelo FRITSCH pulverisette 7.	35
Figura 15 - Bruker D2 Phaser Diffractometer.	37
Figura 16 - Difratoogramas experimental do material precursor Sm_2O_3 e calculado teoricamente utilizando o software Mercury [89].	39
Figura 17 - Difratoograma experimental do material precursor Nb-O e dois padrões calculados teoricamente utilizando o software Mercury a partir dos CIFs e com funções pseudo-voigt. .	40
Figura 18 - Difratoogramas experimentais em função do tempo de moagem da amostra.	41
Figura 19 - Difratoograma experimental da amostra moída por 6 horas e os calculados teoricamente utilizando o software Mercury para estrutura $SmNbO_4$ monoclinica e tetragonal.	43
Figura 20 - DSC da amostra moída por 6h a taxa de $10^\circ C/min$	44

Figura 21- a) DSC da amostra moída por 6h sob as taxas de 5, 10, 20 e 40°C/min, b) Picos exotérmicos e c) Linearização para o Método de Kissinger.....	46
Figura 22 - Difrátogramas da amostra moída 6 horas e seus respectivos tratamentos térmicos em 500 °C, 800°C e 1000°C.....	47
Figura 23 - Difrátogramas experimental da amostra tratada termicamente a 800°C e os calculados teoricamente utilizando o software Mercury para estrutura SmNbO ₄ monoclinica e tetragonal.	48
Figura 24 - Difrátograma da amostra que sofreu tratamento térmico a 1000°C e o padrão ICSD#20407 [29].	49
Figura 25 - Refinamento pelo Método de Rietveld da amostra moída por 2h.	50
Figura 26 - Deconvolução das fases presentes na amostra moída por 2h.	51
Figura 27 - Perfis refinados para as amostras em a) 4h, b)6h, c)500°C e d) 800°C.....	53
Figura 28- Refinamento pelo Método de Rietveld da amostra tratada termicamente a 1000 °C.	54
Figura 29 Variação do Percentual de Fases para todas as etapas de síntese.	55
Figura 30 - Padrão de DRX das amostras a) Monoclinica e b) Tetragonal sobrepostas pelo FWHM obtido para cada etapa de síntese através do refinamento de Rietveld.	57
Figura 31- Variação do a)tamanho médio de cristalito e b) microdeformação para todas as etapas de síntese.....	58
Figura 32 - FRX da amostra de SmO ₃ +NbO ₅ a)moída por 6h e b) 1000°C	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Configuração eletrônica de átomos e íons de terra raras. Fonte: [15], [16]	16
Tabela 2 - Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios X. FONTE:[57]	24
Tabela 3 - Parâmetros de moagem.	36
Tabela 4 - Percentual de fases para todas as etapas da síntese.	55
Tabela 5 - Valores de Rwp e χ^2 para todas as etapas da síntese.	56
Tabela 6 - Parâmetros de rede refinados da fase Tetragonal.	56
Tabela 7 - Parâmetros de rede refinados da fase Monoclínica.	56

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	10
OBJETIVOS	13
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1 ORTONIOBATO DE TERRAS RARAS (TRNBO ₄).....	14
1.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	19
1.3 RAIOS X	21
1.3.1 Produção de Raios X.....	22
1.3.2 Difração de Raios X.....	24
1.3.3 Fluorescência de Raios X (XRF)	25
1.4 MÉTODO DE RIETVELD (MR)	26
1.4.1 Método de estimativas de Microdeformações e Tamanho médio de Cristalitos	29
1.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC- <i>DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY</i>).....	32
1.5.1 MÉTODO DE KISSINGER	33
2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	35
2.1 SÍNTESES DAS AMOSTRAS	35
2.2 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X	36
2.3 MEDIDAS TÉRMICAS	37
2.4 ANÁLISE QUÍMICA.....	37
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
3.1 OS MATERIAIS PRECURSORES	38
3.2 SÍNTESE DOS POLIMORFOS DE ORTONIOBATO DE SAMÁRIO – SMNBO ₄	41
3.3 ANÁLISES TÉRMICAS.....	44
3.4 QUANTIFICAÇÃO POR MÉTODO DE RIETVELD.....	50
4 CONCLUSÕES.....	60
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
REFERÊNCIAS	62

INTRODUÇÃO

Segundo a ASTM- *American Society Testing and Materials*, cerâmica é um material formado pelo agrupamento de compostos que possuem estrutura cristalina, parcialmente cristalina ou vítrea. Estes compostos são inorgânicos e não metálicos e podem ser formados por processos térmicos a partir de seu resfriamento. O estudo de materiais cerâmicos vem evoluindo muito rapidamente nos últimos anos, principalmente nas pesquisas relacionadas com cerâmicas avançadas. Os ortoniobatos de terras raras são considerados cerâmica avançadas [1]. O Nióbio e as terras raras, de modo geral, tem uma grande importância visto que algumas das maiores reservas destes elementos se encontram aqui no Brasil.

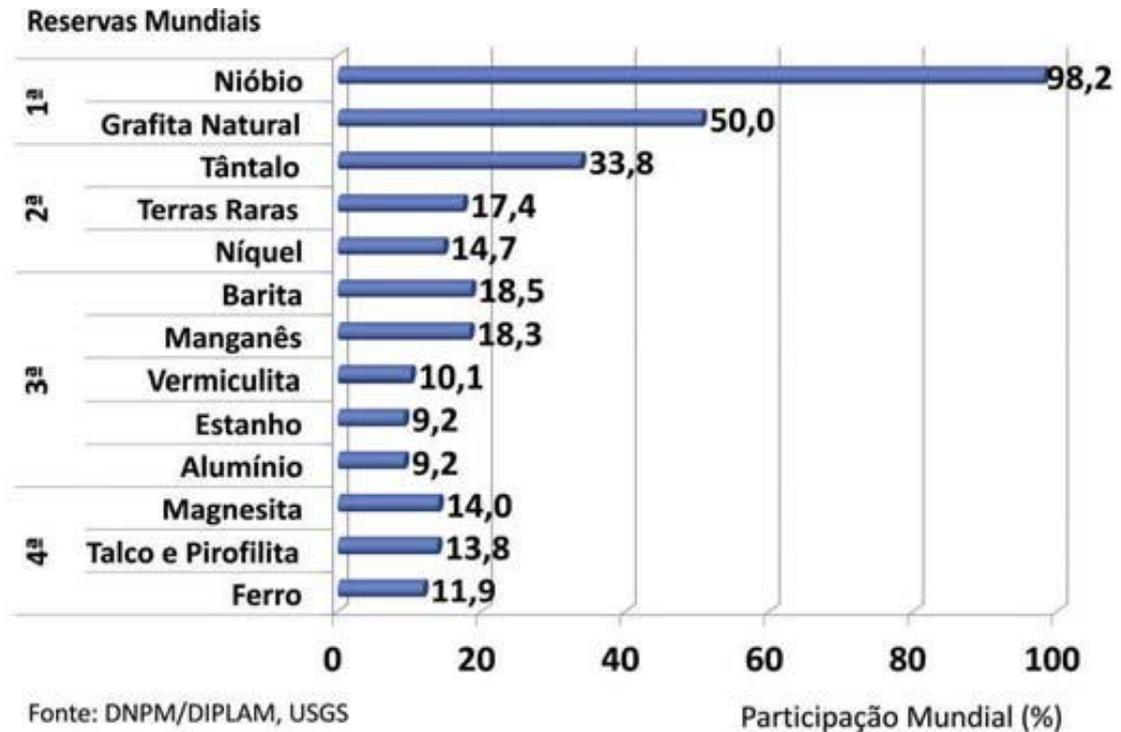
O Brasil possui a segunda maior reserva mundial de terras raras (TR) do mundo cerca de 17%, atrás da China que possui cerca de 44% e a terceira maior reserva fica na Austrália com 2,5%. A China é a líder de produção mundial, com 85,2% dos óxidos de TR produzidos em 2014 (86,6% em 2013). A China consome cerca de 64% da produção mundial, seguida pelo Japão (15%), EUA (10%), União Européia (7%)[2].

Em 2014, o Brasil teve participação importante no cenário mundial de reservas minerais. Baseando-se nos dados de reservas econômicas fornecidos pelo *United States Geological Survey* (USGS) e do Relatório Anual de Lavras (RAL), o Brasil é possuidor das maiores reservas de nióbio (98,2%) e grafita (50,6%). O país se destacou também por suas reservas de tântalo (33,8%), TR (17,4%) e níquel (14,7), ocupando a posição de segundo maior detentor destes bens minerais (Figura 1) [2]. O Brasil também foi o líder na produção mundial de nióbio no ano de 2017 com 89% da produção global seguido pelo Canadá com 10%[3].

Uma reserva, ainda não aprovada pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), encontra-se na província mineral de Pitinga, em Presidente Figueiredo (AM), com 2 milhões de toneladas de xenotímio e teor de 1% de ítrio [2].

Figura 1- Participação e posição no ranking mundial das principais reservas minerais do Brasil – 2014.

Fonte: [2]



Os ortoniobatos de terra rara, assim como os ortotantalatos, têm um interesse considerável devido às inúmeras aplicações relacionadas à energia que incluem fósforos para iluminação de estado sólido, fotocatalisadores tanto para degeneração de contaminantes quanto para geração de H_2 , sistemas de comunicação, lasers, células de combustível, entre outros. No entanto, sua natureza quimicamente inerte limita as rotas sintéticas disponíveis para obter esses materiais, que por sua vez dificulta a descoberta e o desenvolvimento de outras aplicações para esse tipo de material [4].

Sendo assim diversos autores estudam a síntese destes materiais pelas mais diversas técnicas, além das técnicas de produção tradicional de cerâmica, como nas referências [5], [6] onde buscam a obtenção destes materiais na forma de fibras monocristalinas pela técnica de pedestal por aquecimento a laser. Graça em 2013 produziu amostras de $EuNbO_4$ que foram preparadas na forma de fibras pela técnica de zona flutuante a laser (*LFZ-Laser Floating Zone*) [7]. Em 2013, a *Sandia National Laboratories* registrou uma patente reivindicando a produção de ortoniobatos e ortotantalatos de TR, por técnica hidrotérmica, para aplicação em dispositivos de iluminação e tecnologias de *displays*, o que corrobora o interesse pelas propriedades ópticas desses materiais [8].

Apesar de existir pesquisas com as mais diversas técnicas de síntese, nenhuma aborda técnica metalurgia do pó, tal qual a técnica de *mechanical alloying*- MA, para a síntese destes materiais.

A técnica de MA é uma técnica relativamente simples e pode ser escalonada diretamente do laboratório para indústria simplesmente aumentando o tamanho do moinho. Outra vantagem que vem dando destaque à técnica de MA é o fato de ser uma técnica considerada quimicamente verde, por não gerar resíduos e não usar aditivos químicos nocivos. Na verdade a técnica possibilita a substituição de substâncias catalizadoras por energia puramente mecânica, fornecida por colisões entre esferas de aço e amostra.

Fisicamente, o processo de MA acontece fora do equilíbrio termodinâmico induzindo formação de novos materiais, estáveis e metaestáveis, cristalinos e amorfos. Hoje em dia, os materiais mais populares produzidos por esta técnica consistem em grafite para baterias de Lítio e ligas INCONEL.

Neste trabalho aplicamos esta técnica para produzir o Ortoniobato de Samário SmNbO_4 , a partir dos precursores Sm_2O_3 e NbO .

A técnica de difração de raios x foi utilizada para acompanhar a evolução estrutural do material com o decorrer do processo de moagem e também com as diferentes temperaturas para os tratamentos térmicos. O método de Rietveld foi aplicado aos dados experimentais para refinamento das celas unitárias das fases correspondentes, assim como para análise de microestrutura, quantificação de fases e determinação de orientação preferencial. Por outro lado, medidas de calorimetria revelaram o comportamento térmico das amostras onde foi observada uma transição de fases.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

- Sintetizar ortoniobato de terra rara SmNbO_4 .

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as fases presentes nas amostras, usando Difração de Raio X;
- Refinar as estruturas cristalinas, usando o Método Rietveld e determinar os tamanhos de cristalitos, microdeformações e quantificar as fases presentes.
- Investigar a estabilidade térmica a partir das medidas de DSC.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 ORTONIOBATO DE TERRAS RARAS (TRNbO₄)

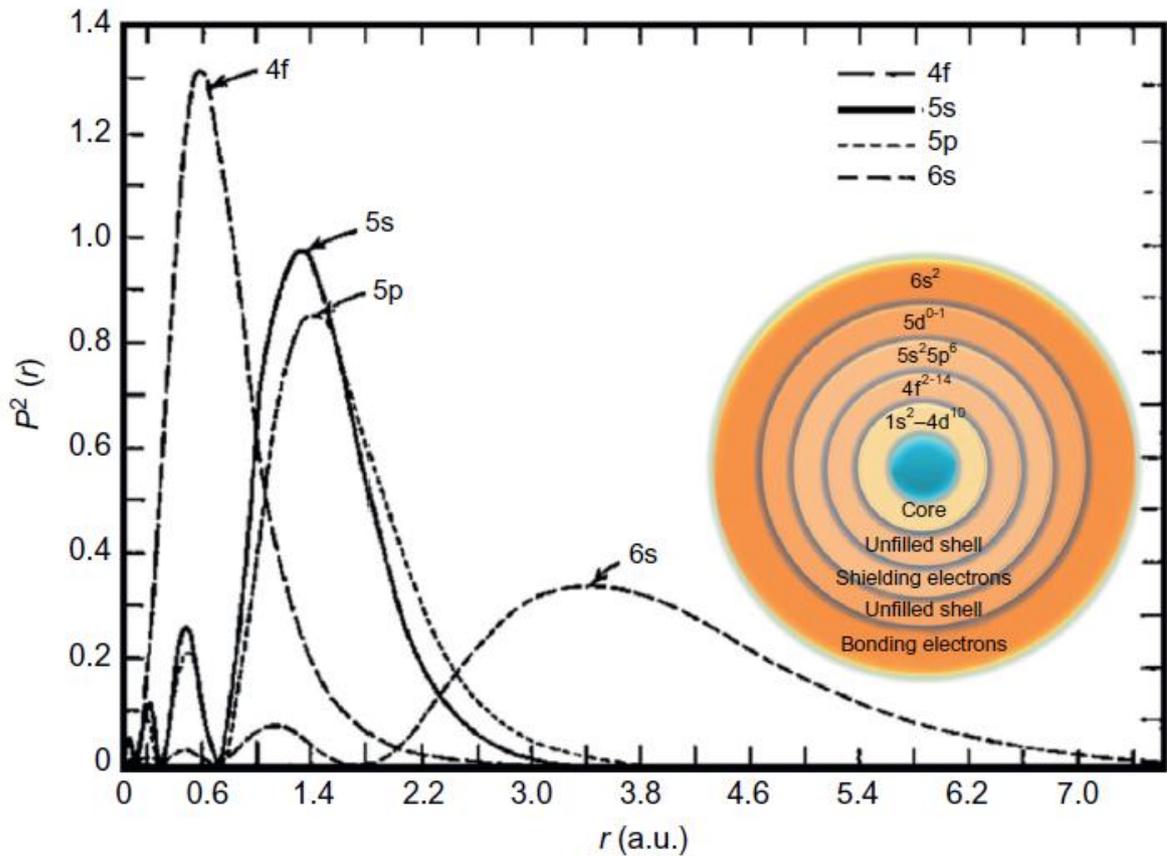
As TR correspondem um grupo de 15 elementos químicos que compreendem os elementos da série Lantanídea, que incluem os átomos que vão do lantânio (La, Z=57) ao lutécio (Lu, Z=71, estes possuem ampla distribuição na crosta terrestre porém baixas concentrações, com exceção do promécio que não ocorre na natureza [9]–[11]. A expressão “terras raras” foi atribuída porque esses elementos foram inicialmente conhecidos em sua forma de óxidos, que se assemelhavam aos materiais conhecidos como terras, eram dificilmente separados e ainda eram considerados escassos, porém os lantanídeos são mais abundantes que muitos outros elementos na crosta terrestre [11].

Um dos aspectos mais importantes é a estrutura eletrônica das TR que possuem elétrons altamente localizados no orbital 4f, que estão parcialmente cheios (com exceção dos elementos La, Yb e Lu), e não se sobrepõem aos átomos vizinhos e em vez disso estão protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p. A função de distribuição radial ilustrada na Figura 2 mostra que os elétrons 4f são de fato mais próximos do núcleo do que os elétrons 5s e 5p, portanto, são enterrados dentro da nuvem eletrônica. Como resultado, a estrutura eletrônica de níveis 4f em sólidos é semelhante ao de íons isolados [12], [13].

Essa estrutura eletrônica faz com que o elemento possa absorver energia passando para o estado excitado e posteriormente retornar ao estado fundamental através da emissão na região do visível esta característica foi fundamental para sua aplicação em tubos de TV [13].

Há trabalhos que reportam a existência dos TRNbO₄ desde a década de 1960. Os óxidos de nióbio são particularmente importantes para aplicações de dispositivos eletrônicos nomeadamente no segmento de novas abordagens para dispositivos passivos, como capacitores. Os compostos ternários do tipo ABO₄, que contêm estes óxidos (B=Nb,Ta), já provaram sua importância em um amplo alcance de aplicações tecnológicas [7], [14]. Os TRNbO₄ são um exemplo desses tipos de materiais, os quais fazem parte da classe de materiais cerâmicos avançados conhecidos como eletrocerâmicas.

Figura 2 - Funções de distribuição radial eletrônica dos orbitais em uma demonstração eletrônica. [15]



As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes, isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) [11].

As configurações eletrônicas apresentadas na Tabela 1 definem as propriedades magnéticas e também as possíveis transições eletrônicas, que por sua vez irão definir as propriedades ópticas. As inúmeras aplicações das TR são devidas às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas.

Em destaque está a configuração eletrônica do samário, terra rara estudada nesse trabalho.

As TR podem apresentar diversos estados de oxidação sendo o mais comum e característico o estado 3+, no entanto alguns elementos apresentam estados de oxidação 2+ e 4+.

Tabela 1- Configuração eletrônica de átomos e íons de terra raras. Fonte: [15], [16]

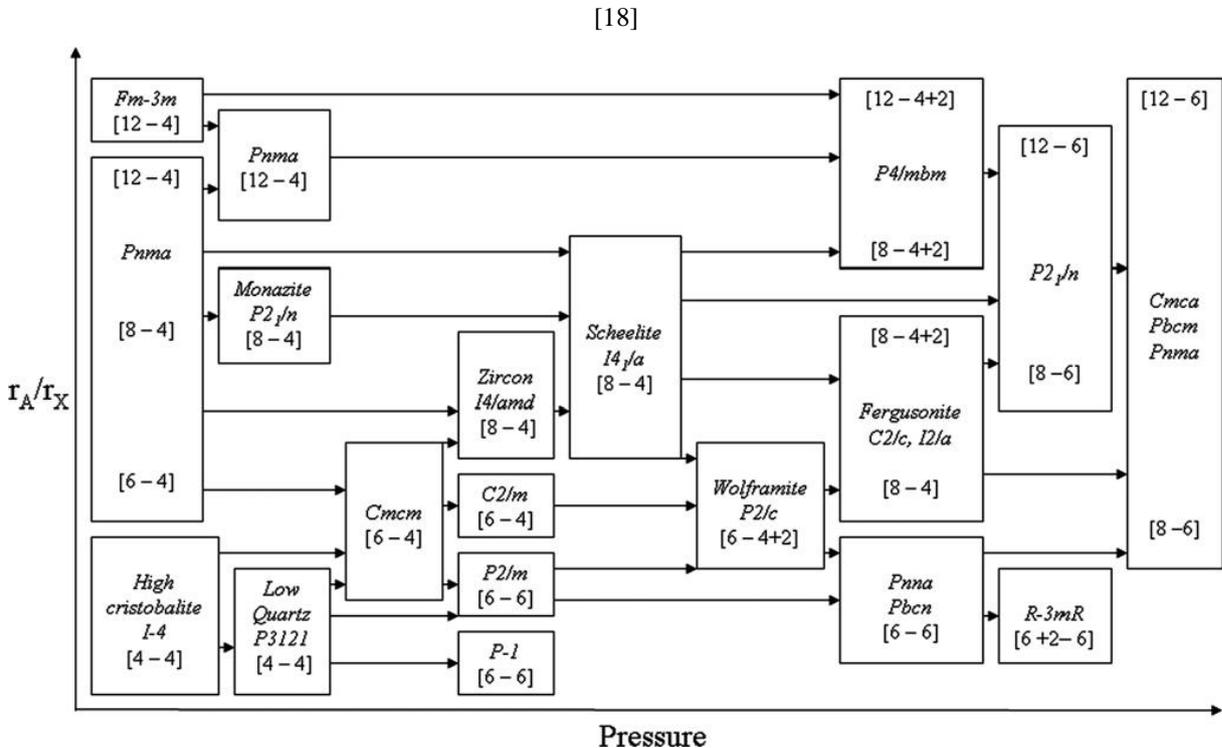
Z	Elemento	Configuração Eletrônica	Configuração Eletrônica RE ³⁺
57	La	[Xe]6s ² 5d ¹ 4f ⁰	[Xe]4f ⁰
58	Ce	[Xe]6s ² 4f ¹ 5d ¹	[Xe]4f ¹
59	Pr	[Xe]6s ² 4f ³ 5d ⁰	[Xe]4f ²
60	Nd	[Xe]6s ² 4f ⁴ 5d ⁰	[Xe]4f ³
61	Pm	[Xe]6s ² 4f ⁵ 5d ⁰	[Xe]4f ⁴
62	Sm	[Xe]6s²4f⁶5d⁰	[Xe]4f⁵
63	Eu	[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ⁰	[Xe]4f ⁶
64	Gd	[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d ¹	[Xe]4f ⁷
65	Tb	[Xe]6s ² 4f ⁹ 5d ⁰	[Xe]4f ⁸
66	Dy	[Xe]6s ² 4f ¹⁰ 5d ⁰	[Xe]4f ⁹
67	Ho	[Xe]6s ² 4f ¹¹ 5d ⁰	[Xe]4f ¹⁰
68	Er	[Xe]6s ² 4f ¹² 5d ⁰	[Xe]4f ¹¹
69	Tm	[Xe]6s ² 4f ¹³ 5d ⁰	[Xe]4f ¹²
70	Yb	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁰	[Xe]4f ¹³
71	Lu	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe]4f ¹⁴

Um número vasto de materiais com estrutura cristalina do tipo ABO₄ já foram indexados na base de dados ICSD, *Inorganic Crystal Structure Database*, as quais podem sofrer transições tanto pela variação dos parâmetros de temperatura ou pressão seguindo a sequência: *I4₁/amd* (zircão) → *I4₁/a* (scheelita) → *I2/a* (fergusonita) → *P2₁/n* (BaWO₄) → *Cmca*, essa sequência de transições na estrutura induzida por pressão é ilustrada na Figura 3. Algo a se levar em conta é que ainda não existe estruturas indexadas do tipo *fergusonita* tetragonal para o SmNbO₄ na base de dados ICSD [17], [18].

Outros dois novos polimorfos monoclinicos diferentes com estrutura cristalina do tipo ABO₄ foram identificados para os ortotantalatos de terras raras (TRTaO₄) que são estáveis a temperatura ambiente, estes são caracterizados principalmente por diferentes arranjos e ligações de octaedros TaO₆ distorcidas. Estes polimorfos ainda não foram observados para os

TRNbO₄, porém considerando as semelhanças destes materiais é possível que estas estruturas também existam nesta classe de materiais [4], [19].

Figura 3 - Evolução das estruturas com o aumento da pressão para um composto do tipo ABO₄. FONTE:



Sabe-se que os TRNbO₄ se cristalizam em uma estrutura do tipo *fergusonita* isto é, numa estrutura monoclinica (grupo espacial *I2/a*), passando por uma transformação de fase ferroelástica pura e reversível para uma estrutura do tipo *scheelita*, uma rede de sistema tetragonal (grupo espacial *I4₁/a*), somente obtida em altas temperaturas. A temperatura de transição depende do íon de TR e aumenta ao longo da série La-Lu [20]–[25].

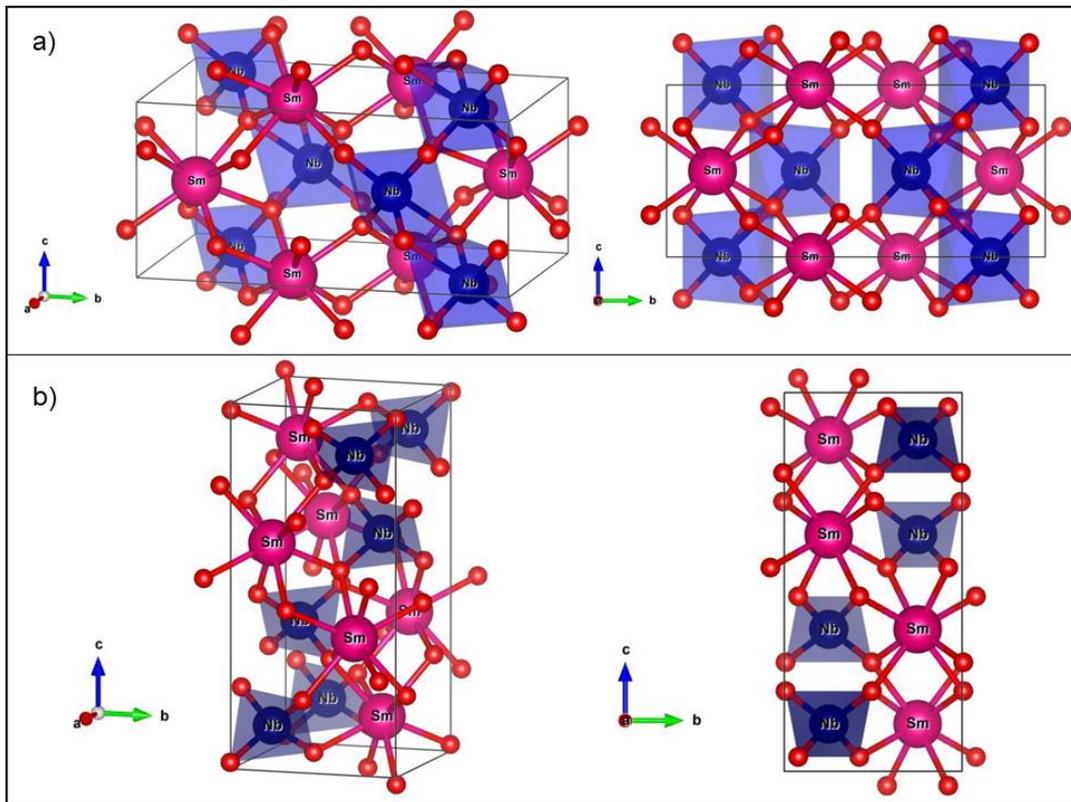
Na fase monoclinica os átomos de Nb e TR ocupam as posições de Wyckoff 4e enquanto os átomos de O ocupam a posição de 8f, cuja estrutura é ilustrada na Figura 4a) onde é possível identificar os octaedros de NbO₆ ligadas através da formação de cadeias ao longo do eixo C.

A fase tetragonal não é construída por octaedros de NbO₆ mas em vez disso tetraedros desvinculados de NbO₄, como ilustrado na Figura 4b, com os átomos de TR, Nb e O ocupando individual e respectivamente as posições de Wyckoff 4b, 4a e 16f.

Os parâmetros de rede dos compostos TRNbO₄ dependerá, obviamente, dos íons de lantanídeo [26], [27].

A estrutura cristalina das fases ilustrada na Figura 4 foi produzida usando o software VESTA e os dados cristalográficos do ortoniobato de Samário monoclinico(SmNbO_4) (ICSD#20407) e tetragonal (Ramarao and Murthy, 2015) [23], [28], [29].

Figura 4 - Estrutura da fase de TRNbO_4 a) monoclinica e b) tetragonal. FONTE: [23], [29]



As características ferroelásticas durante as transições de fase dos TRNbO_4 são responsáveis por diversas propriedades destes materiais, sendo algumas delas a constante dielétrica (ϵ) e outra o coeficiente térmico na frequência de ressonância (τ_f). Estas são algumas das principais propriedades para aplicação destes materiais em tecnologias de comunicação sem fio (3G e 4G), outra propriedade importante para essa aplicação é o fator de qualidade ($Q \times f$). Os valores de $\epsilon \sim 20$, $Q \times f > 20000 \text{ GHz}$ e τ_f próximos de zero tornam essa classe de materiais promissora para estas aplicações [30]–[32].

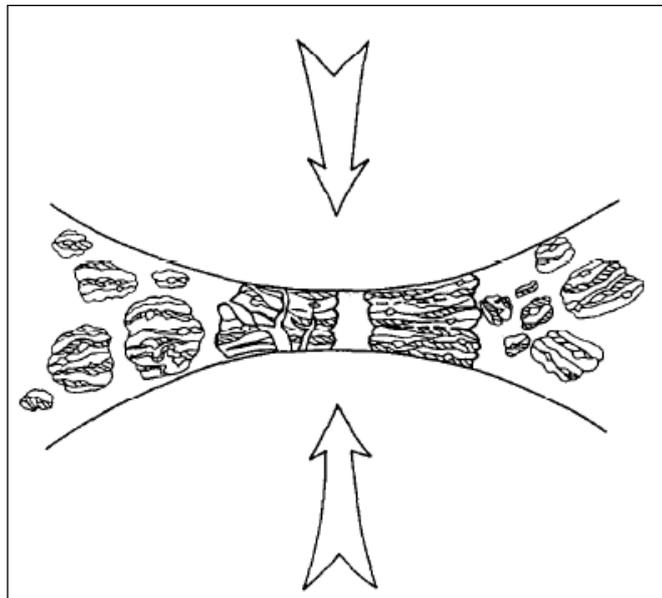
Essa classe de materiais, dependendo das condições, também pode apresentar condução protônica, iônica e eletrônica. Tanto a fase monoclinica, a baixas temperaturas, quanto à fase tetragonal, a altas temperaturas, apresentam essas características o que os torna particularmente interessantes para aplicação em células de combustível, sensores de umidade e sensores de gás. [33]–[38].

A família dos TRNbO_4 é sugerida como um excelente material para aplicação em dispositivos luminescentes, as quais atraíram uma atenção considerável nas últimas décadas devido às suas propriedades ópticas que são estudadas e discutidas em diversos trabalhos, propriedades estas que tornam possível sua aplicação em diversos dispositivos *óptico-eletrônicos* [4], [7], [13], [26], [39]–[44]. Além disso, as TR podem também ser aplicadas em *LED (Light Emitting Diode)* [40], cristais geradores de laser[45], [46], tubos de raios catódicos e FEDs (*field emission display*) [47]–[50], células solares [51], laser [52] e cintiladores [53].

1.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A técnica de Moagem de Alta Energia (MAE) é uma técnica de metalurgia de pós que envolve soldagem, fratura e ressoldagem dos pós repetidas vezes em um moinho de alta energia. Quando duas esferas se colidem, certa quantidade de pó fica presa entre elas, conforme ilustra a Figura 5. [54], [55].

Figura 5 - Desenho esquemático de colisão bola-pó-bola. FONTE: [54], [55]



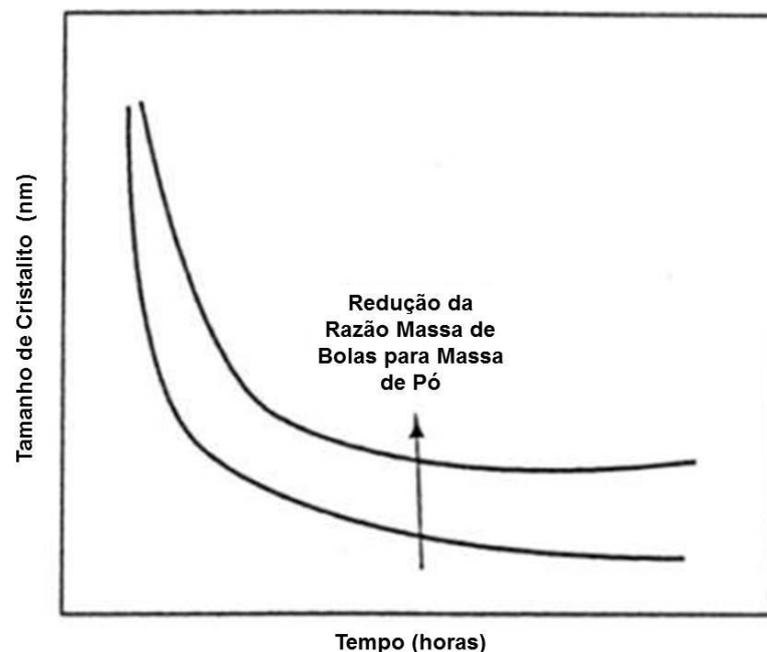
A força do impacto deforma plasticamente as partículas, encruando-as e fraturando-as. Com isso, as novas superfícies criadas permitem que partículas se unam levando a um aumento do tamanho de partícula. Com a continuação do processo de deformação, as partículas começam a sofrer encruamento e fratura por um mecanismo de falha por fadiga ou fragmentação dos flocos frágeis. Com a ausência de forças de aglomeração as partículas

reduzem seu tamanho. Nesta fase, o mecanismo de fratura predomina sobre o de soldagem a frio. A estrutura das partículas é continuamente refinada devido ao impacto das bolas de moagem, porém o tamanho de partículas não diminui. Assim, o espaçamento intercadas diminui e o número de camadas aumenta [55].

Após a moagem ocorre equilíbrio entre a taxa de fratura e a taxa de soldagem. As partículas menores são capazes de suportar a deformação sem fraturar e tendem a serem soldadas em pedaços grandes. A distribuição de tamanho de partículas nesta fase é estreita, uma vez que as partículas maiores são reduzidas em tamanho, ao mesmo ritmo que fragmentos menores crescem através de aglomeração de partículas de menores dimensões [55].

Na maior parte dos casos a taxa de refinamento da estrutura interna (tamanho de partículas, tamanho médio de cristalito e espaçamento lamelar) é aproximadamente logarítmica com o tempo de processo e, portanto o tamanho inicial das partículas é relativamente pouco importante. Em poucos minutos ou poucas horas o espaçamento lamelar, tamanho de partículas e tamanho médio de cristalito é refinado para uma escala manométrica, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Tamanho médio de cristalito e de partículas com o tempo de moagem. FONTE:[55]



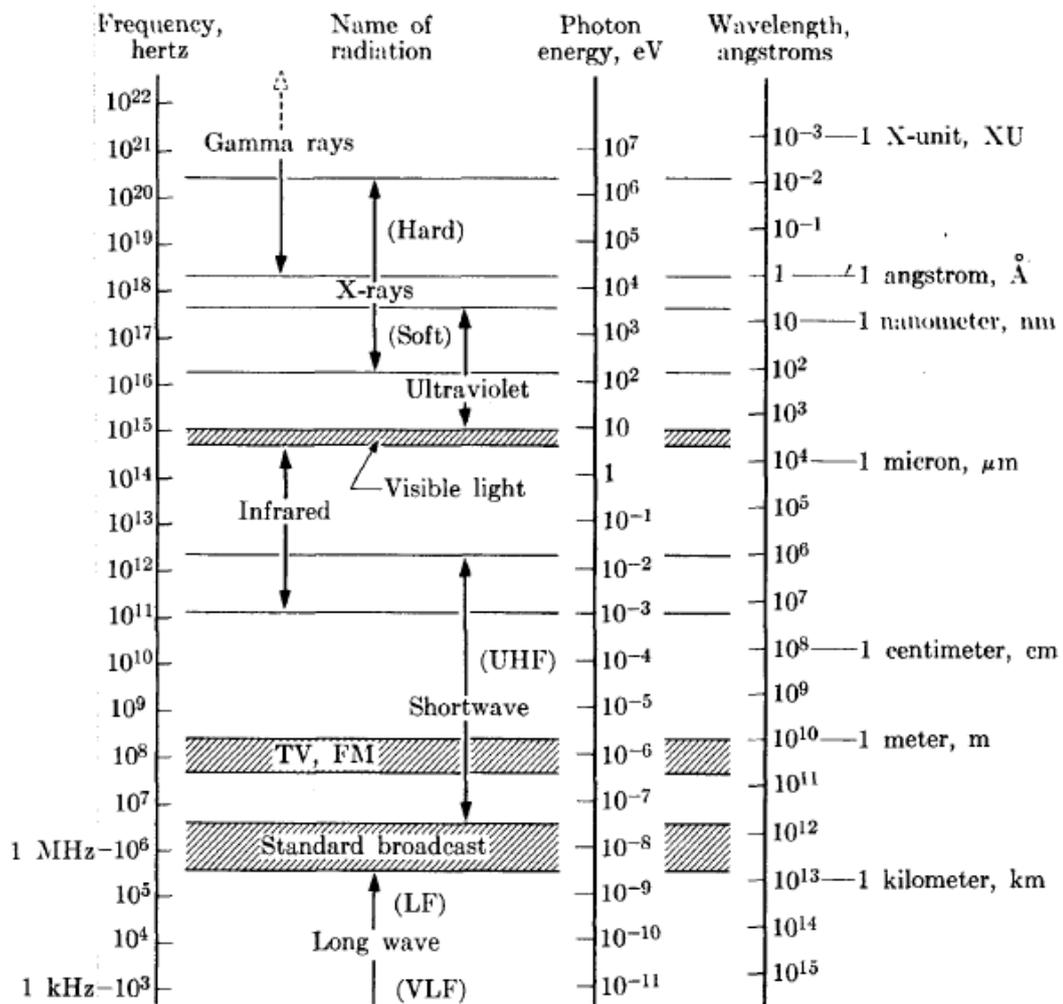
Suryanarayana (2001) ressalta que “a MAE é um processo complexo que envolve um grande número de variáveis para que se atinja um produto com microestrutura e fase desejadas”. O tipo de moinho, o recipiente de moagem, a velocidade de moagem, o tempo de

moagem, o tipo, tamanho e distribuição do meio de moagem, a relação de bolas com o tamanho do pó, a porcentagem de volume ocupado no recipiente de moagem, a atmosfera de moagem, os agentes controladores de processo e a temperatura de moagem são os parâmetros mais importantes no resultado final da constituição dos pós.

1.3 RAIOS X

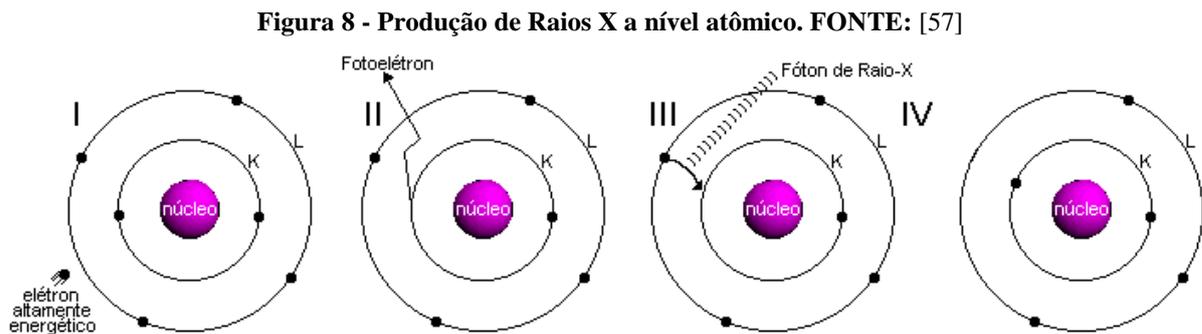
Raios X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza da luz, porém com comprimento de onda (λ) muito menor. O comprimento de onda dos raios X varia de 0,5-2,5Å enquanto o comprimento de onda da luz visível é da ordem de 6000Å, aproximadamente. Os raios X ocupam a região entre os raios gama (γ) e os raios ultravioletas no espectro eletromagnético completo (Figura 7)[56].

Figura 7 - Espectro eletromagnético completo. FONTE:[56]



1.3.1 Produção de Raios X

Raios X são produzidos quando uma partícula eletricamente carregada com alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo de raios X) colida com um alvo metálico (ânodo). Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada k de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada k (III), liberando energia na forma de um fóton de raios X (IV), Figura 8. A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas, Figura 8. Os raios X são produzidos e irradiados em todas as direções [57]

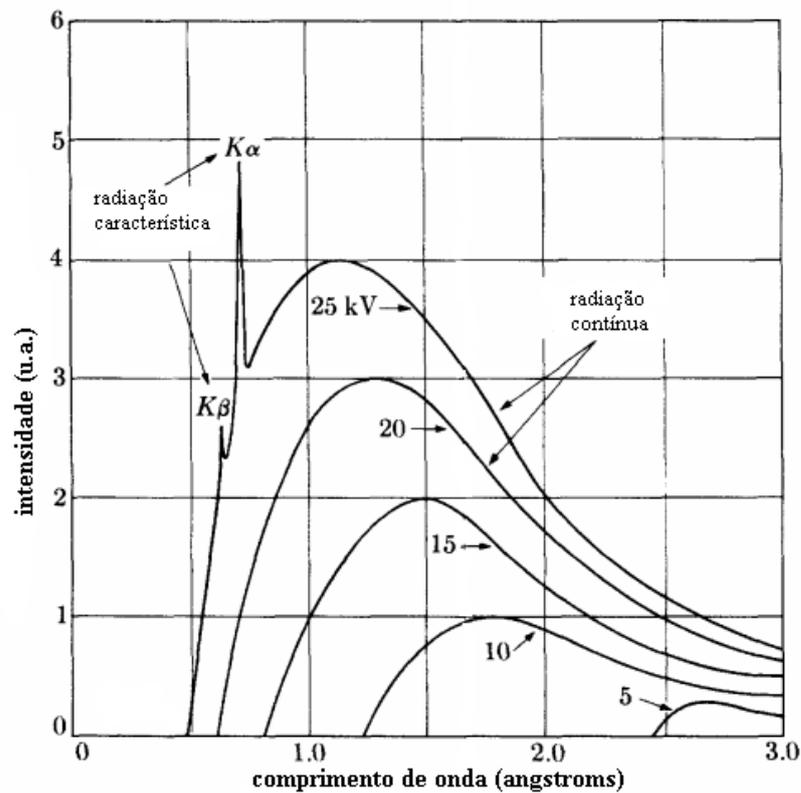


Aumentando a diferença de potencial entre o anodo e o catodo, aumenta-se a intensidade e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo.

Quando a diferença de potencial no tubo de raios X é elevada até um valor crítico (que é característica do alvo de metal), a intensidade máxima aparece em determinado comprimento de onda, é a chamada *radiação característica* do alvo que é superposta por uma radiação contínua. A radiação contínua é decorrente da rápida desaceleração dos elétrons e qualquer carga desacelerada emite energia. No processo de produção de raios X nem todos os elétrons são desacelerados da mesma forma, alguns elétrons são parados com um único impacto e perdem toda sua energia de uma vez, enquanto outros, que são desviados, perdem sucessivamente frações de sua energia cinética, até que percam tudo. A radiação contínua é conhecida como *radiação branca*, pois assim como a *luz branca* e o *ruído branco*, é formada por vários comprimentos de onda. Também é usado o termo *bremstrahlung* (do alemão “radiação de frenamento”), pois é causada pela desaceleração dos elétrons [56], [57].

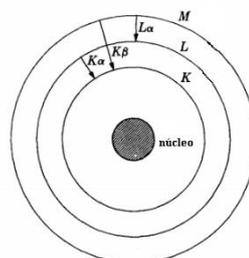
Quanto maior diferença de potencial, mais a radiação característica se destaca em relação à radiação contínua, Figura 9, possibilitando a utilização de um comprimento de onda pré-determinado.

Figura 9 - Espectro de raios X em função da diferença de potencial aplicada. FONTE:[56].



A maneira como se comporta o espectro de raios-X é explicada através das transições de níveis atômicos de energia. Para cada diferente transição de níveis de energia, um comprimento de onda diferente é emitido. A radiação $K\alpha$, mostrada na Figura 10, é produzida quando um elétron da camada L passa para a camada K, enquanto que a radiação $K\beta$ é gerada quando o elétron transita da camada M para K [57], [58].

Figura 10 - Níveis atômicos de energia e as emissões referentes a cada transição. FONTE: [56]



A energia do fóton emitido é igual à diferença de energia entre as duas camadas.
Equação 1. Para a radiação $K\alpha$ teríamos:

$$E_{\text{foton}} = \phi K - \phi L$$

Equação 1

a partir dessa energia podemos calcular o comprimento de onda através da Equação 2:

$$\lambda = \frac{hc}{(\phi K - \phi L)}$$

Equação 2

Para cada elemento atômico teremos uma energia diferente, sendo assim cada tipo de elemento produz radiações características em diferentes comprimentos de onda (λ). A Tabela 2 mostra os comprimentos de onda dos materiais mais utilizados em tubos de raios X .

Tabela 2 - Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios X. FONTE:[57]

Elemento	$K\alpha(\text{Å})$	$K\beta(\text{Å})$
Cu	1,54056	1,39221
Mo	0,70930	0,63228
Cr	2,28970	2,08487
Co	1,78896	1,62079

1.3.2 Difração de Raios X

O fenômeno de difração ocorre quando um feixe de raios X de um só comprimento de onda incide sobre um material, onde parte deles é refletida formando um ângulo θ e uma porção deste feixe atravessa os átomos do plano cristalográfico da superfície. O feixe de raios X que atravessou a superfície atingem os planos cristalográficos mais internos onde, novamente, uma fração é refletida e outra continua a atravessar o material. Para que ocorra uma interferência construtiva, os feixes sejam refletidos em fase, a distância percorrida pelos feixes será um múltiplo (n) inteiro do comprimento de onda (λ) do feixe. Por exemplo, a distância percorrida pelo feixe difratado pelo segundo plano é $AP+PC$ maior que a difratada pelo plano da superfície, sendo assim (Figura 11):

$$AP + PC = n\lambda$$

Equação 3

Onde,

$$AP = PC = d_{hkl} \sin \theta$$

Equação 4

Então,

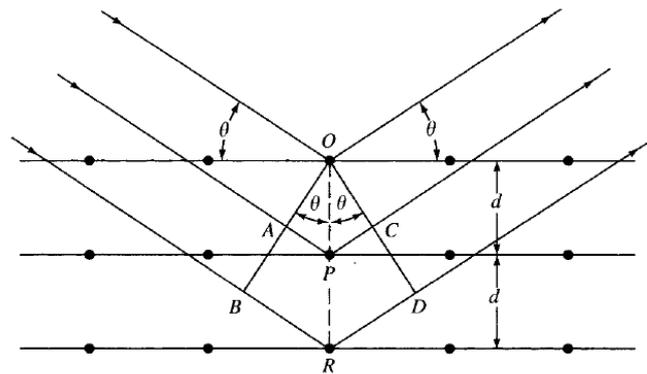
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Equação 5

d_{hkl} é a distância entre os planos cristalográficos.

A Equação 5 é conhecida como Lei de Bragg.

Figura 11 - Difração de Raios X por um cristal. FONTE:[59]



Quando o material é preparado sob a forma de um pó fino, sempre há pelo menos algumas partículas de pó cujos planos (hkl) estão orientados segundo o ângulo θ adequado, de modo a satisfazer a Lei de Bragg. Portanto, Equação 5, gera-se um feixe difratado que produz um ângulo 2θ com o feixe incidente [56].

Em um difratômetro, um detector móvel de raios X registra os ângulos segundo os quais o feixe é difratado fornecendo assim um padrão de difração característico. Se soubermos o comprimento de onda dos raios X poderemos determinar as distâncias interplanares, assim como a identidade dos planos que causam a difração [59].

1.3.3 Fluorescência de Raios X (XRF)

Quando um feixe de raios X atinge um material, sua intensidade ou potência diminuem geralmente como consequência da absorção ou dispersão desses raios X. A

absorção de raios X produz íons excitados eletronicamente que voltam a seu estado fundamental, após um breve período de tempo, mediante a uma série de transições eletrônicas nos níveis atômicos de energia emitindo seus próprios raios X fluorescentes característicos. A XRF é um dos métodos mais utilizados para identificação qualitativa dos elementos que tenham números atômicos maiores que o do oxigênio (>8) [60].

1.4 MÉTODO DE RIETVELD (MR)

O Método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas que usa dados de difração de raios X. O refinamento da estrutura cristalina é feito visando obter o resultado mais próximo da realidade, ou seja, fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se aproxime do difratograma observado, alcançando a melhor solução para o refinamento [61]–[63].

Através do MR é possível obter dados como: determinação do tamanho médio de cristalito, microdeformações de rede, análise quantitativa de fases presentes na amostra e possibilidade de determinação da estequiometria do material estudado[64].

O MR realiza um ajuste do padrão de difração, refinando simultaneamente os parâmetros instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo, comprimento de onda), estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica) e os parâmetros relacionados com as características físicas da amostra analisada (tamanho médio de cristalito, microdeformação)[65], [66].

Só é possível utilizar o MR em estruturas cristalinas conhecidas. Para isso, é necessário um modelo estrutural (grupo espacial, célula unitária e posições atômicas) proveniente do arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) para realizar o refinamento [61], [63], [67].

Com os parâmetros instrumentais, estruturais e os relacionados com as características físicas da amostra analisada é possível estudar um difratograma adequado para cada uma das fases desejadas e comparar com o observado.

A diferença entre o difratograma observado e o difratograma calculado é minimizada fazendo variar os parâmetros do modelo estabelecido através do processo baseado no método dos mínimos quadrados até obter a melhor concordância possível do padrão de difração teórico com o experimental [63], [68], [69].

Os refinamentos feitos pelo MR são realizados pelo método dos mínimos quadrados, cuja função minimização, S_y , é dada conforme Equação 6:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2$$

Equação 6

onde o peso w_i é igual ao inverso da variância da intensidade naquele ponto, ou seja, $w_i = 1/y_i$,

y_i é a intensidade observada no passo i^o e y_{ic} é intensidades calculadas no passo i^o .

Para o cálculo da intensidade em cada ponto no MR, os dados experimentais são as intensidades obtidas num processo de varredura passo a passo com incremento em 2θ e tempo de medida constante.

Existem alguns indicadores quantitativos de qualidade de refinamento visto que existem diferenças entre as intensidades observadas e calculadas. Um dos fatores de maior importância é o R_{wp} , enquanto este parâmetro convergir para valores menores significa que o refinamento está sendo bem sucedido e quanto menor o valor mais confiável é o refinamento sendo que valores abaixo de 10% são considerados satisfatórios, após ciclos de refinamento o parâmetro R_{wp} vai atingir um valor constante mostrando que o valor mínimo foi atingido [63], [70], [71]. Este parâmetro R-perfil ponderado (R_{wp}) é definido pela Equação 7:

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i^2 y_i^2}$$

Equação 7

O numerador em R_{wp} é a própria função minimização (S_y), sendo, portanto a que nos dá a melhor indicação da qualidade do refinamento.

Outro parâmetro importante para a qualidade do refinamento é o R_e que é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} . A função do R_e é dada pela Equação 8:

$$R_e = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2}$$

Equação 8

Onde P é o número de parâmetros refinados e N é o número de observações.

Outro parâmetro de confiabilidade é o χ^2 conhecido como “*goodnessoffit*”, este parâmetro compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o esperado R_e , conforme Equação 9:

$$\chi^2 = R_{wp}/R_e$$

Equação 9

Um índice χ^2 em torno de 1,0 indica que o refinamento está completo; estatisticamente falando, ele não pode ficar melhor, uma vez que o índice R-perfil ponderado já atingiu o valor esperado (R_e) [72], [73].

Existe também um parâmetro chamado de Fator de Bragg (R_B), que é dado pela Equação 10:

$$R_B = \frac{\sum(|I_k(obs)' - I_k(calc)|)}{\sum(I_k(obs)')}$$

Equação 10

o qual dá indicação da qualidade dos parâmetros estruturais refinados, onde ' $I_k(obs)$ ' não é realmente observado, é a intensidade integrada atribuída a reflexão de Bragg (hkl) no final dos ciclos de refinamentos.

O perfil de um pico não pode ser modelado por apenas uma função, uma vez que a sua forma é definida por vários efeitos, sendo que cada um é descrito por uma função distinta. Entretanto a função de perfil *Pseudo-Voight Thompson - Cox-Hasting* (*pV-TCHZ*) modificada, função de perfil 4 do GSAS, que foi utilizada para realizar os refinamentos pelo Método de Rietveld neste trabalho [71] é capaz de produzir um bom ajuste desses perfis. Esta função é dada pela Equação 11:

$$pV - TCHZ = \eta\Gamma_L + (1 - \eta)\Gamma_G$$

Equação 11

Onde Γ_G e Γ_L são respectivamente as componentes de largura a meia altura Gaussiana e Lorentziana da função perfil e η é o coeficiente de misturas entre essas duas componentes.

O coeficiente de mistura pode ser descrito como uma função de largura de linha (L) dado pela Equação 12: [71], [74]:

$$\eta = 1,36603 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right) - 0,47719 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^2 + 0,1116 \left(\frac{\Gamma_L}{\Gamma} \right)^3$$

Equação 12

As componentes de largura a meia altura Gaussiana (Γ_G) e Lorentziana (Γ_L) são descritas por:

$$\Gamma_G = \left\{ (U + (1 - \eta)^2 d_{hkl}^4 \Gamma_S^2(hkl)) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta} \right\}^{1/2}$$

Equação 13

$$\Gamma_L = \eta d_{hkl}^2 \Gamma_S(hkl) \tan \theta + \frac{X + X_e \cos \phi}{\cos \theta}$$

Equação 14

os parâmetros V e W são constantes dependentes das distorções óticas do difratômetro; o termo $X + X_e \cos \phi$ descrevem as contribuições perpendiculares e paralelas das dimensões dos cristalitos, tomando como referência o vetor de espalhamento de Bragg onde ϕ é o ângulo entre os mesmos; P e X correspondem a distribuição de tamanho de cristalito isotrópico (Gaussianas) e não isotrópico (Lorentzianas), respectivamente; U corresponde ao deslocamento atômico oriundo das vibrações térmicas da rede cristalina e pode ser isotrópico ou não; $\Gamma_S(hkl)$ expressam um tensor de microtensões que descreve alargamento dos picos como função dos planos cristalinos [75].

1.4.1 Método de estimativas de Microdeformações e Tamanho médio de Cristalitos

O alargamento anisotrópico de linha que ocorre quando o alargamento a meia altura do pico não é monotonamente crescente com ângulo de Bragg, ou seja, as microdeformações presentes na amostra serão diferentes para cada direção cristalográfica, é frequentemente observada em padrões de difração de pó como, por exemplo, em uma estrutura muito distorcida [76], em uma solução sólida nanoestruturada [77], ou em uma estrutura de alta pressão [78]. Este fator pode ser uma fonte de dificuldade considerável para a adaptação de padrões no método de Rietveld [79], [80].

As porções Gaussiana e Lorentziana atribuídas ao alargamento da microdeformação é agora descrito por uma forma semi-empírica que foi desenvolvida por Peter W. Stephens [79] que está implementada na função de perfil 4 do GSAS e que depende da simetria do cristal [71]. A microdeformação é analisada usando este modelo que é dado pela Equação 15:

$$S_S(hkl) = \frac{\pi d_{hkl}^2}{18000} \Gamma_{S(hkl)} \times 100\%$$

Equação 15

Onde para a fase tetragonal:

$$\begin{aligned} \Gamma_S^2 = & S_{400}h(h^4 + k^4) + S_{004}l^4 + 3S_{220}h^2k^2 + 3S_{202}(h^2l^2 + k^2l^2) \\ & + 2S_{310}(h^3k - hk^3) \end{aligned}$$

Equação 16

E para a fase monoclinica:

$$\begin{aligned} \Gamma_S^2 = & S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3S_{202}h^2l^2 + 3(S_{220}h^2k^2 + S_{022}k^2l^2) \\ & + 2(S_{301}h^3l + S_{103}hk^3) + 4S_{121}hk^2l \end{aligned}$$

Equação 17

Os valores de S_{hkl} são obtidos diretamente do refinamento de Rietveld e a distancia interplanar para a fase tetragonal, é dada por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Equação 18

E para a fase monoclinica é:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

Equação 19

Onde os termos a , b , c e β são os parâmetros de rede da estrutura cristalina.

Analisando o alargamento das linhas de DRX que é descrito por uma função Voight, é possível calcular o tamanho médio de cristalito $D(\text{Å})$ utilizando a equação de Scherrer, que é expressa pela Equação 20.

$$D = \frac{0,91\lambda}{\beta_L \cos\theta}$$

Equação 20

Onde β_L é a amplitude integral Lorentziana do perfil simulado de acordo com a Equação 21. Na função pseudo-Voigt β_L pode ser calculado usando a largura a meia altura (Γ) e o coeficiente de mistura η , parâmetro obtido diretamente da análise Rietveld.

$$\beta_L = \frac{\pi\Gamma}{2} (0,72928\eta + 0,19289\eta^2 + 0,07783\eta^3)$$

Equação 21

Ao passo que a microdeformação pode ser calculada pela fórmula:

$$\varepsilon = \frac{100\beta_G}{4\tan\theta}$$

Equação 22

Onde β_G é a amplitude integral Gaussiana do perfil simulado de acordo com a Equação 23. Na função pseudo-Voigt β_G pode ser calculado usando a largura a meia altura (Γ) e o coeficiente de mistura η , parâmetro obtido diretamente da análise Rietveld.

$$\beta_G = \frac{\Gamma}{2} \left[\frac{\pi(1 - 0,74417\eta - 0,24781\eta^2 - 0,0081\eta^3)}{\ln 2} \right]^{1/2}$$

Equação 23

1.5 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC- *DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY*)

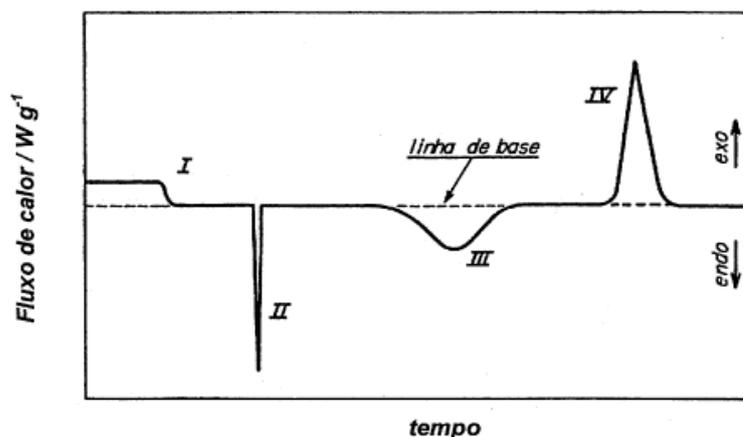
Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [60].

A calorimetria diferencial de varredura (DSC), a mais utilizada das análises térmicas disponíveis, é um método rápido e fácil de obter uma grande quantidade de informações a respeito do comportamento térmico de diversos tipos de materiais, incluindo polímeros, metais, alimentos, produtos farmacêuticos, cerâmica, proteínas e diversos outros; na verdade, praticamente qualquer material, permitindo medição rápida de algumas propriedades básicas [81].

A DSC mede a alteração de energia que são fornecidas ao material que se deseja analisar e uma amostra de referência, as quais podem ser aquecidas, arrefecidas ou mantidas isotermicamente, ou seja, essa técnica mede o fluxo de calor que é absorvido ou emitido pela amostra em função de um aumento controlado de Temperatura [82].

Uma curva típica resultante de um experimento DSC é representada na Figura 12, onde são identificados 4 pontos sendo eles: I) mudança de linha de base sem pico, II) e III) picos endotérmicos e IV) picos exotérmicos. A forma desta curva pode ser afetada por fatores instrumentais e por características da amostra. Nestes experimentos a forma, posição e número de picos são úteis para análise qualitativa, enquanto a área sob os mesmos é de interesse quantitativo e, portanto, torna-se importante conhecer como fatores externos podem afetar estas características para análise adequada dos resultados [83].

Figura 12 - Curva genérica para um experimento de DSC/DTA. FONTE: [83].



Gordon em 1963 fez um resumo dos principais eventos térmicos que podem ser observados em uma análise térmica e também os classificou de acordo com a origem física ou química e sua natureza exotérmica ou endotérmica, Figura 13. [83], [84]

Figura 13 - Carater exotérmico ou endotérmico dos picos de DTA/DSC, de acordo com sua origem física ou química. FONTE: [83], [84]

Fenômeno	Variação de entalpia	
	endotérmica	exotérmica
Físico		
transição cristalina	X	X
fusão	X	
vaporização	X	
sublimação	X	
adsorção		X
dessorção	X	
absorção	X	
transição de Ponto Curie	X	
transição vítrea	mudança de linha base, sem picos	
transição de cristal líquido	X	
Químico		
quimissorção		X
dessolvatação	X	
desidratação	X	
decomposição	X	X
degradação oxidativa		X
oxidação em atmosfera gasosa		X
redução em atmosfera gasosa	X	
reação de óxido-redução	X	X
combustão		X
polimerização		X
pré-cura (resinas)		X
reações catalíticas		X

1.5.1 Método de Kissinger

O método de Kissinger permite que a energia de ativação E seja determinada a partir da Equação 24:

$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} = - \frac{E}{R}$$

Equação 24

onde R é a constante dos gases e T_p é a temperatura correspondente ao ponto máximo de uma curva cinética diferencial a uma taxa de aquecimento determinada a partir de:

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

Equação 25

a Equação 24 é facilmente resolvida por regressão linear

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{p,i}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{p,i}}$$

Equação 26

onde β_i é a taxa de aquecimento.

Usando a calorimetria diferencial de varredura ou análise térmica diferencial (*Diferencial Thermal Analysis*-DTA) são determinados os valores para T_p e também o valor de β_i e a partir destes dados pode ser realizado a regressão linear e chegar ao valor de energia, E . A simplicidade experimental torna o método de Kissinger um procedimento muito popular para avaliações cinéticas de DSC e DTA [85], [86]

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 SÍNTESES DAS AMOSTRAS

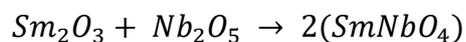
Para este trabalho foram utilizados pós de alta pureza dos elementos de óxido de samário (Sm_2O_3 , 99,99%, Sigma-Aldrich) e do precursor de óxido de nióbio (Nb_2O_5 , 99,9%, Sigma-Aldrich).

As moagens foram realizadas em um moinho planetário modelo FRITSCH pulverisette 7 (Figura 14) e a razão de massas de bolas para a massa de pó foi de 10:1.

Figura 14 - moinho planetário modelo FRITSCH pulverisette 7.



Foi produzida uma amostra que consistiu na mistura de 50% de Sm_2O_3 com 50% do Nb-O, visando a seguinte reação:



Foram depositadas as substâncias nas proporções citadas acima, em um jarro inteligente (EASY GTM), com os parâmetros de moagem conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de moagem.

Velocidade do jarro/moinho	700 rpm
Tempo	5 minutos
Pausa	1 minuto
Ciclos	12
Reverso	Ligado
Quantidades de esferas	10
Diâmetros das esferas	10 mm

O processo de moagem foi interrompido nos intervalos de 2h, 4h e 6h para realização de medidas experimentais de DRX. Após a medida de DRX os pós eram colocados novamente no jarro junto das esferas.

Foram realizados os tratamentos térmicos com isotermas de 4 horas nas temperaturas de 500 °C, 800 °C e 1000 °C que foram definidas em análises térmicas previamente realizadas, seção 2.3. Os tratamentos térmicos foram realizados em uma mufla sem controle de atmosfera e com uma variação de temperatura de $\pm 15^\circ\text{C}$.

2.2 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de DRX foram realizadas no equipamento Bruker D2 Phaser Diffractometer (Figura 15), com radiação de Cu ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$, 30 kV, 10 mA). As amostras foram analisadas em ângulos de varredura de 20° a 100° (2θ) com passo de $0,02^\circ$.

Figura 15 - Bruker D2 Phaser Diffractometer.



A partir dos difratogramas obtidos as fases foram identificadas através no programa X'Pert HighScore Plus e comparados com padrões difratométricos disponibilizados no banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [87].

Após a identificação das fases foi realizado o refinamento da estrutura cristalina pelo método de Rietveld através do programa GSAS (General Structure Analysis System).

2.3 MEDIDAS TÉRMICAS

Foram realizadas análises de DSC, sob um fluxo de nitrogênio (N_2) em um DSC Q600 SDT da TA Instruments com taxas de aquecimento de 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min e 40 K/min na amostra moída por 6 horas, a partir desses resultados as temperaturas dos tratamentos térmicos foram definidas e também realizado o cálculo de energia de ativação, E , pelo método de Kissinger.

2.4 ANÁLISE QUÍMICA

Foi realizado análise química por Fluorescência de Raios X em um espectrômetro Epsilon 3^{XLE} da PANalytical da amostra moída por 6h para verificar se haviam impurezas provenientes dos meios de moagem.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 OS MATERIAIS PRECURSORES

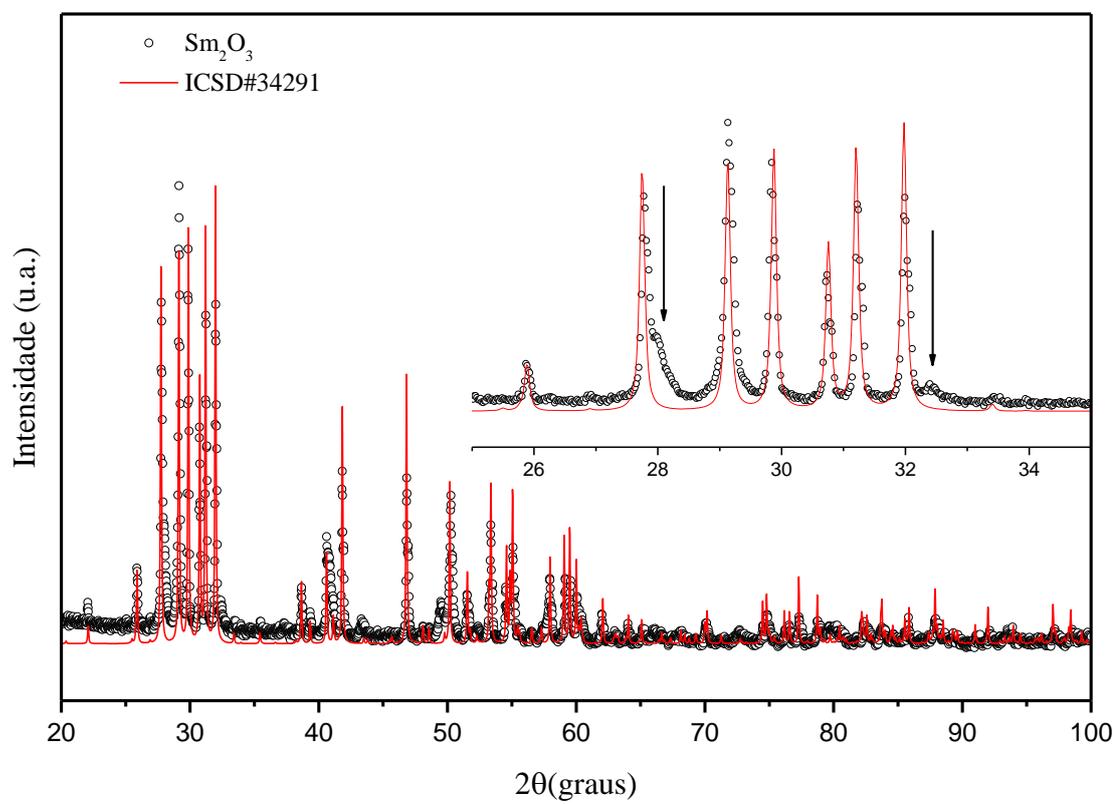
Na Figura 16 vemos o difratograma experimental do precursor Sm_2O_3 acima e abaixo o difratograma calculado a partir de das informações cristalográficas do Sm_2O_3 monoclinico, grupo espacial (S.G. – Space Group) $C12/m1$ (12) com parâmetros de rede $a = 14.177 \text{ \AA}$, $b = 3.633 \text{ \AA}$, $c = 8.847$, $\beta = 99.96^\circ$. A cela unitária possui 3 átomos de Sm e 3 átomos de oxigênio ocupando sítio 4i e apenas um átomo de oxigênio no sítio 2b, conforme o arquivo CIF (*Crystallographic Information File*) ICSD#34291[88]. A partir dessas informações cristalográficas obtém-se o difratogramas teórico, ou idealizado, livre de defeitos ou textura, onde os picos são aproximados por funções Lorentzianas utilizando o software Mercury [89].

Na figura 16 mostramos o padrão de difração idealizado de cristais monoclinicos de Sm_2O_3 (linha vermelha) sobreposto ao difratograma experimental (círculos). Vemos um excelente acordo entre as posições dos picos indicando que as celas unitárias do material precursor e do tabelado são similares.

As relações de intensidades podem ter duas origens, as coordenadas atômicas diferentes ou efeitos de orientação preferencial durante a medida de DRX.

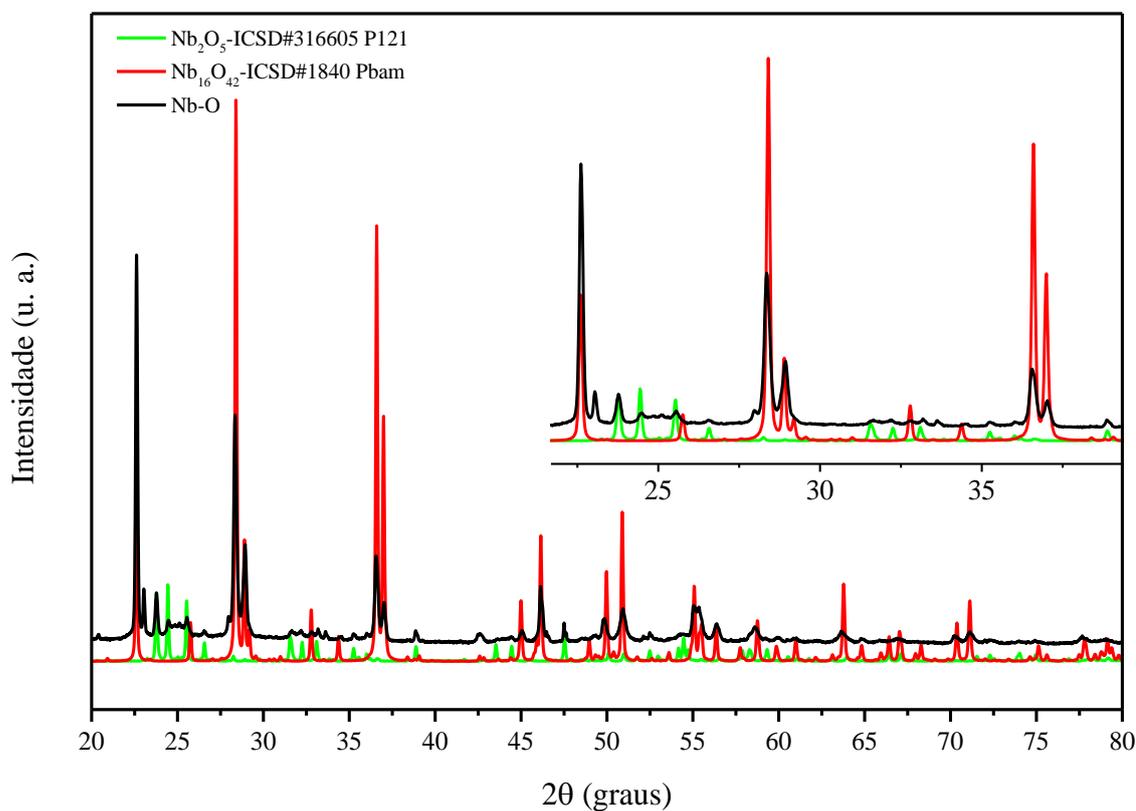
A presença de alguns ombros e pequenos picos indicado pelas setas indicam uma fase contaminante com átomos de praseodímio.

Figura 16 - Difratogramas experimental do material precursor Sm_2O_3 e calculado teoricamente utilizando o software Mercury [89].



A Figura 17 mostra o difratograma experimental da substancia precursora baseada em Nb e O (Nb_2O_5 experimental). Os dois padrões abaixo foram calculados a partir dos cartões ICSD#1840 [90], uma ortorrômbica, S.G. Pbam de composição química $\text{Nb}_{16,8}\text{O}_{42}$ e outra monoclinica do ICSD#16605 [91], S.G. P121 de composição química Nb_2O_5 respectivamente. Qualitativamente podemos dizer que a proporção entre as fases são aproximadamente equivalentes. Os sistemas cristalográficos destes dois materiais precursores possuem baixa simetria, com estrutura relativamente desordenada.

Figura 17 - Difratograma experimental do material precursor Nb-O e dois padrões calculados teoricamente utilizando o software Mercury a partir dos CIFs e com funções pseudo-voigt.

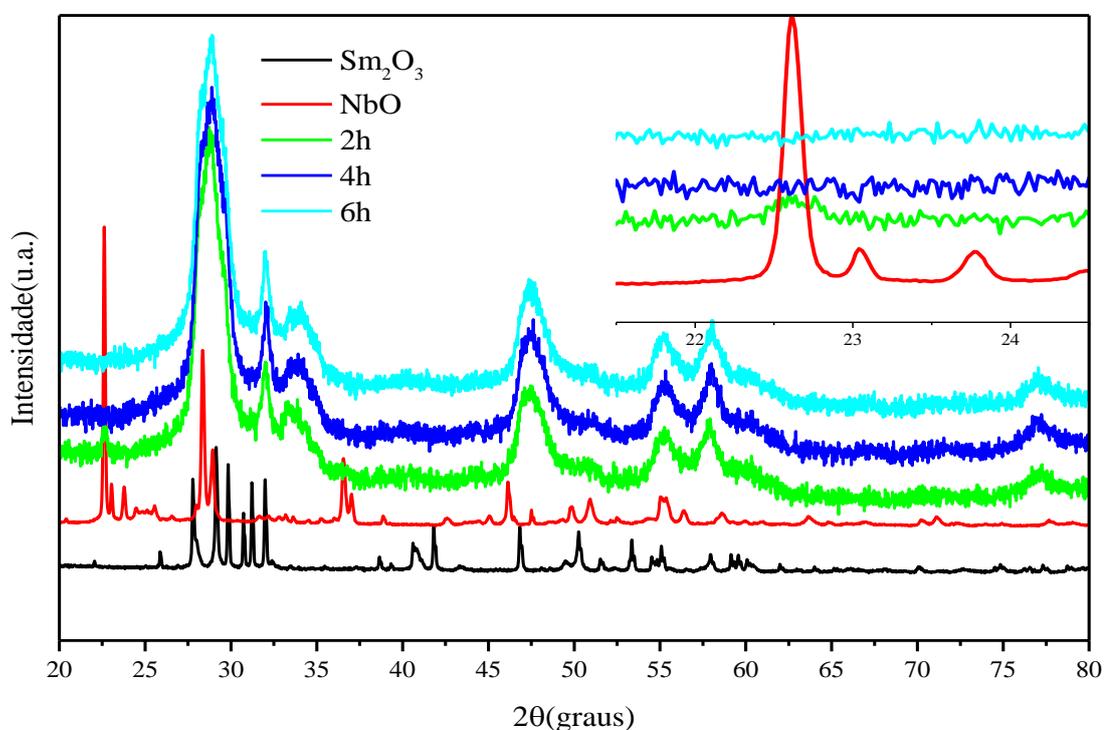


3.2 SÍNTESE DOS POLIMORFOS DE ORTONIOBATO DE SAMÁRIO – SmNbO_4

Conforme descrito na seção 2.1, foi produzida a amostra que consistiu na moagem de 50% de Sm_2O_3 com 50% do precursor a base de óxidos de Nb.

A Figura 18 mostra os padrões de DRX dos pós precursores sobrepostos aos das amostras moídas mecanicamente por 2h, 4h e 6 h. Vemos que rapidamente, em 2h as estruturas originais sofreram fortes modificações. Em 2h vemos que o pico mais intenso do precursor NbO, centrado em $2\theta \sim 22,6^\circ$ permanece. Entretanto, o surgimento de novos picos de difração indicam o surgimento de uma nova fase. A região entre os picos mais intensos, entre $2\theta = 25^\circ$ e $2\theta = 35^\circ$, apresentam forte alargamento, indicando formação de cristais de dimensões nanométricas. O processo foi continuado por mais 2 horas, totalizando 4 horas, onde podemos ver o desaparecimento total do pico principal do material precursor. Com a continuidade, até 6 horas de moagem, vemos que a estrutura estabilizou, quer dizer, a taxa de acúmulo da energia fornecida saturou. Desta forma o processo de moagem foi interrompido.

Figura 18 - Difractogramas experimentais em função do tempo de moagem da amostra.



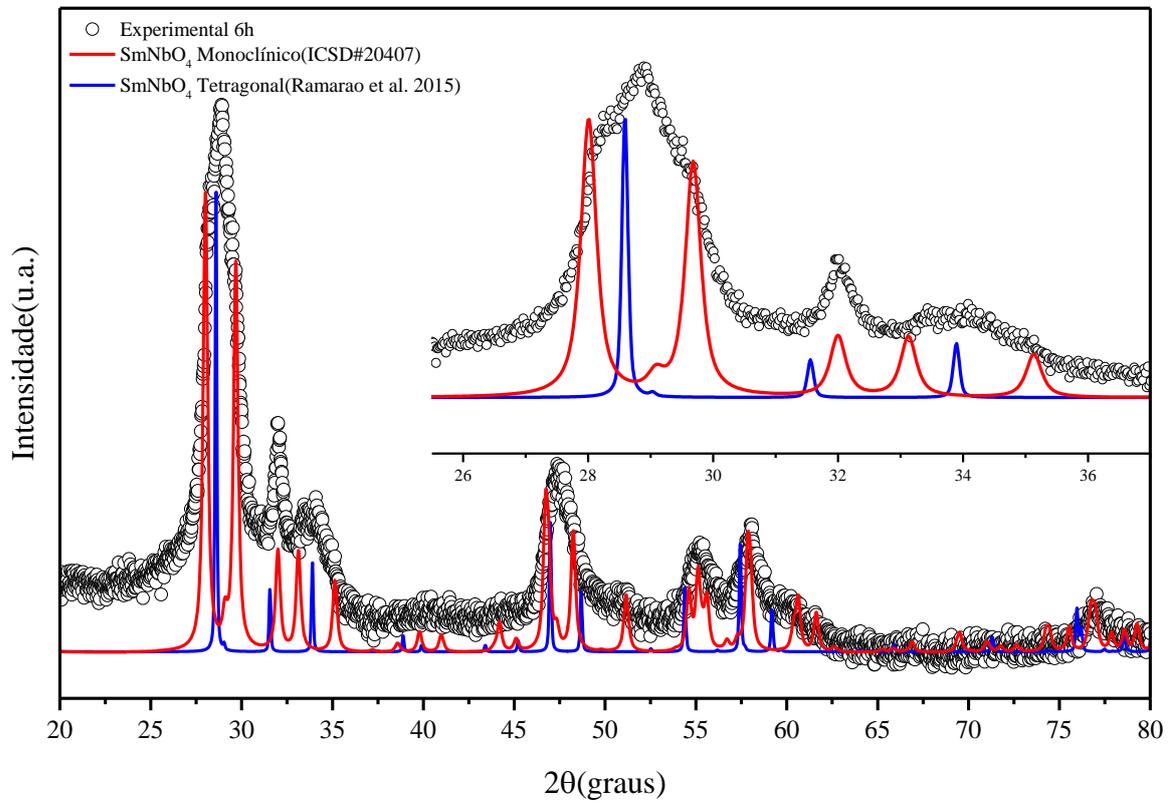
Na Figura 19 é mostrado o padrão de DRX da amostra moída por 6h individualmente para uma indexação mais detalhada. Os picos alargados são assinaturas de materiais nanoestruturados.

Abaixo da medida experimental são mostrados os dois polimorfos idealizados de SmNbO_4 , uma de estrutura monoclinica (em azul) e outra tetragonal (em vermelho). A estrutura monoclinica possui cartão ICSD#20407 [29], grupo espacial I12/a1, com parâmetros de rede $a = 5.422 \text{ \AA}$, $b = 11.178 \text{ \AA}$, $c = 5.121 \text{ \AA}$ e $\beta = 94.69^\circ$. Por outro lado, a estrutura tetragonal não possui cartão registrado em nenhuma das bases de dados disponíveis para pesquisa até o momento.

Entretanto Ramarao e Murthy a descreveram em 2015, onde é obtida em temperaturas maiores que 800°C [23]. Então a partir dos dados cristalográficos de Ramarao e Murthy confeccionamos o CIF (*Crystallographic Information File* - arquivo de informações cristalográficas) com auxílio do software EnCifer [92] de onde calculamos seu respectivo difratograma, mostrado (em azul). Verificamos um bom acordo entre os picos, de ambas as fases. O fato dos picos teóricos estarem afastado para baixos ângulos (deslocados para esquerda) é consequência de cela unitária maior, dilatada por conta da alta temperatura em que foi observada. Em outras palavras, a fase tetragonal que sintetizamos possui menor volume de cela unitária, pois foi produzida a temperatura ambiente.

Essa é a primeira vez que é observada a síntese da fase tetragonal em temperatura ambiente a partir da moagem de alta energia, portanto a simulação da estrutura por método de Rietveld é imprescindível para estabelecer a proposta e quantificar as fases propostas.

Figura 19 - Difratoograma experimental da amostra moída por 6 horas e os calculados teoricamente utilizando o software Mercury para estrutura SmNbO_4 monoclinica e tetragonal.

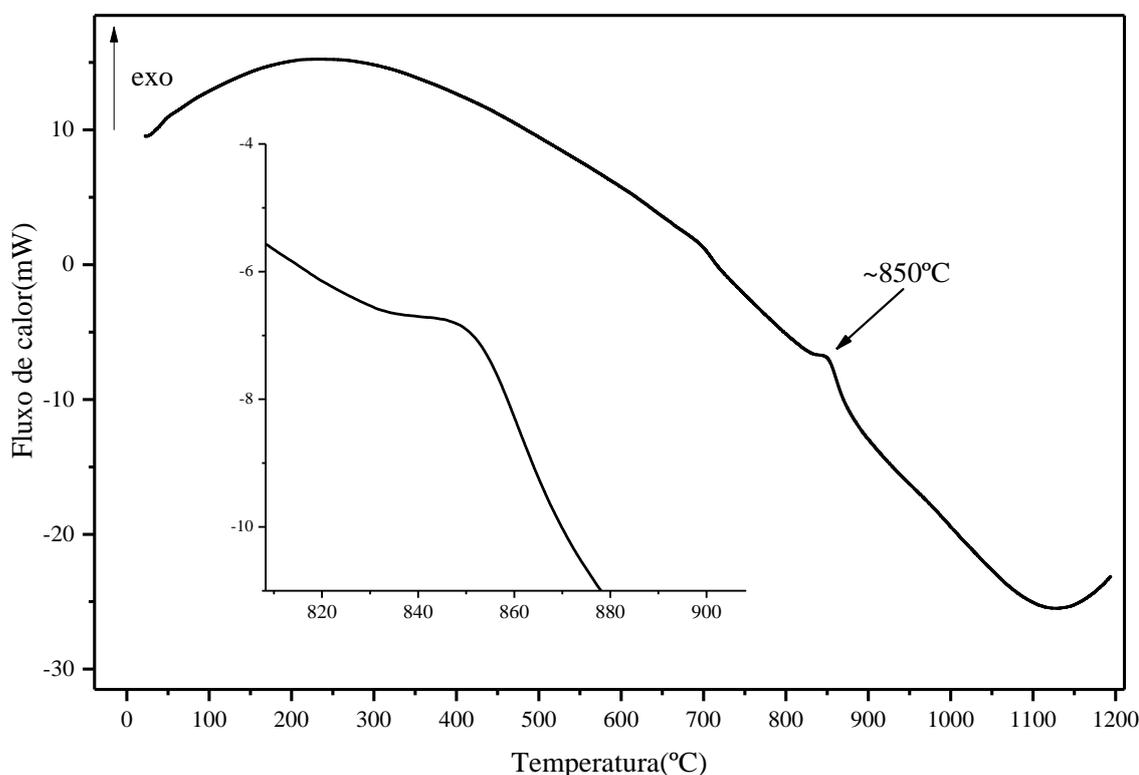


3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

A fim de estudar a estabilidade térmica do SmNbO_4 , sobretudo da nova fase produzida em temperatura ambiente, foram realizadas medidas de DSC as quais foram usadas para o planejamento dos tratamentos térmicos seguido de novas medidas de DRX.

A Figura 20 mostra a medida de DSC feita à taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ da amostra moída por 6h. De imediato observa-se uma grande reação exotérmica de $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$, aproximadamente, centrada em torno de $240\text{ }^\circ\text{C}$ seguida de um pequeno pico, também exotérmico, mais estreito com máximo em torno de aproximadamente $850\text{ }^\circ\text{C}$. Desta forma foram realizados três tratamentos térmicos sem controle de atmosfera. O primeiro em $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas, de forma a garantir que o primeiro processo exotérmico acontecesse sem ativar o segundo processo em $850\text{ }^\circ\text{C}$. O segundo tratamento fizemos na mesma condição, porém em $800\text{ }^\circ\text{C}$, de forma a promover a segunda reação, e o terceiro a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ para garantir a ativação de todos os processos apresentados. A subida seguinte da curva DSC que inicia em $1100\text{ }^\circ\text{C}$ até pelo menos $1200\text{ }^\circ\text{C}$ não foi explorada por limitação instrumental.

Figura 20 - DSC da amostra moída por 6h a taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.



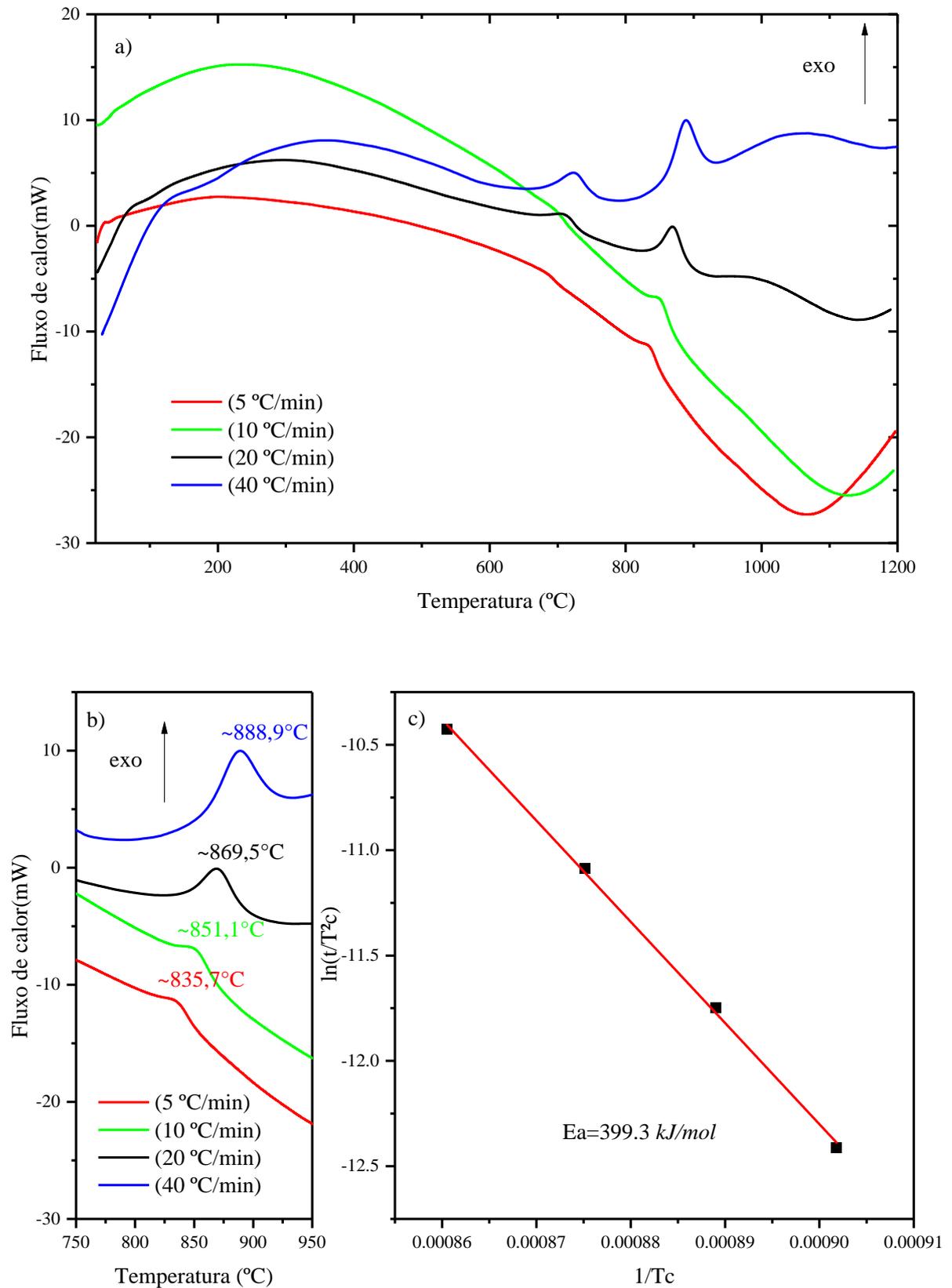
Na figura 21 mostramos as medidas DSC feitas em diferentes taxas de aquecimento com objetivo de explorar com mais detalhes as reações exotérmicas observadas na figura 20. Quanto mais rápida a taxa, mais rápidos são os processos termodinâmicos, e assim podemos melhorar a qualidade das informações provida pela técnica. Vemos por exemplo que, na taxa de 40 °C/min as duas reações exotérmicas são de primeira ordem, quer dizer, estreitas, onde a estrutura se transforma rapidamente.

As medidas de DSC em diferentes taxas são uteis também para se quantificar a energia de ativação, ou energia para dar início ao processo. Isto é feito através do método de Kissinger. Para isso foram medidos em outras taxas de aquecimento sendo elas então 5, 10, 20 e 40 °C/min, Figura 21a. Essas curvas mostram um pico exotérmico entre a temperatura de 800 °C e 900 °C. Percebemos que o pico se move em direção a temperaturas mais elevadas, tanto quanto a taxa de aquecimento aumenta como é mostrado na figura 21b.

Uma vez que a fase tetragonal é uma fase de alta temperatura e foi obtida de maneira estável a temperatura ambiente, podemos esperar que a mesma fosse instável e transitasse para estrutura monoclinica, mais estável a temperatura ambiente e, portanto os picos foram atribuídos a essa transição.

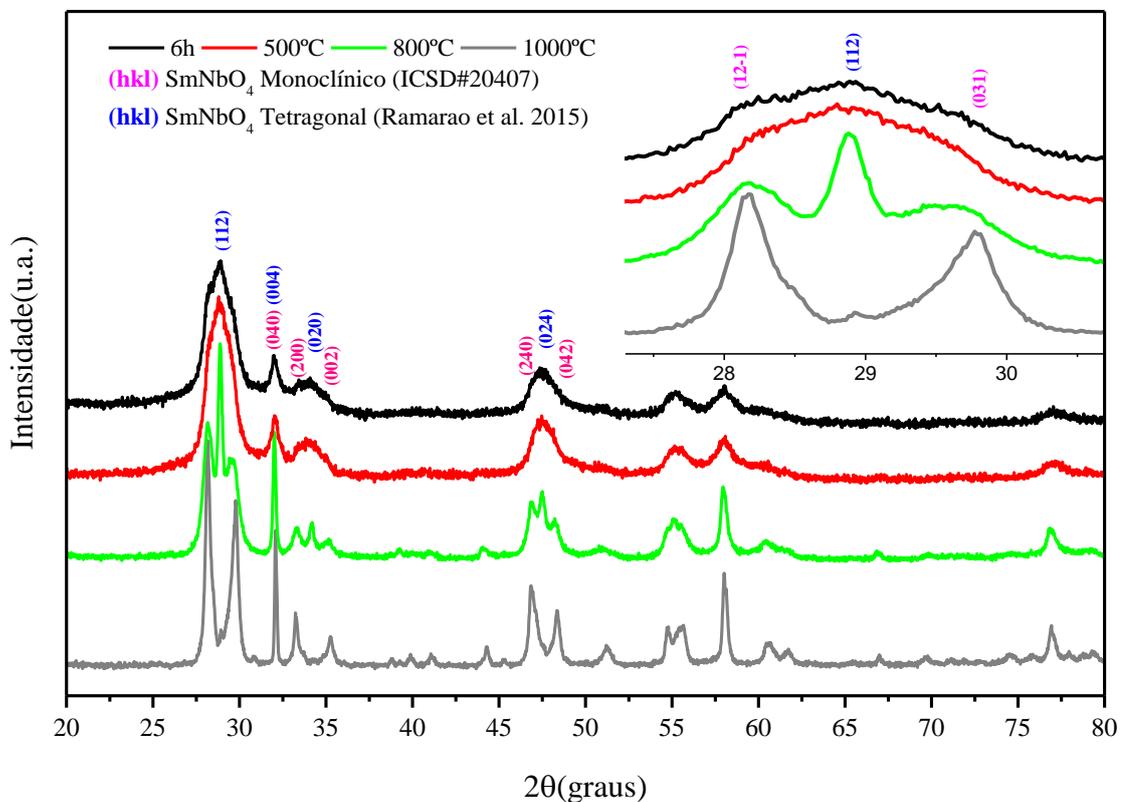
Para calcular a energia de ativação utilizando o método de Kissinger, descrito na seção 1.5.1, foi feito um gráfico linear de $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ contra $\frac{1}{T_p}$ o que permite o cálculo direto da energia relacionada à mudança da fase monoclinica para a tetragonal. Figura 21c ilustra o método de Kissinger onde se pode notar um bom ajuste linear de onde calculamos valor de $E_a = 399,3 \text{ kJ/mol}$. Este valor serve para estimar custo energético do processo, quantidade de energia por massa.

Figura 21- a) DSC da amostra moída por 6h sob as taxas de 5, 10, 20 e 40°C/min, b) Picos exotérmicos e c) Linearização para o Método de Kissinger.



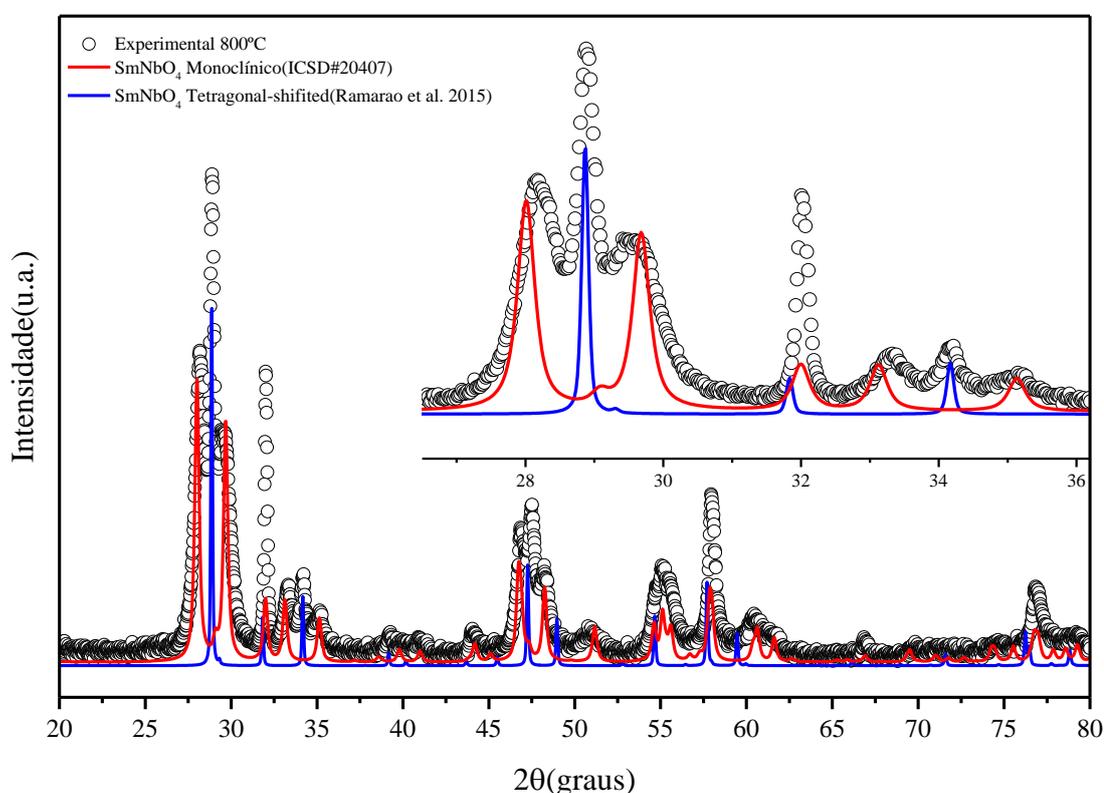
Após 6h de moagem foram realizados tratamentos térmicos em 500°C, 800°C e 1000°C com isoterma de 4h em uma mufla e deixado resfriar naturalmente com o forno desligado. Após esse tratamento as amostras foram submetidas a medidas de DRX, conforme mostrado na Figura 22. Podemos ver que a microestrutura permanece totalmente estável em 500°C. O que configura um resultado interessante para a fase tetragonal produzida pela moagem mecânica. Com tratamento térmico em 800°C vemos algumas transformações. A principal delas é a resolução dos picos, que revela com clareza os cristais das duas fases.

Figura 22 - Difratogramas da amostra moída 6 horas e seus respectivos tratamentos térmicos em 500 °C, 800°C e 1000°C.



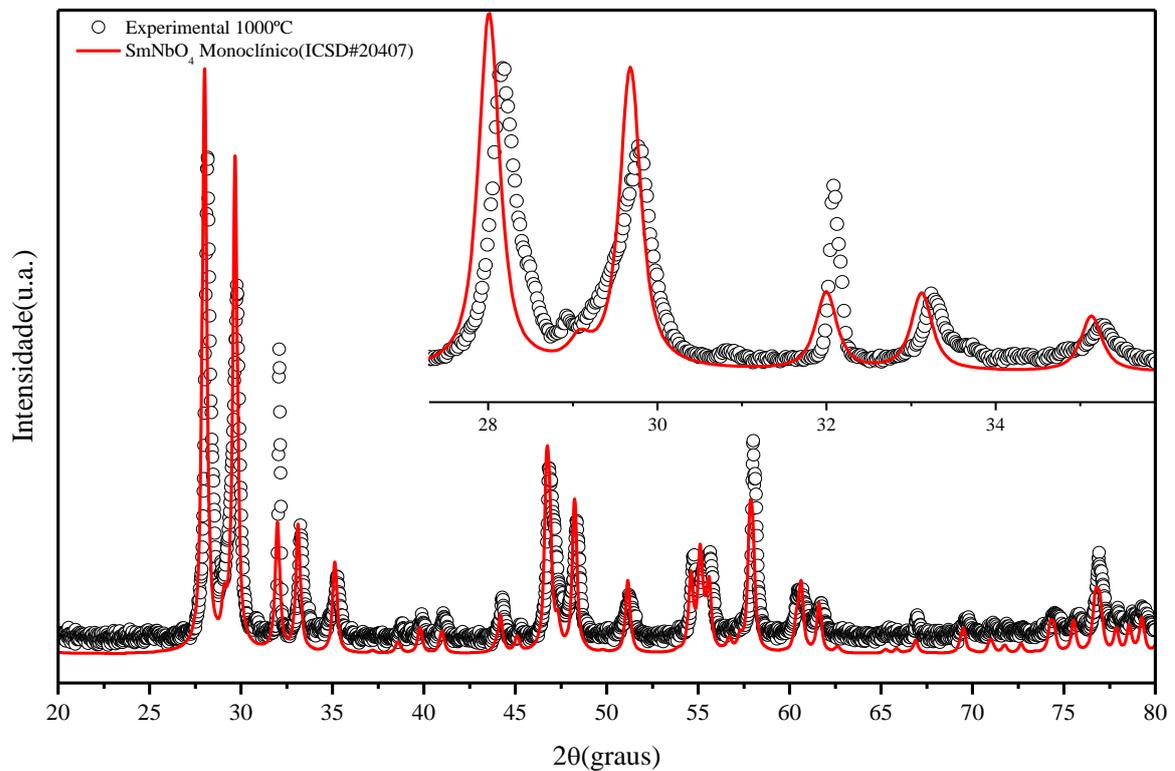
A Figura 23 mostra o difratograma experimental da amostra tratada termicamente a 800°C sobreposta aos padrões difratométricos do SmNbO_4 , um com estrutura monoclinica ICSD#20407 [29] e outra tetragonal proposta por Ramarao e Murthy (2015)[23] que foram calculados teoricamente. Nesta figura 23, não é possível dizer se houve crescimento das fases em detrimento da outra. O estreitamento dos picos por outro lado, indicam melhora na qualidade dos cristais, bem como crescimento e relaxamento de defeitos (propriedade que serão quantificadas por método de Rietveld na sequência). O tratamento térmico a 800 °C indica, portanto, que o primeiro pico exotérmico observado no DSC corresponde à relaxação estrutural observada. Medidas de DRX *in situ* precisam ser realizadas para verificação uma vez que não é comum relaxação como reação de primeira ordem. Outra hipótese é que o primeiro pico exotérmico seja um estágio intermediário na transição entre os polimorfos. No tratamento feito em 1000 °C vemos que a fase tetragonal, de alta temperatura, desaparece quase que completamente, dando lugar e estrutura monoclinica. Desta forma, o segundo pico exotérmico está relacionado com a transição de fase.

Figura 23 - Difratogramas experimental da amostra tratada termicamente a 800°C e os calculados teoricamente utilizando o software Mercury para estrutura SmNbO_4 monoclinica e tetragonal.



Na Figura 24 o difratograma da amostra que sofreu tratamento térmico a 1000 °C está sobreposto o padrão de difração teórico referente ao cartão ICSD#20407 [29]. Vemos, portanto, que toda a fase tetragonal se transformou na fase monoclinica de temperatura ambiente. Portanto o tratamento térmico a 1000 °C durante 4 horas e posterior resfriamento foi suficiente para fazer com que toda componente de alta temperatura se transformasse na componente de baixa temperatura, visto que essa transição de fases é reversível, minimizando toda energia do sistema e nucleando fase única.

Figura 24 - Difratograma da amostra que sofreu tratamento térmico a 1000°C e o padrão ICSD#20407 [29].

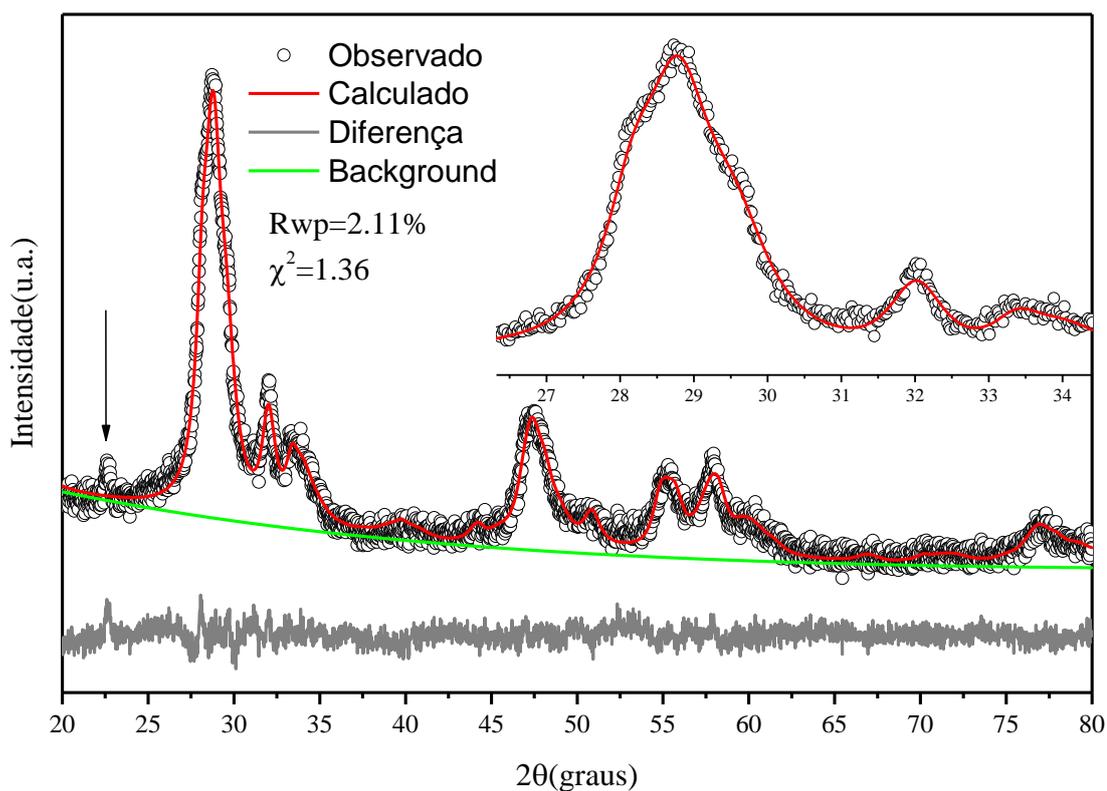


3.4 QUANTIFICAÇÃO POR MÉTODO DE RIETVELD

A partir dos difratogramas de raios x foram realizados refinamentos pelo método Rietveld através do software GSAS para acompanhamento da evolução da estrutura cristalina nas amostras moídas por 2h, 4h, 6h e as tratadas termicamente a 500°C, 800°C e 1000°C.

A Figura 25 mostra o refinamento do difratograma da amostra moída por 2h onde se pode notar o bom ajuste entre o perfil calculado e o difratograma observado, isso é confirmado pela diferença entre os dois perfis que é mostrado pela linha cinza inferior e também pelos valores de $R_{wp}=2,11\%$ e $\chi^2=1,36$, parâmetros de confiabilidade, os quais são muito baixos. Nas primeiras duas horas é possível encontrar um pico não identificado em $2\theta\sim 22^\circ$, proveniente de materiais precursores que ainda não reagiram.

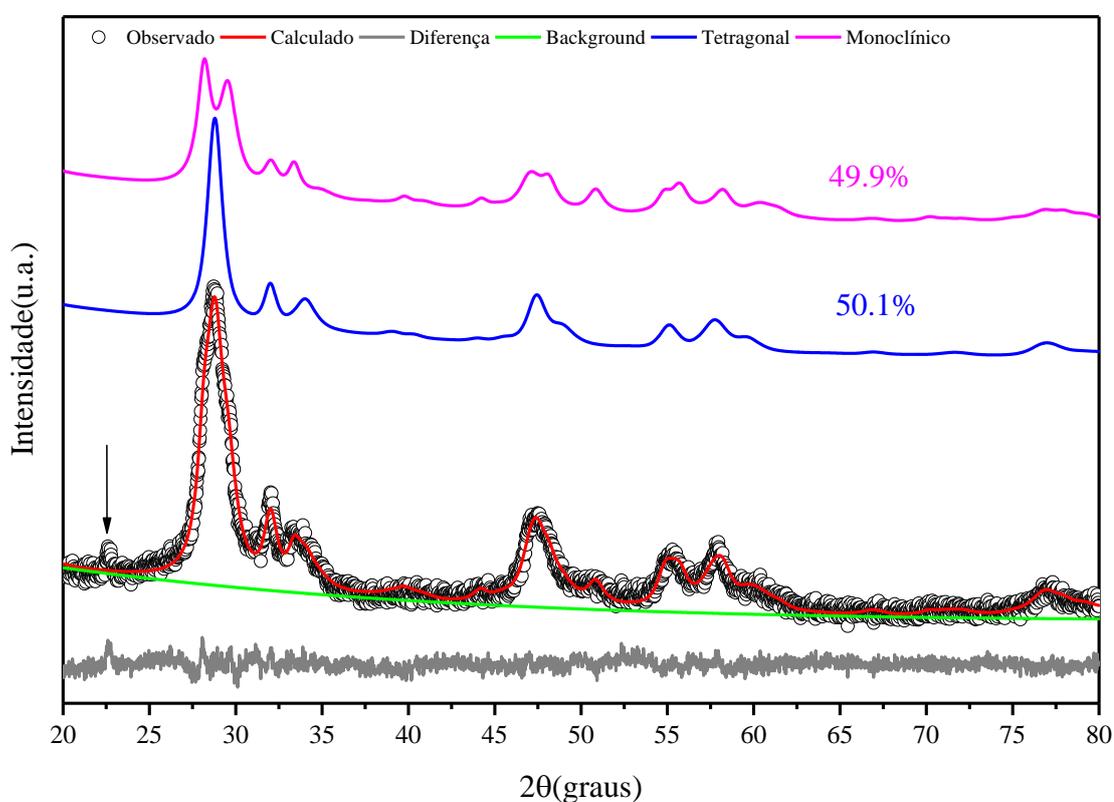
Figura 25 - Refinamento pelo Método de Rietveld da amostra moída por 2h.



A Figura 24 mostra a deconvolução das fases monoclinica e tetragonal feita a partir do refinamento de Rietveld na amostra moída por 2h. Podemos saber agora qual o percentual de cada fase presente nas amostras. Neste estágio da moagem foi obtido que a amostra após duas horas de moagem corresponde a 49,9% para a fase monoclinica e 50,1% para a fase tetragonal.

A fase tetragonal só observada antes em a altas temperaturas ($>800^{\circ}\text{C}$), é confirmada desta maneira e seus parâmetros cristalográficos constam na Tabela 6.

Figura 26 - Deconvolução das fases presentes na amostra moída por 2h.



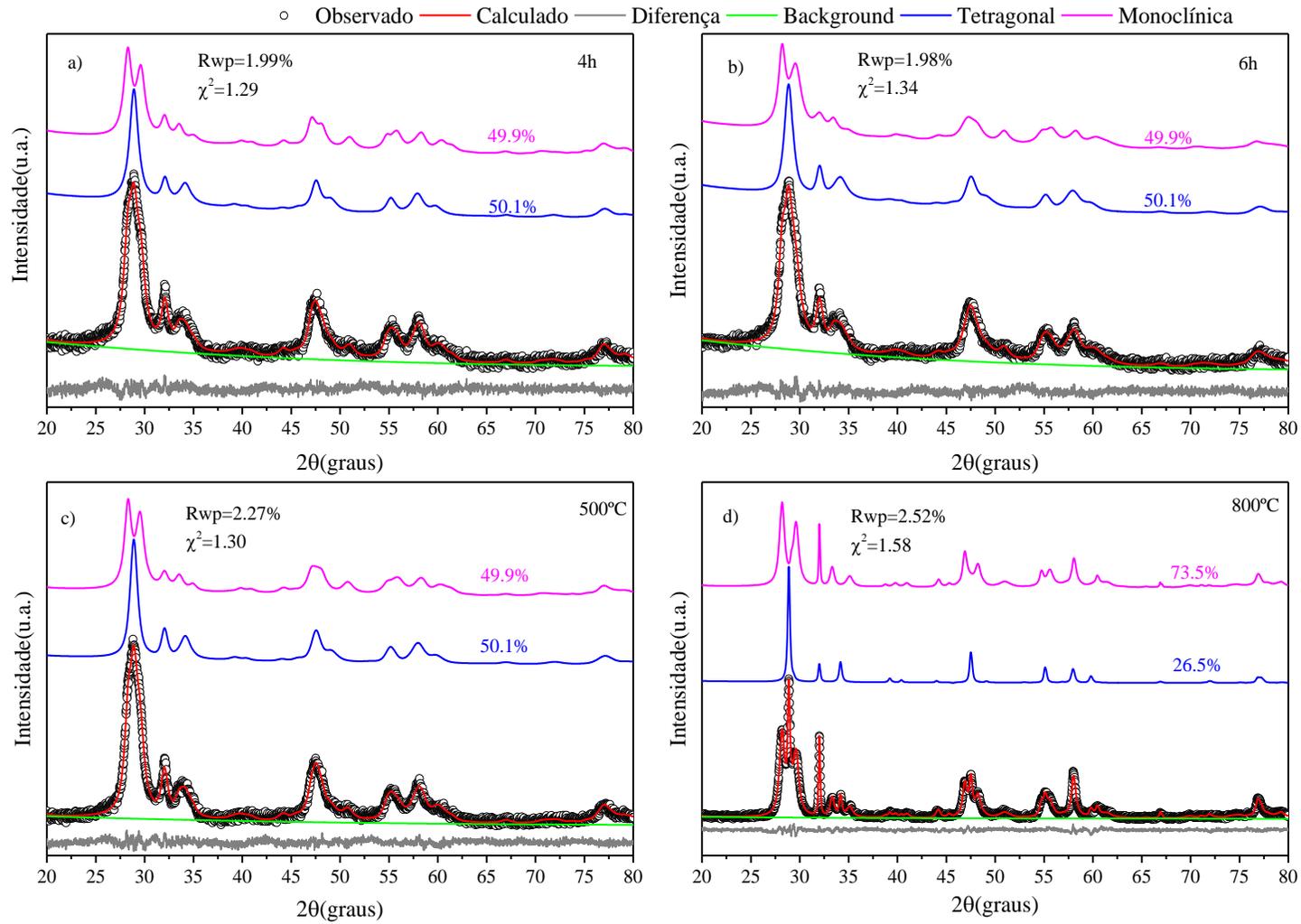
As Figuras 27a e 27b mostram os refinamentos de Rietveld dos difratogramas da amostra moída por 4h e 6h, respectivamente. Observa-se um ótimo ajuste entre o perfil calculado e o difratograma observado, isso é confirmado pela diferença entre os dois perfis que é mostrado pela linha cinza e também pelos valores de $R_{wp} = 1,99\%$ e $\chi^2 = 1,29$ para a amostra moída por 4h e $R_{wp} = 1,98\%$ e $\chi^2 = 1,34$ para a amostra moída por 6h. A partir das 4h não se tem mais evidências dos materiais precursores os quais já reagiram totalmente com a continuação da moagem.

Após as 6 horas de moagem foram realizados os tratamentos térmicos nas temperaturas de 500°C, 800°C e 1000°C.

As Figuras 27c e 27d mostram os refinamentos de Rietveld dos difratogramas da amostra tratada termicamente a 500 °C e 800 °C, respectivamente, em isoterma de 4 horas. Observa-se o bom ajuste entre o perfil calculado e o difratograma observado onde se tem valores de $R_{wp} = 2,27\%$ e $\chi^2 = 1,30$ para a amostra tratada termicamente a 500°C e $R_{wp} = 2,52\%$ e $\chi^2 = 1,58$ para a amostra tratada termicamente a 800 °C.

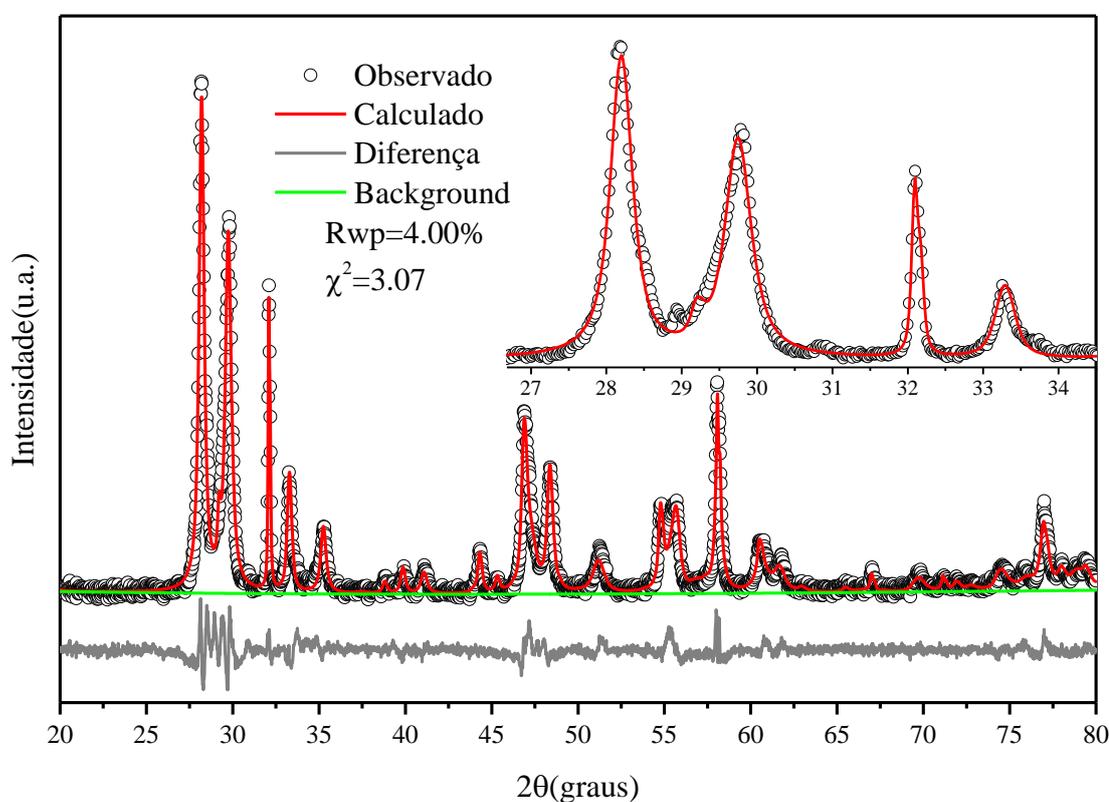
Na figura 27 também é mostrado a deconvolução das fases monoclinica e tetragonais feitas a partir do refinamento de Rietveld para os dois tratamentos térmicos e para os períodos de moagem sendo que o percentual da fase monoclinica e tetragonal permanece inalterado para todo o processo de moagem até o tratamento térmico de 500°C mantendo um percentual de 49,9% para a fase monoclinica e 50,1% para a fase tetragonal. Porém com o tratamento térmico a 800°C ocorre um aumento da fase monoclinica, que agora é de 73,5%, algo já esperado visto que ocorre transição de fase a temperaturas maiores que 800°C e que o resfriamento é realizado na mufla dando tempo para que houvesse a formação desta fase. Os percentuais de fases estão listados na Tabela 4.

Figura 27 - Perfis refinados para as amostras em a) 4h, b) 6h, c) 500°C e d) 800°C.



Após o tratamento térmico realizado a 1000 °C é possível identificar a fase monoclinica predominantemente. Com o tratamento térmico a 1000 °C e posterior resfriamento da amostra dentro da mufla, o SmNbO_4 tende a ficar em sua forma mais estável e de menor energia, que é a fase monoclinica. Na figura 28 vemos um bom acordo considerando que somente a fase monoclinica é alcançada. Não foi possível um bom acordo, portanto, com o pico em 29°, remanescente da fase tetragonal. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução poderia ser útil para confirmação desta hipótese que indica alto range de estabilidade na fase de alta temperatura.

Figura 28- Refinamento pelo Método de Rietveld da amostra tratada termicamente a 1000 °C.



A Figura 29 mostra a variação do percentual de fases dos polimorfos de SmNbO_4 em função dos processos de síntese realizados. O processo de moagem realizado mantém equilibrado o percentual de fases formado, assim como o tratamento térmico realizado a 500°C . Já com o tratamento térmico a 800°C ocorre um aumento do percentual de fases monoclinico até que com o tratamento térmico a 1000°C é formado unicamente a fase monoclinica.

A Tabela 4 mostra a variação do percentual de fases para todas as etapas da síntese.

Figura 29 Variação do Percentual de Fases para todas as etapas de síntese.

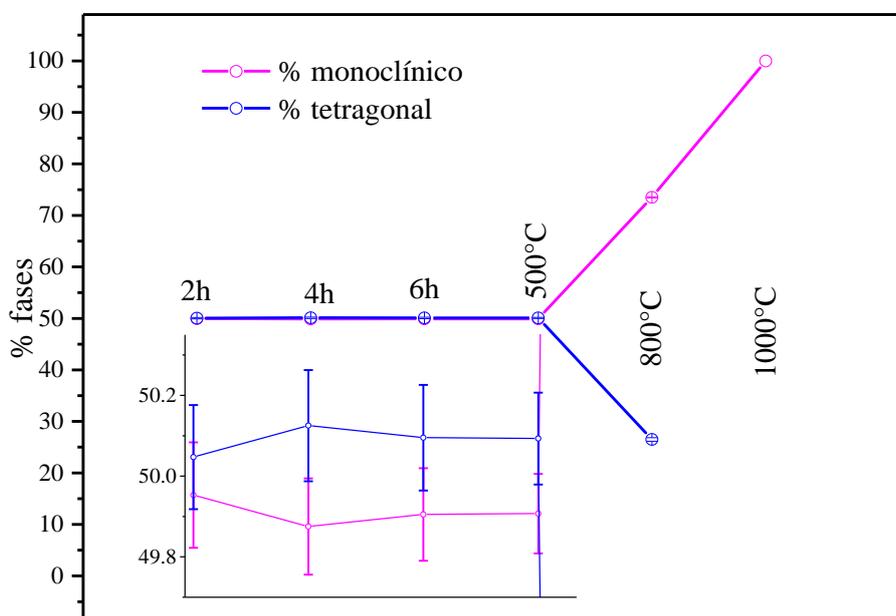


Tabela 4 - Percentual de fases para todas as etapas da síntese.

	%monoclínica	%tetragonal
2h	49,9(1)	50,1(1)
4h	49,9(1)	50,1(1)
6h	49,9(1)	50,1(1)
500°C	49,9(1)	50,1(1)
800°C	73,5(1)	26,5(4)
1000°C	100	0

Evidenciando o bom ajuste de linha a Tabela 5 mostra os valores de R_{wp} e χ^2 , já as Tabelas 6 e 7 mostram os valores dos parâmetros de rede para as fases tetragonal e monoclinica, respectivamente, a variação desses parâmetros é mostrado para cada etapa da síntese.

Tabela 5 - Valores de R_{wp} e χ^2 para todas as etapas da síntese.

	$R_{wp}(\%)$	$\chi^2(\%)$
2h	2,11	1,36
4h	1,99	1,29
6h	1,98	1,34
500°C	2,27	1,30
800°C	2,52	1,58
1000°C	4,00	3,07

Tabela 6 - Parâmetros de rede refinados da fase Tetragonal.

Tetragonal					
	2h	4h	6h	500°C	800°C
$a(\text{Å})=b(\text{Å})$	5.2672(9)	5.2592(9)	5.2533(9)	5.2503(7)	5.2493(4)
$c(\text{Å})$	11.181(3)	11.178(3)	11.179(3)	11.178(2)	11.189(1)
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$					
$V(\text{Å}^3)$	310.2(1)	309.2(1)	308.5(1)	308.12(9)	308.32(5)

Tabela 7 - Parâmetros de rede refinados da fase Monoclinica.

Monoclinica						
	2h	4h	6h	500°C	800°C	1000°C
$a(\text{Å})$	5.378(2)	5.365(2)	5.370(2)	5.356(1)	5.3943(5)	5.4122(3)
$b(\text{Å})$	11.169(4)	11.191(3)	11.182(4)	11.179(3)	11.1833(7)	11.1782(6)
$c(\text{Å})$	5.147(2)	5.146(2)	5.149(2)	5.148(1)	5.1270(5)	5.1191(4)
$\alpha=\gamma=90^\circ$						
β	93.88(2)	93.82(2)	93.91(2)	93.51(2)	94.02(1)	94.332(5)
$V(\text{Å}^3)$	308.5(2)	308.3(1)	308.5(2)	307.6(1)	308.53(5)	308.81(4)

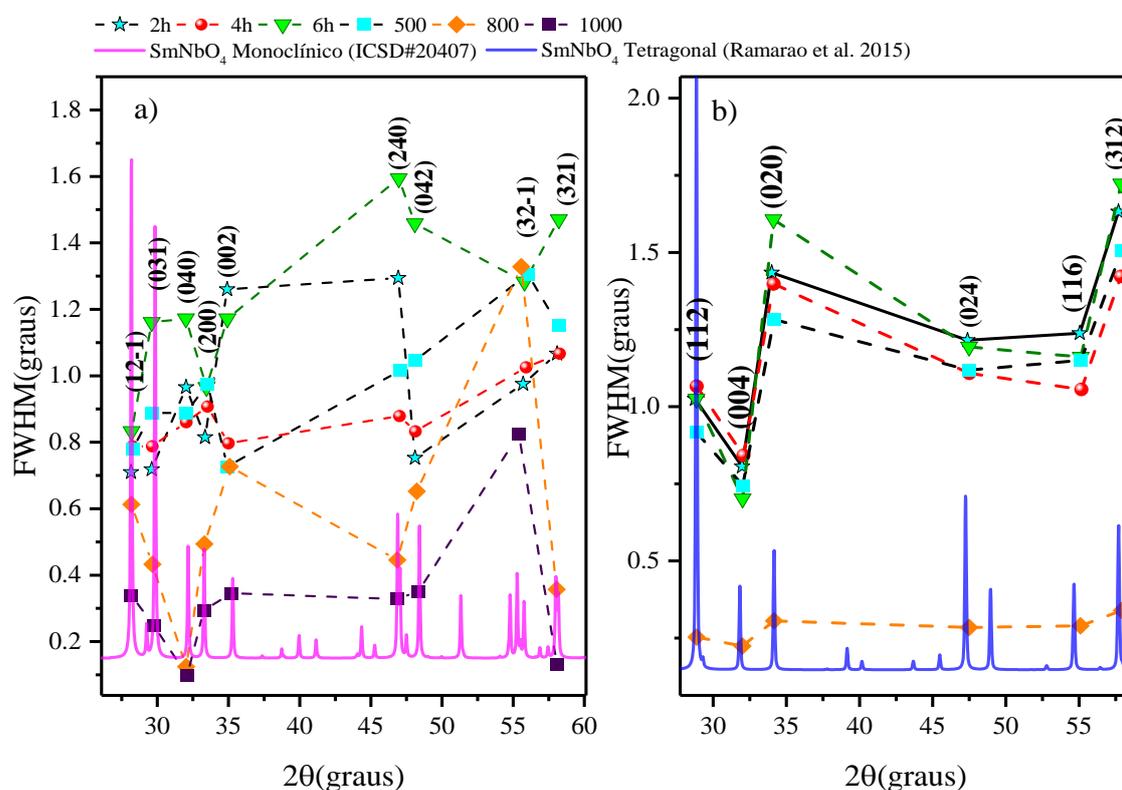
A partir do refinamento de Rietveld foi possível obter as larguras totais a meia altura (FWHM) para os planos de difração. A Figura 30 apresenta o comportamento medido do FWHM em função do ângulo de difração para todos os processos de síntese realizados. Estas figuras mostram que o parâmetro FWHM não é uma função monotonicamente crescente do ângulo de difração, e sugere uma ampliação de linha anisotrópica. Essas características podem ter várias origens, tais como: falha de empilhamento, tamanho de cristalito finito e imperfeições na rede cristalina (defeitos pontuais, planares ou em linha).

Nas amostras sintetizadas por Moagem de Alta energia é natural que haja uma contribuição anisotrópica devido ao refinamento estrutural e pelas inclusões de defeitos induzidas pelo processo.

Pode-se observar também uma maior amplitude do FWHM para tempos maiores de moagem e menor após o tratamento térmico, este comportamento é bem evidente para ambas as fases.

Apenas as larguras a meia altura dos picos de maior intensidade são mostradas na Figura 30.

Figura 30 - Padrão de DRX das amostras a) Monoclínica e b) Tetragonal sobrepostas pelo FWHM obtido para cada etapa de síntese através do refinamento de Rietveld.

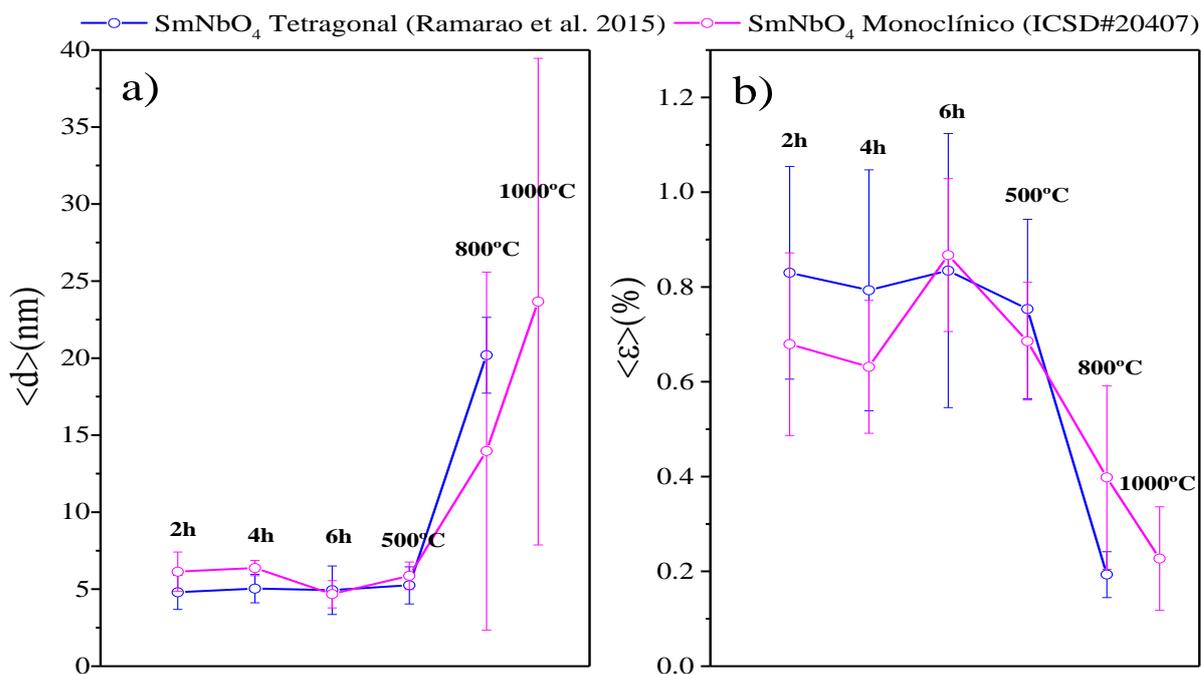


A Figura 31a ilustra a evolução dos tamanhos médios de cristalito para cada etapa da síntese, calculadas através da equação de Scherer. Para os refinamentos, uma boa convergência foi obtida mantendo os valores de η constantes em 0,75 tanto para a fase tetragonal como para a fase monoclinica. Pela figura, verifica-se que logo nas primeiras duas horas de moagem atingem-se valores de cristais nanométricos, com cristalito da ordem de 5 nm.

Com o tratamento térmico tem-se um aumento no tamanho médio de cristalito, para ambas as fases, de aproximadamente 5 vezes, atingindo 25 nm de tamanho médio. Para calcular a microdeformação do SmNbO_4 foi utilizada a Equação 22. Podemos notar que a microdeformação cresce com o decorrer do tempo de moagem, até 6h, e com o início do tratamento térmico tem-se a diminuição de $\langle \epsilon \rangle$, Figura 31b. Entretanto, vemos que os valores são de maneira geral, pequenos, em acordo com o caráter iônico de materiais cerâmicos.

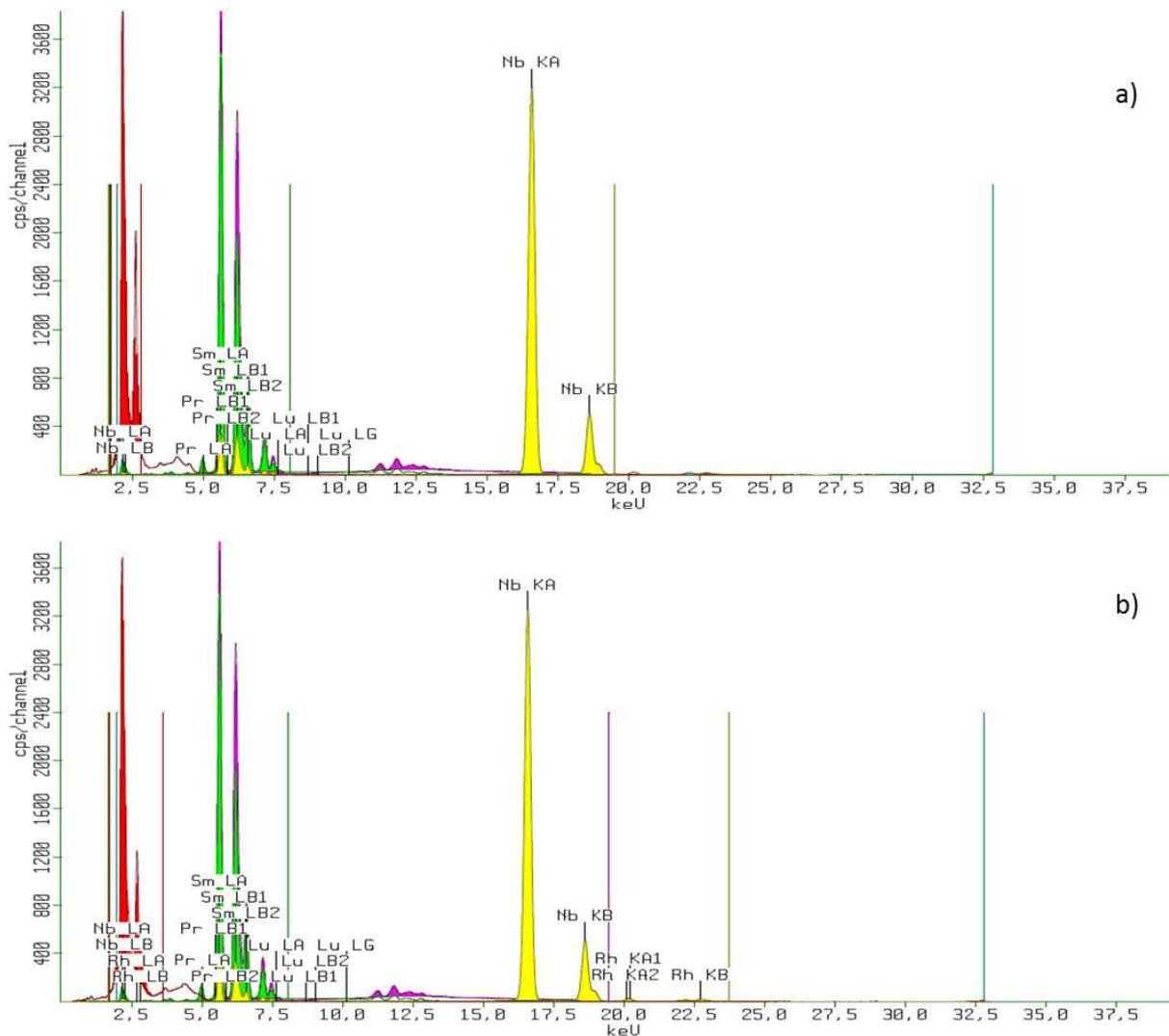
A partir dos valores de tamanho médio de cristalito e microdeformação da rede, Figura 31, podemos concluir que o alargamento dos picos de difração é influenciado principalmente pela diminuição do tamanho médio dos cristalitos visto que o percentual de microdeformação da rede para esse material é inferior a 1% o que é esperado para um material cerâmico que é caracteristicamente um material frágil e tende a quebrar de forma frágil durante o período de moagem.

Figura 31- Variação do a)tamanho médio de cristalito e b) microdeformação para todas as etapas de síntese.



Com objetivo de confirmar a composição química das amostras foram realizadas medidas de FRX. Os resultados do espectro de FRX, Figura 32, mostram que não houve contaminação tanto na amostra moída por 6h quanto na que sofreu tratamento térmico a 1000°C e o resultado de suas composições são respectivamente de 59,689 % de Sm, 40,307 % de Nb e 60,947 % de Sm, 39,049 % de Nb.

Figura 32 - FRX da amostra de SmO₃+NbO₅ a)moída por 6h e b) 1000°C .



4 CONCLUSÕES

Foi possível nuclear as fases polimórficas de SmNbO_4 nas primeiras horas de moagem, porém em 2h ainda é possível encontrar o pico mais intenso do precursor. A partir das 4h de moagem os precursores reagem completamente, resultando em somente as duas fases do SmNbO_4 . Portanto o processo de moagem de alta energia se mostrou eficiente na formação do SmNbO_4 , inclusive da fase de alta temperatura (tetragonal).

A fase de alta temperatura permaneceu estável a temperatura ambiente. O material como um todo se mostrou estável ao tratamento térmico feito a temperatura de 500°C .

Ocorre relaxação e crescimento de cristalitos com o tratamento térmico a 800°C , tornando os materiais mais cristalinos.

Com o tratamento térmico a 1000°C ocorre o relaxamento total da estrutura promovendo a formação de uma única fase, monoclínica, ainda assim de dimensões nanométricas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar a técnica de Moagem de Alta Energia para a síntese de outros TRNbO_4 e também TRTaO_4 , bem como para outros compostos cerâmicos com TR como o $\text{Sm}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3$.

REFERÊNCIAS

- [1] K. P. F. Siqueira, “Processamento e estudo de ortoniobatos de terras raras e ortotungstos de metal alcalinos terrosos,” Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.
- [2] T. M. Lima and C. A. R. Neves, *Sumário Mineral 2015*, 1st ed., vol. 35. 2015.
- [3] US Geological Survey, “Mineral Commodity Summaries,” 2018.
- [4] M. Nyman, M. A. Rodriguez, L. E. S. Rohwer, J. E. Martin, M. Waller, and F. E. Osterloh, “Unique LaTaO₄ Polymorph for Multiple Energy Applications,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 19, pp. 4731–4737, Oct. 2009.
- [5] E. S. Octaviano, C. L. Levada, O. Missiato, M. J. Semenzato, and R. A. Silva, “Crescimento de fibras monocristalinas puras e dopadas, e cristais gradientes de compostos REMO₄ (RE = terras raras e M = Nb e Ta),” vol. 1, pp. 45–50, 2009.
- [6] E. S. Octaviano, D. Reyes Ardila, L. H. C. Andrade, M. Siu Li, and J. P. Andreetta, “Growth and evaluation of lanthanoids orthoniobates single crystals processed by a miniature pedestal growth technique,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 39, no. 10, pp. 859–863, Oct. 2004.
- [7] M. P. F. Graça *et al.*, “Optical and dielectric behaviour of EuNbO₄ crystals,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 16, p. 2913, 2013.
- [8] L. E. S. Rohwer and M. Nyman, “Rare-Earth Tantalates and Niobates Suitable for Use As Nanophosphors,” 2013.
- [9] M. Aurélio, R. Rocio, M. Machado, M. Aurélio, and R. Rocio, “Biblioteca Digital Terras-raras : situação atual e perspectivas Terras-raras : situação atual e perspectivas,” *BNDES Setorial*, vol. 35, pp. 369–420, 2012.
- [10] K. P. F. Siqueira, R. L. Moreira, and A. Dias, “Synthesis and Crystal Structure of Lanthanide Orthoniobates Studied by Vibrational Spectroscopy,” *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 2668–2674, 2010.
- [11] T. S. Martins and P. C. Isolani, “Terras raras: aplicações industriais e biológicas,” *Quim. Nova*, vol. 28, no. 1, pp. 111–117, Feb. 2005.
- [12] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, and W. G. I. Davenport, *Rare Earths: Science, Technology, Production, and Use*. 2015.
- [13] B. Yan and X. Xiao, “Novel YNbO₄:RE³⁺ (RE=Sm, Dy, Er) microcrystalline phosphors: Chemical co-precipitation synthesis from hybrid precursor and photoluminescent properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 433, no. 1–2, pp. 251–255, May

- 2007.
- [14] C. Nico *et al.*, “Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 11, pp. 4879–4886, Mar. 2011.
- [15] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, and W. Davenport, “Rare Earth Electronic Structures and Trends in Properties,” *Rare Earths*, pp. 123–139, 2015.
- [16] S. Hufner and B. R. Judd, “Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds,” *Phys. Today*, vol. 32, no. 3, p. 76, 1979.
- [17] L. E. Depero and L. Sangaletti, “Cation Sublattice and Coordination Polyhedra in ABO₄ Type of Structures,” *J. Solid State Chem.*, vol. 129, no. 1, pp. 82–91, 1997.
- [18] D. Errandonea and F. J. Manjón, “Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 711–773, 2008.
- [19] K. P. F. Siqueira, G. B. Carvalho, and A. Dias, “Influence of the processing conditions and chemical environment on the crystal structures and phonon modes of lanthanide orthotantalates,” *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 37, p. 9454, 2011.
- [20] D.-W. Kim, D.-K. Kwon, S. H. Yoon, and K. S. Hong, “Microwave Dielectric Properties of Rare-Earth Ortho-Niobates with Ferroelasticity,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3861–3864, Dec. 2006.
- [21] G. Garton and B. M. Wanklyn, “Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth compounds,” *J. Mater. Sci.*, vol. 3, no. 4, pp. 395–401, Jul. 1968.
- [22] K. P. F. Siqueira, R. L. Moreira, and A. Dias, “Synthesis and Crystal Structure of Lanthanide Orthoniobates Studied by Vibrational Spectroscopy,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 8, pp. 2668–2674, Apr. 2010.
- [23] S. D. Ramarao and V. R. K. Murthy, “Structural phase transformation and microwave dielectric studies of SmNb_{1-x}(Si^{1/2}Mo^{1/2})_xO₄ compounds with fergusonite structure,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 19, pp. 12623–12633, 2015.
- [24] V. S. STUBICAN, “High-Temperature Transitions in Rare-Earth Niobates and Tantalates,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 2, pp. 55–58, Feb. 1964.
- [25] P. Sarin, R. W. Hughes, D. R. Lowry, Z. D. Apostolov, and W. M. Kriven, “High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates (LnNbO₄),” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 10, pp. 3307–3319, Oct. 2014.
- [26] C. Nico, M. R. N. Soares, F. M. Costa, T. Monteiro, and M. P. F. Graça, “Structural, optical, and electrical properties of SmNbO₄,” *J. Appl. Phys.*, vol. 120, no. 5, p. 051708, Aug. 2016.

- [27] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça, “Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 80, pp. 1–37, Jul. 2016.
- [28] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, Dec. 2011.
- [29] L. N. Trunov, V.K.; Kinzhibalo, “The change of structures Ln Nb O₄ in the lanthanoid series,” *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, pp. 348–351, 1982.
- [30] D.-W. Kim, D.-K. Kwon, S. H. Yoon, and K. S. Hong, “Microwave Dielectric Properties of Rare-Earth Ortho-Niobates with Ferroelasticity,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 12, pp. 3861–3864, Dec. 2006.
- [31] H. Hughes, D. M. Iddles, and I. M. Reaney, “Niobate-based microwave dielectrics suitable for third generation mobile phone base stations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 18, pp. 2952–2954, Oct. 2001.
- [32] A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [33] R. Haugrud and T. Norby, “Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 3, pp. 193–196, Mar. 2006.
- [34] Y. Cao, N. Duan, D. Yan, B. Chi, J. Pu, and L. Jian, “Enhanced electrical conductivity of LaNbO₄ by A-site substitution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 45, pp. 20633–20639, 2016.
- [35] K. Dzierzgowski *et al.*, “Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties,” *Ceram. Int.*, Feb. 2018.
- [36] A. Mielewczyk-Gryń, K. Gdula, S. Molin, P. Jasinski, B. Kusz, and M. Gazda, “Structure and electrical properties of ceramic proton conductors obtained with molten-salt and solid-state synthesis methods,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 37–40, pp. 1976–1979, Aug. 2010.
- [37] S. Wachowski *et al.*, “Influence of Sb-substitution on ionic transport in lanthanum orthoniobates,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 30, pp. 11696–11707, 2016.
- [38] H. Bruncková, L. Medvecký, P. Hvizdoš, J. Ďurišin, and V. Girman, “Structural and mechanical properties of sol–gel prepared pyrochlore lanthanum niobates,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 22, pp. 7197–7207, Nov. 2015.
- [39] J. Hou *et al.*, “Raman and luminescence studies on phase transition of eunbo₄ under high pressure,” *J. Rare Earths*, vol. 32, no. 9, pp. 787–791, 2014.
- [40] J. HUANG, L. ZHOU, Z. LIANG, F. GONG, J. HAN, and R. WANG, “Promising red

- phosphors $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Bi^{3+} for LED solid-state lighting application,” *J. Rare Earths*, vol. 28, no. 3, pp. 356–360, Jun. 2010.
- [41] M. Yang *et al.*, “Hydrothermal approach and luminescent properties for the synthesis of orthoniobates $\text{GdNbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Eu}$) single crystals under high-temperature high-pressure conditions,” *New J. Chem.*, vol. 38, no. 9, p. 4249, May 2014.
- [42] X. Xiao and B. Yan, “Synthesis and luminescent properties of novel $\text{RENbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$; $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) micro-crystalline phosphors,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 351, no. 46–48, pp. 3634–3639, 2005.
- [43] P. A. Loiko *et al.*, “Transparent glass–ceramics with $(\text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}):\text{YNbO}_4$ nanocrystals: Crystallization, structure, optical spectroscopy and cooperative upconversion,” *J. Lumin.*, vol. 179, pp. 64–73, Nov. 2016.
- [44] O. S. Dymshits *et al.*, “Structural characteristics and spectral properties of novel transparent lithium aluminosilicate glass-ceramics containing $(\text{Er}, \text{Yb})\text{NbO}_4$ nanocrystals,” *J. Lumin.*, vol. 160, pp. 337–345, Apr. 2015.
- [45] L. Zhang, Z. Hu, Z. Lin, and G. Wang, “Growth and spectral properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{LaVO}_4$ crystal,” *J. Cryst. Growth*, vol. 260, no. 3–4, pp. 460–463, Jan. 2004.
- [46] M. Song, L. Zhang, and G. Wang, “Growth and spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{MoO}_4)$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}$) crystals,” *J. Alloys Compd.*, vol. 480, no. 2, pp. 839–842, Jul. 2009.
- [47] M. Yu, J. Lin, and S. B. Wang, “Effects of x and R^{3+} on the luminescent properties of Eu^{3+} in nanocrystalline $\text{YV}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{RVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ thin-film phosphors,” *Appl. Phys. A*, vol. 80, no. 2, pp. 353–360, 2003.
- [48] M. Yu *et al.*, “Fabrication, Patterning, and Optical Properties of Nanocrystalline $\text{YVO}_4:\text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) Phosphor Films via Sol–Gel Soft Lithography,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 5, pp. 2224–2231, May 2002.
- [49] X. M. Liu and J. Lin, “Enhanced luminescence of gadolinium niobates by Bi^{3+} doping for field emission displays,” *J. Lumin.*, vol. 122–123, no. 1–2, pp. 700–703, Jan. 2007.
- [50] J. Y. Choe *et al.*, “Alkoxy sol-gel derived $\text{Y}_3\text{-xAl}_5\text{O}_{12}:\text{Tbx}$ thin films as efficient cathodoluminescent phosphors,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 24, pp. 3800–3802, Jun. 2001.
- [51] J. Liu, Q. Yao, and Y. Li, “Effects of downconversion luminescent film in dye-sensitized solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 17, p. 173119, Apr. 2006.
- [52] X. Li, Z. Lin, L. Zhang, and G. Wang, “Growth, thermal and spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal,” *J. Cryst. Growth*, vol. 290, no. 2, pp. 670–673,

May 2006.

- [53] O. V. Voloshyna, I. A. Boiaryntseva, V. N. Baumer, A. I. Ivanov, M. V. Korjik, and O. T. Sidletskiy, “New, dense, and fast scintillators based on rare-earth tantaloniobates,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 764, pp. 227–231, Nov. 2014.
- [54] C. C. Koch and J. D. Whittenberger, “Mechanical milling/alloying of intermetallics,” *Intermetallics*, vol. 4, no. 5, pp. 339–355, Jan. 1996.
- [55] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, Jan. 2001.
- [56] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction, 2nd edition*. 1978.
- [57] L. Bleicher and J. M. Sasaki, “Introdução À Difração De Raios -X Em C Ristais.,” *Apostila - UFC*, pp. 1–20, 2000.
- [58] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*. 2007.
- [59] D. R. Askeland, “The Science and Engineering of Materials,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 212, pp. 186–187, 1996.
- [60] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition*. 1998.
- [61] C. O. Paiva-santos, “Aplicações do Método de Rietveld.” .
- [62] R. young, “The Rietveld method. (IUCr Monograph on Crystallography, No. 5) edited by R. A. Young,” *Int. union Crystallogr.*, vol. 27, no. 3, pp. 440–441, 1993.
- [63] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 2, no. 2, pp. 65–71, Jun. 1969.
- [64] H. M. Rietveld, “Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement,” *Acta Crystallogr.*, vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967.
- [65] S. G. Antonio, “Aplicação da difração de raios X por policristais e do método de Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas no estudo de polimorfos cristalinos de fármacos,” Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, 2010.
- [66] J. H. Reibenspies, *Principles and Applications of Powder Diffraction*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [67] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, 1999.
- [68] R. Putvinskis, “ESTUDO DO COMPOSTO SUPERCONDUTOR Hg , Re-1223 POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X , COM A APLICAÇÃO DO MÉTODO DE RIETVELD . DIFRATOMETRIA DE RAIOS X , COM A APLICAÇÃO DO,”

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2008.

- [69] M. Ladd and R. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Boston, MA: Springer US, 2013.
- [70] B. H. Toby, “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?,” *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 01, pp. 67–70, 2006.
- [71] Larson A C, “General Structure Analysis System (GSAS),” *Los Alamos Lab. Rep.*, vol. 748, pp. 86–748, 1994.
- [72] E. Jansen, W. Schaefer, and G. Will, “R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 27, no. pt 4, pp. 492–496, Aug. 1994.
- [73] R. J. Hill and R. X. Fischer, “Profile agreement indices in Rietveld and pattern-fitting analysis,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 23, no. 6, pp. 462–468, Dec. 1990.
- [74] P. Thompson, D. E. Cox, and J. B. Hastings, “Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al₂O₃,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 20, no. 2, pp. 79–83, Apr. 1987.
- [75] S. Michielon de Souza *et al.*, “Pressure-induced polymorphism in nanostructured SnSe,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 49, no. 1, pp. 213–221, Feb. 2016.
- [76] E. J. Mittemeijer and U. Welzel, “The ‘state of the art’ of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain,” *Zeitschrift fur Krist.*, vol. 223, no. 9, pp. 552–560, 2008.
- [77] Q. H. F. Rebelo *et al.*, “Structural and vibrational investigations on Ge₃₄Sb₆₆ solid solutions produced by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 575, pp. 80–85, Oct. 2013.
- [78] G. V. Vajenine, X. Wang, I. Efthimiopoulos, S. Karmakar, K. Syassen, and M. Hanfland, “Structural phase transitions of sodium nitride at high pressure,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 22, pp. 1–8, 2009.
- [79] P. W. Stephens, “Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 32, no. 2, pp. 281–289, Apr. 1999.
- [80] Q. H. F. Rebelo, S. M. de Souza, D. M. Trichês, A. F. F. de Figueiredo Pereira, and J. C. de Lima, “High pressure x-ray diffraction studies of the nanostructured Ge₃₄Sb₆₆ solid solution produced by mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 722, pp. 131–137, Oct. 2017.
- [81] P. Gabbot, *Principles and Applications of Thermal Analysis*. 2008.
- [82] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning*

- Calorimetry*, vol. 84. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [83] C. Bernal, A. B. Couto, S. T. Breviglieri, and É. T. G. Cavalheiro, “Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 5, pp. 849–855, Sep. 2002.
- [84] S. Gordon, “Differential thermal analysis,” *J. Chem. Educ.*, vol. 40, no. 2, p. A87, Feb. 1963.
- [85] H. E. Kissinger, “Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis,” vol. 57, no. 4, pp. 217–221, 1956.
- [86] R. L. Blaine and H. E. Kissinger, “Thermochimica Acta Homer Kissinger and the Kissinger equation,” *Thermochim. Acta*, vol. 540, pp. 1–6, 2012.
- [87] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, and P. Luksch, “New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 364–369, Jun. 2002.
- [88] D. T. Cromer, “The Crystal Structure of Monoclinic Sm_2O_3 ,” *J. Phys. Chem.*, vol. 61, no. 6, pp. 753–755, Jun. 1957.
- [89] C. F. Macrae *et al.*, “Mercury: Visualization and analysis of crystal structures,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 39, no. 3, pp. 453–457, 2006.
- [90] K. Kato and S. Tamura, “Die Kristallstruktur von $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 31, no. 3, pp. 673–677, Mar. 1975.
- [91] B. M. Gatehouse and A. D. Wadsley, “The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide,” *Acta Crystallogr.*, vol. 17, no. 12, pp. 1545–1554, Dec. 1964.
- [92] F. H. Allen, O. Johnson, G. P. Shields, B. R. Smith, and M. Towler, “CIF applications. XV. enCIFer: A program for viewing, editing and visualizing CIFs,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 37, no. 2, pp. 335–338, 2004.