



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**EFEITO DE ALTAS PRESSÕES NO COMPOSTO
INTERMETÁLICO Bi_3Ni NANOESTRUTURADO
PRODUZIDO POR MECANO-SÍNTESE**

Querem Hapuque Felix Rebelo

Manaus – AM
2019

Querem Hapuque Felix Rebelo

**EFEITO DE ALTAS PRESSÕES NO COMPOSTO
INTERMETÁLICO Bi_3Ni NANOESTRUTURADO
PRODUZIDO POR MECANO-SÍNTESE**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

Manaus – AM
2019

Ficha Catalográfica

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

R291e Rebelo, Querem Hapuque Felix
Efeito de Altas Pressões no Composto Intermetálico Bi3Ni
nanoestruturado produzido por mecano-síntese / Querem Hapuque
Felix Rebelo. 2019
100 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Sergio Michielon de Souza
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do
Amazonas.

1. altas pressões. 2. refinamento Rietveld. 3. função de
distribuição de pares. 4. mecano-síntese. 5. nanoestruturado. I.
Souza, Sergio Michielon de II. Universidade Federal do Amazonas
III. Título

REBELO, Q.H.F. Efeito de Altas Pressões no Composto Intermetálico Bi3Ni Nanoestruturado produzido por Mecano-Síntese. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas para obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovado em: 13 de dezembro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza

Prof. Dr. João Cardoso de Lima

Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula

Prof. Dr. Renato Henriques de Souza

Prof. Dr. Fidel Guerrero Zayas



The image shows five handwritten signatures in blue ink, each written on a horizontal line. The signatures are arranged vertically, corresponding to the names listed to the left. The signatures are stylized and cursive.

Dedico esta tese ao meu filho Arthur Rebelo Marcelino.

Agradecimentos

Agradeço à Deus por ter me dado sabedoria e entendimento.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sergio Michielon, com quem já trabalho há 8 anos, obrigada pelas experiências que adquiri como aluna.

Ao Prof. Dr. João Cardoso de Lima (UFSC) por doar generosamente seu tempo e me ensinar PDF.

A Profa. Dra. Angsula Grosh pelos cálculos *ab initio* realizados pelo seu grupo de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Fabrício Faita (UFRGS) por possibilitar as medições no PPMS e auxílio prestado no decorrer do trabalho.

Ao Prof, Dr. Edson Roberto Leite por me permitir utilizar o Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC/UFSCAR) para a realização das medidas Raman e microscopias eletrônicas. Agradeço também pela oportunidade de realizar um estágio acadêmico no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM) sob sua supervisão.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física da UFAM que participaram direta ou indiretamente da minha formação durante o doutorado.

Aos membros do grupo LabMat, passado e presente, a quem tive a oportunidade de trabalhar.

Agradeço a minhas amigas Dayane Lacerda e Izaura Nogueira, e em especial a Zeane Borges pelas longas conversas e discussões sobre este trabalho e amizade.

A minha mãe por sempre está ao meu lado em todos os momentos, ao meu pai *in memoria*, as minhas irmãs Cassia e Hadassa, ao meu fiel cão Hachi.

Ao meu filho Arthur a quem dedico esta tese.

A Claudio Andrade Marcelino por seu companheirismo incondicional.

Ao CNPEM pelo apoio na realização de experimentos na linha XDS do LNLS.

A CAPES pelo apoio financeiro recebido.

Resumo

Esta tese descreve resultados da investigação da estrutura cristalina Bi_3Ni usando medidas de difração de raios X (DRX) registradas em fonte síncrotron em condições extremas (altas pressões). O composto Bi_3Ni na forma de pó A amostra em pó policristalino foi sintetizado pelo método de mecano-síntese usando um moinho planetário. Em seguida ele foi caracterizado em condições ambientes por difração de raios X na geometria de reflexão, refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia Raman e medidas magnéticas. Após, uma amostra foi compactada em uma célula de bigorna, e dados de DRX *in situ* foram coletados usando radiação monocromática com energia de 20 KeV. Os difratogramas mostram a presença da fase Bi_3Ni até 30 GPa e usando o método de Rietveld. Os difratogramas foram refinados e os valores dos parâmetros de rede em função da pressão foram usados na equação de estado de Birch-Murnaghan (EoS-BM) de 3ª ordem para se obter os valores do módulo volumétrico (B_0) e sua derivada de primeira (B'_0) e os valores dos módulos lineares B_{0a} , B'_{0a} , B'_{0b} , B'_{0c} , B_{0c} e B'_{0c} . Durante o refinamento Rietveld o modelo de Stephens foi usado para construir mapas de microdeformação anisotrópica em função da pressão para analisar a direção de maior deformação. Usando coordenadas atômicas e parâmetros de rede refinados e os obtidos de cálculos ab initio foram construídas estruturas de camadas com raio de 30 Å para estudar funções de distribuições de pares e mapas de Fourier para investigação de densidade de cargas em função da pressão. Também foram construídos ordem química de curto alcance (CSRO)

Palavras-chaves: refinamento Rietveld, módulo volumétrico, função de distribuição de pares.

Abstract

This thesis describes results of the investigation of the Bi₃Ni crystalline structure using X-ray diffraction (XRD) measurements recorded in a synchrotron source under extreme conditions (high pressures). The Bi₃Ni compound in powder form. The polycrystalline powder sample was synthesized by the mechano-synthesis method using a planetary mill. Then it was characterized under ambient conditions by X-ray diffraction in reflection geometry, Rietveld refinement, scanning and transmission electron microscopy, Raman spectroscopy and magnetic measurements. Afterwards, a sample was compacted in an anvil cell, and XRD data in situ were collected using monochromatic radiation with energy of 20 KeV. Diffractograms show the presence of the Bi₃Ni phase up to 30 GPa and using the Rietveld method. The diffractograms were refined and the values of the network parameters as a function of pressure were used in the 3rd order Birch-Murnaghan equation (EoS-BM) to obtain the values of the volumetric module (B₀) and its first derivative (B'₀) and the values of the linear modules B_{0a}, B'_{0a}, B'_{0b}, B'_{0b}, B_{0c} and B'_{0c}. During the Rietveld refinement, the Stephens model was used to build anisotropic microdeformation maps as a function of pressure to analyze the direction of greatest deformation. Using atomic coordinates and refined network parameters and those obtained from ab initio calculations, layer structures with a radius of 30 Å were built to study functions of pair distributions and Fourier maps to investigate charge density as a function of pressure. Short-range chemical order (CSRO) were also built.

Keywords: Rietveld refinement, Volumetric modulus, pair distribution function.

Sumário

Resumo	7
Abstract	8
Sumário.....	9
Lista de Figuras	11
Lista de Figuras	11
Lista de Tabelas	15
CAPÍTULO 1	16
Introdução.....	16
1.1 Objetivos.....	18
1.1.1 Objetivo Geral	18
1.1.2 Objetivos Específicos.....	18
1.2 Organização da Tese	18
CAPÍTULO 2	20
Física de Altas Pressões	20
2.1 Geração de Altas Pressões	20
2.2 Efeito das altas pressões em materiais	24
2.3 Sistema Bi-Ni.....	27
CAPÍTULO 3	32
Fundamentos Experimentais e Metodologia.....	32
3.1 Fundamentos Experimentais.....	32
3.1.1 Mecano-Síntese.....	32
3.1.2 Difração de Raios X.....	34
3.1.4 Método de Rietveld.....	38
3.1.7 Equação de Estado (EoS)	41
3.1.9 Propriedades Magnéticas dos Materiais.....	46
3.1.10 Função de Distribuição de Pares	52
3.2 Metodologia	57
3.2.1 Produção da amostra	57
3.2.2 Microscopia Eletrônica	57

3.2.3 Medidas Magnéticas	58
3.2.4 Medidas de Espectroscopia Raman	59
3.2.5 Medidas de DRX	59
3.2.6 Montagem da DAC	59
3.2.7 Calibração da Pressão no interior da DAC.....	61
3.2.8 DRX <i>in situ</i>	62
3.2.9 Refinamento Rietveld.....	63
3.2.10 Curva EoS.....	63
3.2.13 Obtenção de PDF em função da pressão a partir dos padrões DRX refinados	64
3.2.13 Construção dos Mapas de Fourier	64
CAPÍTULO 4	65
Resultados e Discussões	65
4.1 Análise de DRX em condições ambiente	65
4.2 Análise de Microscopias	69
4.3 Análise de Espectroscopia Raman	73
4.4 Análise de medidas magnéticas.....	75
4.5 Análise de DRX <i>in situ</i> sob altas pressões.....	77
4.6 Análise da dependência dos parâmetros de rede e volume da pressão via EoS..	81
4.6 Análise das PDF usando Função de Distribuição de Pares	87
CAPÍTULO 5	97
Conclusões.....	97
Referências	99
Anexo A: Lista de softwares e equipamentos	109
Anexo B: Lista de Publicações	110

Lista de Figuras

Figura 1. 1 – (a) Esquema da evolução da densidade eletrônica de estados (e-DOS) com a nanoestruturação. Da direita pra esquerda temos o sólido 3D e a sua redução em dimensões cartesianas para dimensão 2D, depois para 1-D e para o sólido 0-D. (b) ilustração bidimensional de um sólido nanoestruturado Fonte: [7]..... 17

Figura 2. 1 – Imagem de microscopia do estado gasoso do hidrogênio molecular (a) transparente a 200 GPa, (b) convertido em hidrogênio molecular preto em 419 GPa e (c) finalmente convertido em hidrogênio metálico refletivo em 495 GPa. Fonte: [14]..... 21

Figura 2. 2 – Projeto de bigorna de diamante (a) com corte padrão. (b) corte Boehler–Almax e (c) identificação da mesa e da face culet da bigorna de diamante. Fonte: [21] adaptado..... 22

Figura 2. 3 - Ilustração do conjunto de componentes anotados para o interior de uma DAC. Fonte: Adaptado [22]..... 23

Figura 2. 4 – Evolução da esfera de coordenação em torno do Bi1 para as pressão 0,3 GPa, 6 GPa e simetria P63mc. Fonte: [30]..... 25

Figura 2. 5 - (a) estrutura de Cu-Bi formadas por átomos de Bi e (b) estrutura $\text{Cu}_{11}\text{Bi}_7$ formadas por átomos de Bi. Fonte:[36]. 26

Figura 2. 6 – (a) DRX in situ em tempo real mostrando a conversão completa da fase α -NiBi em β -NiBi enquanto a DAC aquece a 700 °C a uma pressão de 37.9 GPa ($\lambda = 0,40663$ Å). (b) Comparação das estruturas cristalinas α -NiBi e β -NiBi, mostrando a conectividade entre os átomos de Ni (em verde) e bismuto (roxo)..... 27

Figura 2. 7 - Diagrama de fase Bi-Ni. Fonte: [46]..... 28

Figura 2. 8 – Célula primitiva do Bi_3Ni demonstrando os 7 átomos de Bi ligados no Ni (NiBi_7). (b) projeção da rede do Bi_3Ni no eixo c visualizando os átomos de Ni em zigue-zague.(c) Ilustração da fita de prisma Bi_3Ni . Fonte: imagem adaptada [53]..... 29

Figura 2. 9 - Estrutura de bandas para o Bi_3Ni . Fonte: [58]..... 30

Figura 3. 1 - Ilustração esquemática do processo de síntese de materiais através da moagem mecânica. Fonte: [66] adaptado. 33

Figura 3. 2 - Interferência construtiva dos planos (hkl) equidistantes espaçados por uma distância $dhkl$. Fonte: [70]..... 34

Figura 3. 3 – Representação da condição de Bragg para a relação de Scherrer. Fonte: [70]..... 35

Figura 3. 4 – Esquema ilustrativo da geometria utilizada no método ADXRD usando célula DAC. Fonte: Adaptado [71]..... 37

Figura 3. 5 - Domínios magnéticos desalinhados e ao lado direito temos o domínio magnético ordenado com a aplicação do campo magnético B_0 .	48
Figura 3. 6 - Representação das linhas de campo a uma temperatura maior e menor que a temperatura crítica. Fonte: Adaptado [84]	48
Figura 3. 7 – (a) Diagrama de fases (H-T) para um supercondutor tipo II. (b) vórtices aprisionados sob ação de linhas de força do campo magnético e (b) correntes de blindagens.	49
Figura 3. 8 - Esquema que ilustra a relação da coercividade do campo magnético em relação ao tamanho do diâmetro da partícula.	50
Figura 3. 9 - Ciclo de histerese magnética. Fonte: [79]	52
Figura 3. 10 - (a) Fatores de espalhamento atômico para os átomos de Bi (linha preta) e Ni (linha vermelha) e espalhamento Compton para a estrutura Bi_3Ni (linha verde) e (b) Representação gráfica das funções de intensidade média quadrática, quadrática média e difusão de Laue.	54
Figura 3. 11 - (a) funções peso para os pares atômicos Bi-Bi, Bi-Ni e Ni-Ni. e (b) difratograma em escala de unidade de elétrons.	55
Figura 3. 12 - (a) visão geral do PPMS no laboratório, (b) inserção do flange no experimento.	58
Figura 3. 13 - (a) porta amostra usado no PPMS, (b) porta amostra em suporte para fixação da amplitude do campo oscilante na extremidade do flange.	58
Figura 3. 14 - Primeiras etapas do fechamento da célula DAC. (a) célula DAC com gaxeta de aço; (b) furo na gaxeta em sistema arco voltaico; (c) sistema automatizado para posicionamento do rubi na célula DAC e (d) posicionamento da gaxeta na célula DAC.	60
Figura 3. 15 - (a) Equipamento Tripp-lite; (b) sistema de injeção de gás Ne na célula DAC.	61
Figura 3. 16 - (a) Evolução do dubleto de fluorescência do rubi (R_1 e R_2 , da esquerda para direita) com a pressão. (b) Posição da linha de fluorescência R_1 do rubi em função da pressão.	62

Figura 4. 1 - (a) Padrões de DRX para o composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para os tempos de moagem 1, 4, 7, 10, 13, 16 e 19 h. (b) fração das fases Bi e Ni em função do tempo de moagem de até 19h. (c) tamanhos médios de cristalitos em função do tempo de moagem e (d) background obtido do refinamento de Rietveld para tempos de moagem de 10, 13, 16 e 19h.	66
Figura 4. 2 - (a) Padrão de DRX do $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estudado com polinômio de chebyshev de 20 termos: o pico do Bi (impureza) é marcada (b) Padrão de DRX normalizado em unidades de elétrons para amostra com tempo de moagem 19h (linha preta), média fator de dispersão quadrado (linha rosa) e padrão normalizado com fator de dispersão subtraído (linha azul) (c) padrão de DRX do $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estudado em unidades de elétrons e fundo obtido de ajuste background usando polinômio Chebyshev de 16 termos e (d) comparação do linha de base obtida a partir do refinamento de Rietveld com a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e ajuste de CIF com FWHM ampliado de 2, 4 e 6° .	67

Figura 4. 3 - (a) Índice de concordância wRp em relação a quantidade de termos usados no polinômio Chebyshev e (b) percentual de cristalinidade em função do número de termos do polinômio Chebyshev.....	69
Figura 4. 4 - Imagem SEM do composto Bi ₃ Ni/α-Bi ₂ O ₃ e no lado direito o mapeamento químico por EDX da superfície da partícula.	70
Figura 4. 5 - (a) TEM da amostra Bi ₃ Ni/α-Bi ₂ O ₃ (b) HRTEM da partícula em escala de 10 nm.....	70
Figura 4. 6 - (a) Difração de Elétrons HRTEM da amostra Bi ₃ Ni/α-Bi ₂ O ₃ . (b) ângulos entre os spots para fase Bi ₃ Ni. (c) Índices de Miller e eixo de zona para a estrutura Bi ₃ Ni. (d) Difração de elétrons gerada a partir de informações cristalográficas (ICSD: 180771) para a fase Bi ₃ Ni.....	72
Figura 4. 7 - (a) Imagem TEM do composto Bi ₃ Ni/α-Bi ₂ O ₃ (b) imagem inserção que mostra uma região aumentada (c) Transformada de Fourier de região aumentada. (d) imagem HRTEM e (e) SAED em clusters com índices de Miller indexados para fase α-Bi ₂ O ₃	73
Figura 4. 8 - Espectroscopia Raman do composto Bi ₃ Ni/α-Bi ₂ O ₃ com a deconvolução de lorentziana identificando as bandas existentes (linha verde) e a lorentziana total (linha vermelha) e (b) A inserção mostra os números de onda menores da região.....	74
Figura 4. 9 - (a) Magnetização isotérmica CC M (T) em situações de ZFC e FC a 100 Oe para Bi ₃ Ni /α-Bi ₂ O ₃ (b) suscetibilidade e derivado magnético CA. (c) susceptibilidade magnética CA real (χ') e (d) imaginária (χ'') ambas as situações têm amplitude de 40 Hz e 5 Oe. (e) Magnetização isotérmica (M (H)) a 300 K com campo de 100 Oe para Bi ₃ Ni /α-Bi ₂ O ₃ , a inserção mostra a região de histerese dentro de 1500 Oe nos quatro quadrantes e (f) magnetização isotérmica (M (H)) para as temperaturas de 2, 3, 4, 5, 10, 25, 50, 100 e 300 K com campo de 100 Oe para Bi ₃ Ni/α-Bi ₂ O ₃	76
Figura 4. 10 - (a) Padrões XRD <i>in situ</i> em função de pressão de até 30 GPa. Os picos de difração marcados com “G” são referentes a gasket de Re e o asterístico (*) Ne cristalino. (b) background (polinômio Chebyshev) em função da pressão até 30 GPa extraído do refinamento Rietveld. (c) Padrão de DRX medido em 3,7 GPa e ajuste Rietveld (d) padrão de DRX medido em 30 GPa e ajuste de Rietveld. As marcas em barra acima da linha residual indicam as posições de pico do CIF.	78
Figura 4. 11 - (a) Dependência de pressão da razão a/c, b/c e b/a de Bi ₃ Ni. (b) Padrão experimental (círculos abertos) e simulado (linha sólida) de ADXRD para Bi ₃ Ni na pressão 16 GPa. Intensidade residual (linha verde) e padrão de DRX para Bi ₃ Ni, Re (gasket) e Ne.	80
Figura 4. 12 - (a) FWHM versus 2θ para as pressão no regime hidrostático. (b) tamanho médio de cristalito para a fase Bi ₃ Ni em função da pressão. (c) mapa do percentual de microdeformação eixo z versus eixo x evidenciando os percentuais máximos de deformação. (d) mapa do percentual de microdeformação eixo X versus eixo Y evidenciando os percentuais máximos de deformação.....	80
Figura 4. 13 - (a) A evolução do volume de célula unitária com a pressão obtido a partir do refinamento de Rietveld (experimental) e cálculos DFT representados pelos símbolos circulares e símbolos de estrela azul, as linhas representam o ajuste da BM EoS. (b) Evolução do volume de célula unitária de Bi ₃ Ni em função da pressão obtidos do refinamento de Rietveld (experimental) representado pelos símbolos circulares. A linha	

verde sólida representa a BM EoS para a fase Pnma. (c) A comparação entre a evolução do volume de célula unitária em função da pressão obtido por meio de cálculos DFT, representados pelos símbolos e linhas das estrelas azuis, e para volumes obtidos do refinamento de Rietveld, representados por símbolos circulares pretos. Parâmetros de Rede (d), (e) e (f) normalizados a partir de cálculos DFT e dados experimentais até 30 GPa.....	82
Figura 4. 14 - (a) e (c) Parâmetros da rede normalizados em função da pressão para os dados experimentais e cálculos DFT, enquanto o limite hidrostático de 15 GPa (b) e (d) Parâmetros da rede normalizados em função da pressão para os dados experimentais e cálculos DFT até 30 GPa.....	83
Figura 4. 15 - Dependência de pressão das funções de distribuição de pares parciais $G_{Bi-Bi}(R)$ e $G_{Bi-Ni}(R)$ (a) e (b) obtidas pelo cálculo da DFT e (c) e (d) dados experimentais..	87
Figura 4. 16 - Dependência de pressão das funções de distribuição parcial de pares $G_{Ni-Ni}(R)$ e $G_{Total}(R)$ (a) e (b) obtidas pelo cálculo da DFT e (c) e (d) dados experimentais.	88
Figura 4. 17 - Distância da primeira esfera de coordenação em função da pressão para os pares Bi-Bi, Bi-Ni e Bi-Ni considerando (a) cálculos de DFT. (b) dados experimentais. (c), (d) e (e) apresentam a direção hkl dos pares atômicos na estrutura Bi_3Ni .	89
Figura 4. 18 – Função de distribuição radial para a estrutura Bi_3Ni em função da pressões.	91
Figura 4. 19 – Mapas de densidade de elétrons para estrutura Bi_3Ni na direção (101) nas pressões (a) 0 GPa, (b) 3.7 GPa e (c) 30 GPa.	92
Figura 4. 20 – PDF total do Bi_3Ni para as pressões 3.7, 7.9, 11 e 14 GPa.....	93
Figura 4. 21 – Célula unitária do Bi_3Ni (a) vista do plano (210) cortando dois átomos de Bi ($Bi_3-Bi_2 \sim 3.40 \text{ \AA}$) e (b) vista do plano (203) cortando dois átomos de Bi ($Bi_3-Bi_2 \sim 6.6 \text{ \AA}$).	94
Figura 4. 22 - Densidade de cargas para as pressões de 3.7, 7.9, 11 e 14 GPa, (a) na direção (210) e (b) na direção (203).	94
Figura 4. 23 – Projeção do plano (101) na estrutura cristalina do Bi_3Ni (a) em 3,7 GPa e (b) em 30 GPa.	95
Figura 4. 24 – Mapas de fourier mostrando a destruição de densidade eletrônica para átomos da estrutura de Bi_3Ni na direção (101) (a) na pressão de 3,7 GPa e (b) na pressão de 30 GPa.....	95

Lista de Tabelas

Tabela 2. 1 – Meios transmissores de pressão e limite de hidrostaticidade.	23
Tabela 4. 1 – Parâmetros de rede, volume e wRp do Bi_3Ni em função do tempo de moagem obtidos pelo método de Rietveld.....	66
Tabela 4. 2 – (a) condições gerais de reflexão para estrutura $Pnma$ ($n^\circ 62$) e (b) índices de miller identificados para o Bi_3Ni a partir do diffractGUI	72
Tabela 4. 3 – Parâmetros de rede, volume, fatores de confiabilidade wRp e χ^2 obtidos dos refinamentos Rietveld para a fase Bi_3Ni	79
Tabela 4. 4 - Valores obtidos dos ajustes a equação de estado de Birch-Murnaghan de terceira ordem para o Módulo de Bulk e módulos lineares (a,b e c).....	84
Tabela 4. 5 - Coordenadas x, y e z do Bi e Ni ocupados nas fases Bi_3Ni	86
Tabela 4. 6 – Número de coordenação calculado pela integração do primeiro pico da função $g(R)$ em função da pressão.	91

Introdução

A busca incessante por materiais cada vez mais versáteis faz o setor tecno-econômico [1] e de pesquisas apresentarem grande expansão na área de nanopartículas e materiais nanoestruturados (MNs), pois os mesmos apresentam características físico-químicas ajustáveis, como ponto de fusão, condutividade elétrica, condutividade térmica, atividade catalítica, absorção e dispersão da luz [2]. As aplicações vão desde materiais com maiores resistência, implantes antimicrobianos, materiais com maiores resistência de estrutura, produtos farmacêuticos mais absorvíveis, nanolubrificantes, novos materiais com maiores capacidades para armazenamento de energia e/ou de dados, etc [3].

Um exemplo de evolução da tecnologia são as baterias íon-lítio que inundaram o mercado dos dispositivos de armazenamento de energia, porém pelo fato de que não existem muitas reservas de Li espalhados na Terra, surgiram então os dispositivos a base de íon de Mg (MiB) [4], porém o eletrólito para essas baterias não é muito amigável com o meio ambiente. Com isso, houve uma mudança do metal Mg para eletrodos feitos com Bi, Sn, Sb ou ligados ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$) e/ou com metais de transição do tipo Bi_3Ni , pois uma vez que eletrodos contendo formulações a base de Bi exibem alto desempenho eletroquímico, resistência a altas correntes e eletrólito mais acessível [5].

Os MNs são descritos como materiais cristalinos com diâmetro na faixa de 1 – 100 nm, apesar de internacionalmente ainda não está estabelecido a faixa de tamanho dos nanomateriais [2]. Porém, a British Standards Institution¹ *apud* Jeevanandam *et al.* [2] propôs definições para alguns termos usados na nanotecnologia, onde o termo nanociência que fica estabelecido como sendo a ciência que estuda materiais em nanoescala (1 a 100 nm) e com

¹ O grupo BSI conhecido como British Standards Institution, é o órgão de padrões nacionais do Reino Unido que produz padrões técnicos para uma ampla gama de produtos e serviços relacionados a padrões e certificação para empresas.

propriedades dependentes do tamanho e estrutura quando comparadas com o materiais com dimensões maiores que 100 nm.

A existência de uma escala de comprimento é a marca dos nanomateriais, por exemplo, diâmetro de partículas, tamanho de grão, espessura da camada, diâmetro ou comprimentos de tubos. A Figura 1.1 (a) ilustra a estrutura dos MNs formada por uma componente cristalina circundada por interfacial, formada por uma certa quantidade de defeitos [6]. Observa-se que os cristalitos representados por hexágonos pretos com diferentes orientações cristalográficas representam a componente cristalina, enquanto os círculos brancos representam a componente interfacial onde podemos notar uma redução na densidade atômica, nesta região prevalecem os defeitos. As duas componentes coexistência na estrutura.

A obtenção desses MNs exige uma ampla faixa de rotas de sínteses que incluem processo sol-gel, deposição de vapor químico, membranas, hidrotermal, descargas de chamas ou arcos, etc. As propriedades dos MNs são governadas por comprimentos críticos, como caminho livre médio, comprimento de dispersão ou coerência, confinamentos que traduzem uma reorganização da densidade eletrônica dos estados [7] levando aos chamados efeitos quânticos, que determinam a maioria das propriedades características dos nanomateriais conforme ilustra a Figura 1.1 (b). Com isso as propriedades das nanoestruturas vão sendo aproveitadas de forma exclusivamente funcional.

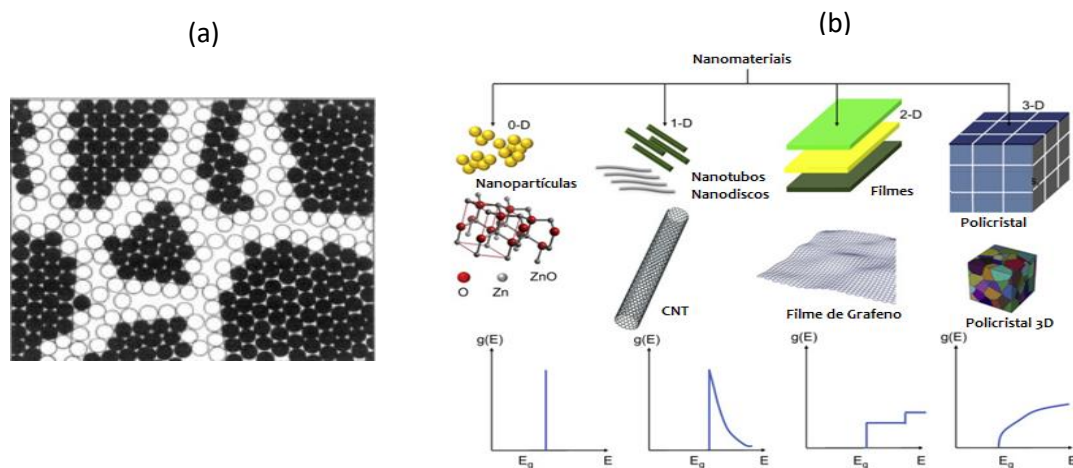


Figura 1. 1 – (a) Ilustração bidimensional de um sólido nanoestruturado. (b) Esquema da evolução da densidade eletrônica de estados (e-DOS) com a nanoestruturação. Da direita pra esquerda temos o sólido 3D e a sua redução em dimensões cartesianas para dimensão 2D, depois para 1-D e para o sólido 0-D. Fonte: [6]

Paralelamente ao crescimento da nanociência as investigações de materiais em condições extremas (altas temperaturas e/ou pressões) também é usada para melhorar propriedades dos materiais ou fornece métodos alternativos de nanoestruturação. Os materiais podem mudar drasticamente sob altas pressões apresentando propriedades e fenômenos bastante interessantes de serem estudados tais como supercondutividade [8], melhoramento de performance de propriedades termoelétricas [9], condutividade [10] etc.

A pesquisa realizada nesta tese de doutorado visa a compreensão detalhada de propriedades física para o composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanoestruturado em condições ambiente explorando a síntese da fase, caracterização estrutural, óptica, morfologia e magnéticas. Em regime de altas pressões visamos explorar as propriedades estruturais da fase Bi_3Ni .

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Em temperatura ambiente investigar o efeito de altas pressões no composto intermetálico Bi_3Ni nanoestruturado produzido por mecano-síntese.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a estrutura do composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ através de medidas de DRX seguido do refinamento Rietveld;
- Investigar a morfologia do composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ através de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão;
- Compreender as propriedades magnéticas do composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ através de medidas de ZF/ZFC, magnetização por campo e susceptibilidade magnética;
- Identificar os modos ativos no espectro Raman do composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$;
- Estudar o comportamento estrutural da fase Bi_3Ni em função da pressão e determinar o módulo de compressibilidade volumétrico e o módulo de compressibilidade linear ao longo dos eixos cristalográficos a,b e c usando a EoS-BM para a fase Bi_3Ni ;
- Compreender o comportamento da estrutura Bi_3Ni na região de curto alcance usando a análise de função de distribuição de pares (em inglês *Pair Distribution Function* - PDF);
- Investigar a distribuição de densidade de cargas para a fase Bi_3Ni através de mapas de Fourier.

1.2 Organização da Tese

Após esta Introdução, no Capítulo 2 serão discutidos alguns aspectos da física de altas pressões e suas aplicações em materiais, em particular, descreveremos sobre o sistema Bi-Ni.

O Capítulo 3, descreve os fundamentos teóricos da experimentação utilizados no desenvolvimento desta Tese, assim como também a metodologia.

Os resultados obtidos da caracterização do Bi_3Ni em condição de temperatura e pressão ambiente e sob altas pressões serão discutidas no Capítulo 4.

No Capítulo 5 as conclusões obtidas no decorrer deste trabalho serão revisadas. Também serão apresentadas algumas propostas para a continuação deste estudo.

A Tese encerra com a lista de referências utilizadas.

Física de Altas Pressões

2.1 Geração de Altas Pressões

A Pressão é um importante parâmetro termodinâmico para o estudo dos materiais, pois a alteração das distâncias interatômicas podem provocar modificações na suas propriedades físicas [11]. Isto possibilita usarmos as teorias da física da matéria condensada para a compreensão de processos de transição de fase por exemplo.

Os experimentos de altas pressões², por si são muito atrativos e interessantes pois as propriedades exibidas pelos materiais são completamente diferentes daquelas observadas à pressão ambiente. Temos a compressão sofrida pelos materiais provocam variações energéticas nas ligações químicas, levando a uma compactação desse material, ou seja, um maior empacotamento, que pode provocar mudanças no número de coordenação, modificando sua estrutura e levando este material a possíveis transições de fases. As alterações da energia livre dos materiais em condições de altas pressões provocam desequilíbrio entre fases existente, onde tais alterações muitas das vezes podem ser superiores àquelas obtidas com variações de temperatura [12].

No ano de 1946, Percy Williams Bridgman [13] ganhou prêmio Nobel de Física ao inventar um aparato experimental que atingia pressões de 50 GPa, permitindo estudar propriedades como: compressibilidade, condutividade elétrica e condutividade térmica, resistência à tração e viscosidade. Assim inicia-se um a pesquisa de materiais em condições de altas pressões.

O físico russo Vitaly Ginzburg, ganhador do prêmio Nobel em Física no ano de 2003 em seu discurso listou os principais problemas da Física para o século XXI, e essa lista foi encabeçada por supercondutividade à temperatura ambiente, hidrogênio metálico e energia nuclear controlada [14].

² Por altas pressões, subentende-se pressões acima de 10 kbar, ou sejam cerca de 10000 atmosferas. A unidade de pressão no Sistema Internacional (SI) é o Pascal, que corresponde a pressão gerada por uma força de 1 Newton aplicada sobre uma superfície de 1 m². Em altas pressões utilizamos a unidade de 1GPa (Gigapascal) = 10⁹ Pa = 10 kbar (kilobar) = 9869 atm (atmosferas).

O hidrogênio metálico, é popularmente chamado de Santo Graal da Física de altas pressões. Wigner e Huntington previram em 1935 que o hidrogênio molecular se tornaria um metal a uma pressão de 25 GPa [15]. Com o desenvolvimento de métodos quânticos modernos como Monte-Carlo e a teoria funcional da densidade (DFT) a previsão de pressões para produzir o hidrogênio metálico estaria na faixa de 400 a 500 GPa, uma vez que pressão no interior do planeta Terra é 360 GPa aproximadamente. Portanto um dos maiores desafio para a observação dessa transição de fase para o hidrogênio seria os diamantes das células de bigornas [16].

Oitenta anos depois, Dias e Silvera [14] finalmente produziram hidrogênio metálico a baixa temperatura conforme mostra Figura 2.1. A metalização ocorreu entre 465 e quase 500 GPa a 5,5 K usando dois diamantes em uma célula de bigorna e medições de espectroscopia [14]. A observação conclui uma busca inesperadamente longa para encontrar o hidrogênio metálico que Wigner e Huntington previram em 1935.

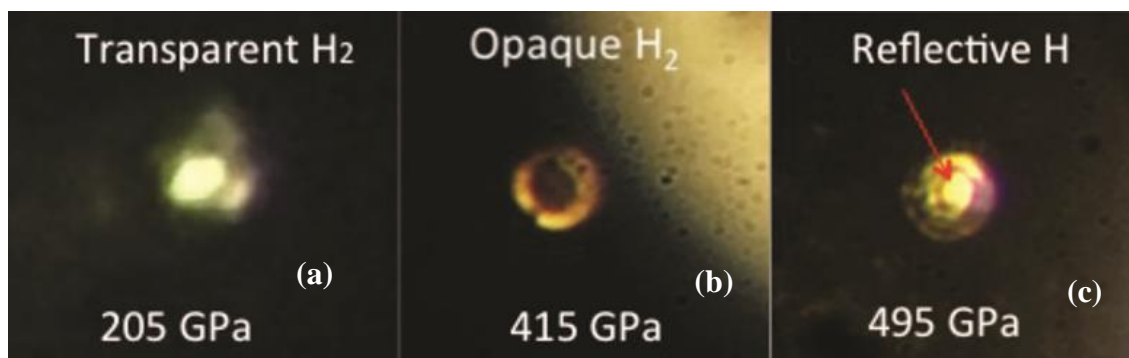


Figura 2. 1 – Imagem de microscopia do estado gasoso do hidrogênio molecular (a) transparente a 200 GPa, (b) convertido em hidrogênio molecular preto em 419 GPa e (c) finalmente convertido em hidrogênio metálico refletivo em 495 GPa. Fonte: [14]

Recentemente cientistas franceses publicaram um relatório descrevendo a observação do hidrogênio metálico a uma pressão de 425 GPa utilizando um aparato experimental um pouco diferente dos cientista de Harvard [17].

A técnica de altas pressões é bastante utilizada no estado sólido como rota de síntese para produção de novos materiais com alta dureza e de grande interesse tecnológico. Como exemplo podemos citar o nitreto de boro cúbico (cBN) para o qual os físicos teóricos Liu e Cohen [18] previram uma dureza superior a do diamante. Porém a propriedade de extensão dos sólidos de resistir a deformações elásticas e plásticas estão relacionados com defeitos em materiais, onde, por exemplo a dureza pode ser limitada por fatores como defeitos [18] .

Atualmente em experimentos de altas pressões usa-se as chamadas células de bigorna de diamante (Diamond Anvil Cell - DAC). Desde o final da década de 50 as DACs vêm se desenvolvendo e ficando cada vez mais versáteis [19]. Tipicamente nas DACs usa-se bigornas de diamantes de ½ a 1 quilate (ct), com cortes brilhante que podem ser: corte padrão (druckler) ou corte Bohler–Almax conforme ilustra a Figura 2.2 (a) e (b) respectivamente. As bigornas m corte Bohler–Almax são baseadas em um design introduzido em 2004 que otimiza a chamada seção da coroa [20], enquanto a bigorna com corte padrão possui cintura grossa e mesa grande para suportar pressões maiores. A amostra fica posicionada entre as faces planas de dois diamantes (face culet) e a força é aplicada na mesa do diamante gerando uma grande pressão na face culet. A Figura 2.2 (c) ilustra a mesa e a face culet de uma bigorna de diamante.

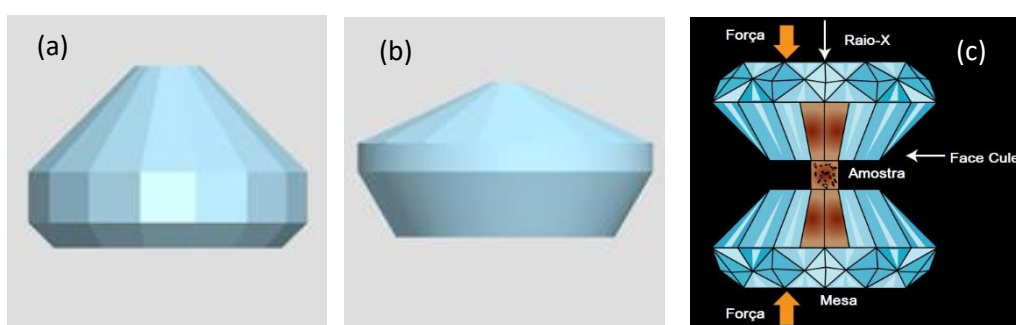


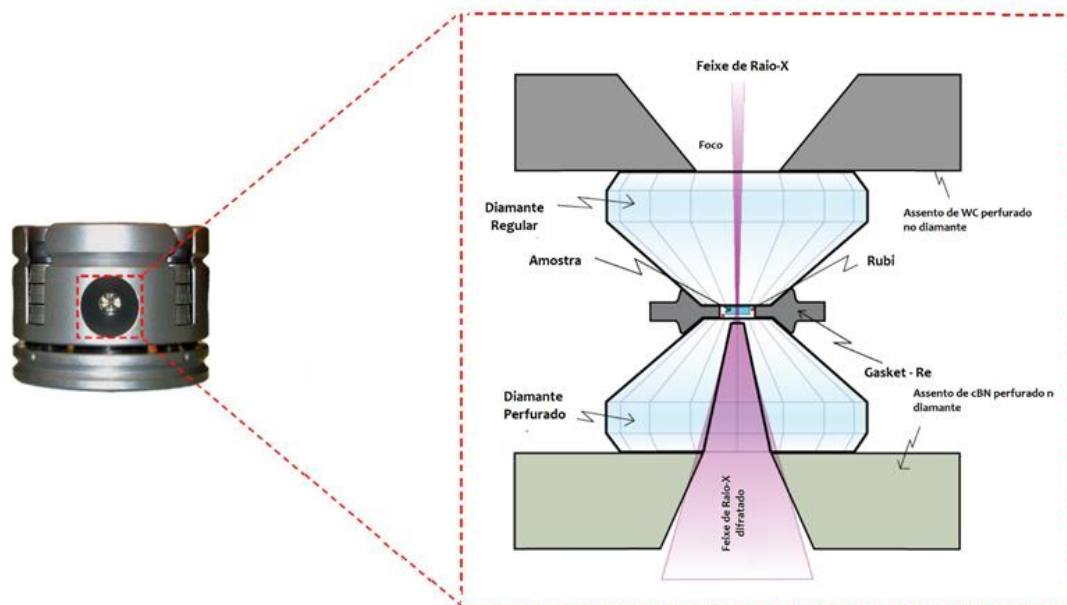
Figura 2. 2 – Projeto de bigorna de diamante (a) com corte padrão. (b) corte Bohler–Almax e (c) identificação da mesa e da face culet da bigorna de diamante. Fonte: [21] adaptado.

Os componentes básicos do interior de uma DAC são: bigornas de diamante, gasket, assentos perfurados nos diamantes, rubi, amostra e o feixe de radiação [22] conforme ilustra a Figura 2.3.

As bigornas de diamantes são adotadas por suportarem condições extremas como pressões de megabares, temperaturas de 7000 K ou 0,03 K, e ao mesmo tempo, serve como janela para medições de energia de raios-X acima de 5 keV, radiações UV-Vis-IR abaixo de 5eV, ultrassom, feixe de nêutrons e sondas eletromagnéticas, ou seja, diversas formas de caracterizações *in situ* para o estudo de propriedade de materiais em condições extremas de temperatura controlada [19].

Os diamantes usados na DAC são inertes e possibilitam a investigação de muitos materiais em condições extremas. Uma vez comprimida, a amostra torna-se um filme circular com aproximadamente 30 µm de espessura e o centro dessa amostra estará sob a ação da pressão. O tamanho da amostra dentro da DAC precisa ser pequeno (partículas com diâmetro

menor que 5 μm), a ponto da mesma ser manipulada com à ponta de uma agulha ou uma fibra fina, de forma que carregar uma DAC não é uma tarefa tão simples. O alinhamento dos diamantes deve ser feito com bastante cuidado, com as duas bigornas alinhadas com precisão e



paralelas uma à outra, caso contrário, as trincas podem se desenvolver, levando a falha experimental [23].

Figura 2. 3 - Ilustração do conjunto de componentes anotados para o interior de uma DAC. Fonte: [22] Adaptado.

Em experimentos de altas pressões usando a DAC é muito importante garantir as condições de hidrostaticidade durante a realização do experimento, logo a escolha do meio transmissor é de fundamental importância. Normalmente são usados gases como: Ne, He, Ar ou N_2 . Mas podemos utilizar também meios líquidos como etanol, metanol e silicone, entretanto, muitos meios líquidos cristalizam à medida que a pressão aumenta. A Tabela 2.1 abaixo apresenta alguns dos principais meios transmissores e seus respectivos limites de hidrostaticidade [24].

Tabela 2. 1 – Meios transmissores de pressão e limite de hidrostaticidade.

Meio Transmissor	Limite de Hidrostaticidade (GPa)
Óleo de Silicone	0,9
Metanol-Etanol 4:1	9,8
Argônio	1,9
Neônio	15
Hélio	40

2.2 Efeito das altas pressões em materiais

Os materiais são de constante interesse para físicos, químicos e cientistas de materiais. Mas especificamente vamos falar dos compostos intermetálicos que têm uma fórmula química específica curta, boa estabilidade das fases [25], possui ligação metálica relativamente fraca, ou ligação parcialmente iônica ou covalente, o que lhes dá uma rede cristalina ordenada [26]. Na maioria dos casos, os compostos intermetálicos solidificam em temperatura e composição fixa, possui cristal diferente das dos indivíduos que o compõe, geralmente apresentam alta fragilidade, baixa tenacidade, alta dureza, boa resistência ao desgaste e boa resistência à corrosão. No entanto, a fragilidade dos compostos intermetálicos à temperatura ambiente limitou seu uso estrutural em uma ampla variedade de aplicações.

Modificações em difratogramas foram observados para compostos intermetálicos em experimentos de altas pressões ou em síntese de fases estáveis e metaestáveis sob altas pressões de fases [27]. De acordo com Demchyna *et al.* [25] o efeito de altas pressões em compostos intermetálicos são: alterações contínuas da estrutura cristalina, alterações eletrônicas, transições de fase estrutural que estão normalmente associadas a um aumento descontínuo de densidade. Essas transições são frequentemente (mas não necessariamente) associadas a um aumento do número de coordenação, estabilização de compostos que adotam composições termodinamicamente instáveis à temperatura e pressão ambiente, formação de fases por compressão de misturas que exibem uma lacuna de imiscibilidade à pressão ambiente e sínteses de alta pressão e alta temperatura e experimentos de crescimento de cristais de compostos constituídos dos elementos que diferem amplamente em sua pressão de vapor na temperatura de síntese.

No final dos anos 60, as fases binárias intermetálicas à base de Bismuto (Bi) tornaram-se bastante atraentes por mostrarem fenômenos quânticos de supercondutividade, uma vez que o Bi é rico em elétrons [28]. No entanto, elas não foram investigadas exhaustivamente exibindo um certo grau de carência de trabalhos contendo informações sobre o comportamento supercondutor dessas fases intermetálicas binárias na escala nanométrica.

O óxido de Bismuto (Bi_2O_3), possui diversas aplicações por ser um material diamagnético, sendo este bastante usado como reagente na preparação de supercondutores de alta temperatura (HTSC) [29]. O óxido possui cinco fases polimórficas, a saber: $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ monoclinico, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tetragonal, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ cúbico de corpo centrado, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ortorrômbico e $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$ triclinico. Explorando a estrutura desse material em condições de altas pressões, Locherer *et al.* [30] mostrou duas fases metaestáveis chamadas de HP- Bi_2O_3 e R- Bi_2O_3 , onde a transição é

causada devido a torção do poliedro Bi-O devido ao aparecimento de um plano espelho acompanhado de uma contração do eixo c e reorientando os átomos de Bi. A Figura 2.4 mostra a torção na estrutura local provocada pelo poliedro Bi2 em torno do eixo triplo devido ao giro do poliedro Bi1. Da esquerda pra direita, temos as estruturas locais calculadas para 0,3, 6 GPa e a última para a simetria P63mc estável em 6 GPa. A transição de fase observada por Locherer *et al.* [30] representa uma descontinuidade provocada termicamente em uma evolução da estrutura cristalina.

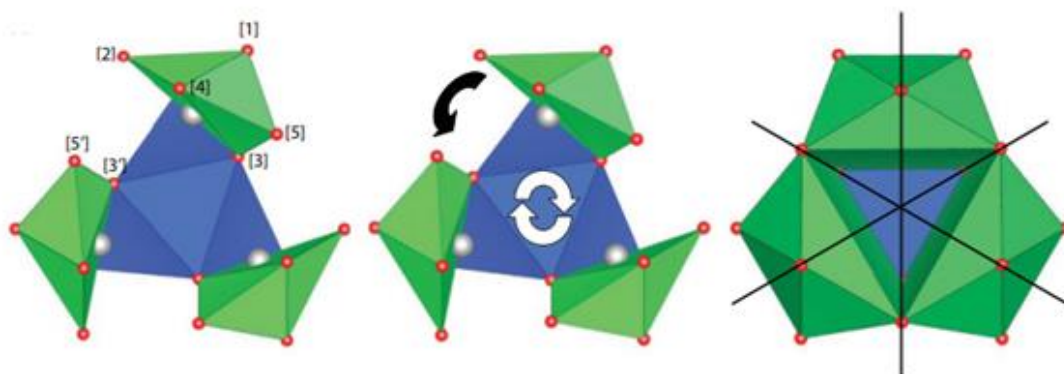


Figura 2. 4 – Evolução da esfera de coordenação em torno do Bi1 para as pressão 0,3 GPa, 6 GPa e simetria P63mc. Fonte: [30].

Outros materiais interessantes a base de Bi são os chamados multiferróicos magnetoelétricos, os quais exibem ordem magnética e ferroeletricidade na mesma fase, e vem sendo estudados visando aplicações em meios magnéticos e/ou ferroelétricos para dispositivos de armazenamento de energia [31]. O BiFeO_3 é um modelo multiferróico que apresenta estrutura perovskita BFO [32] com ordem ferromagnética bem acima da temperatura ambiente, i.e, com temperatura de Néel antiferromagnética em torno de 380 °C e temperatura ferroelétrica de Curie de 830 °C. Estudos com BFO em altas pressões revelam que a estrutura apresenta instabilidades significativas em 3 GPa onde ocorre a primeira transição de fase da perovskita monoclinica distorcida. Com o aumento da pressão em torno de 10 GPa observa-se a nucleação de uma estrutura Pnma, evidenciando uma competição entre a inclinação dos oxigênios octaédricos e característica polar devido os elétrons do Bi solitário da fase monoclinica [33]. Muitos progressos foram alcançados na compressão de materiais multiferróicos nos últimos anos através de investigações do efeito da pressão, temperatura, campos magnéticos e mudanças na composição.

O Bi não é muito adequado para sínteses em condições de altas pressões pois é altamente não reativo para formação de intermetálicos ou compostos com metais de transição. Sob pressão, ele exibe uma ampla faixa de energia com uma infinidade de polimorfos, exibindo estruturas com diferentes ligações, ordens e geometrias tornando a síntese em condições de altas pressões complexa. Porém, a exploração de compostos termodinamicamente estáveis no âmbito dos materiais metaestáveis é uma fronteira na química de materiais, pois tais fases oferecem propriedades exóticas, como por exemplo a supercondutividade. Contudo, o Bi é uma dos elementos mais estáveis e pesados da tabela periódica e bastante usado na preparação de compostos metaestáveis produzidos por rotas não convencionais, pois tais materiais apresentam complexidade, ligações únicas e propriedades exóticas. Dentre os principais compostos associados ao Bi já estudados destacam-se o CuBi [34] e FeBi₂ [35] que foram sintetizados sob altas pressões e exibem supercondutividade.

O composto intermetálico CuBi já foi investigado através de diversas rotas de síntese, porém ainda é escasso trabalhos sobre o sistema binário em condições de altas pressões, propriedades estruturais e magnéticas. Sobre a natureza da sua supercondutividade a teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) prevê que o Cu₁₁Bi₇ seja um supercondutor de acoplamento fraco, com uma temperatura crítica de 1,36K [34].

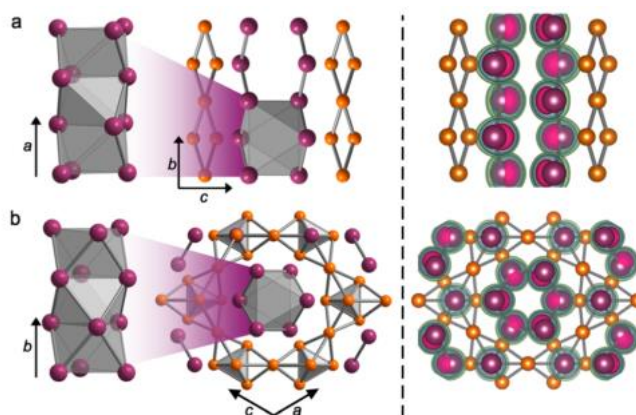


Figura 2. 5 - (a) estrutura de Cu-Bi formadas por átomos de Bi e (b) estrutura Cu₁₁Bi₇ formadas por átomos de Bi. Fonte:[36].

A Figura 2.5 mostra os espaços formados pelos átomos de Bi na estrutura cristalina de CuBi em (a) e Cu₁₁Bi₇ em (b). As esferas roxas representam o Bi e a laranja representa o Cu. Apenas ligações de Cu-Cu e Bi-Bi são desenhadas. O painel da direita mostra as isosuperfícies da

função de localização eletrônica (ELF) destacando os vazios formados pelos átomos de Bi na estrutura [36]. De acordo com Clarke *et al.* [34] o campo magnético crítico do CuBi ($H_{c2} = 4,3$ (3) kOe) é considerado alto quando comparado com outros supercondutores intermetálicos de bismuto como SrBi₃ ($T_c = 5,68$ K, $H_{c2}(0) = 0,92$ kOe), [17] e PtBi₂ ($T_c = 1,21$ K, $H_{c2}(0) = 0,01$ kOe).

Recentemente cientistas investigaram o sistema Bi-Ni para estudar a dinâmica de reação na transformação de uma fase sólida para outra. O estudo do sistema Bi-Ni sob altas pressões utilizou o método de aquecimento da DAC (Laser Heating) e observou-se uma fase β -NiBi (B81) na pressão de 39 GPa a temperatura de 700 °C, com transformação reversível completa para a fase α -NiBi (B33) após a descompressão abaixo de 11 GPa [37] conforme mostra a Figura 2.6 (a). Através de modelagens fica evidente que a transição induzida por pressão de B81 para B33 ocorre em elevadas pressões com a flambagem das correntes de Ni conforme mostradas na Figura 2.6 (b) de onde podemos observar as ligações de Ni-Ni [38].

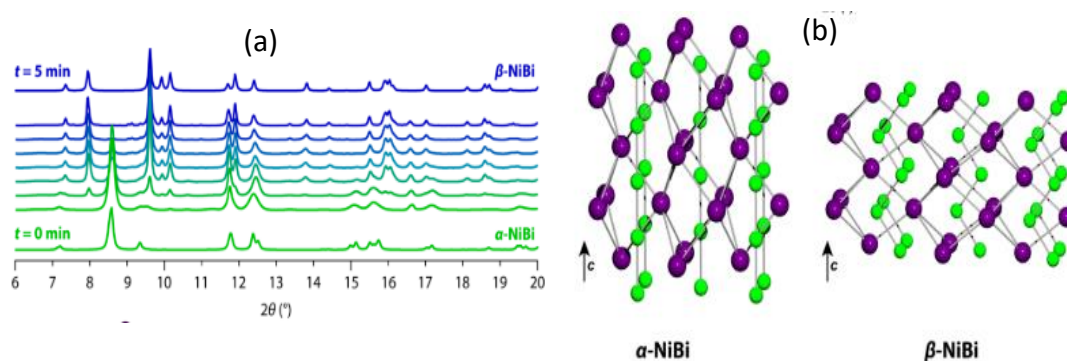


Figura 2. 6 – (a) DRX in situ em tempo real mostrando a conversão completa da fase α -NiBi em β -NiBi enquanto a DAC aquece a 700 °C a uma pressão de 37.9 GPa ($\lambda = 0,40663$ Å). (b) Comparação das estruturas cristalinas α -NiBi e β -NiBi, mostrando a conectividade entre os átomos de Ni (em verde) e bismuto (roxo).

2.3 Sistema Bi-Ni

O Bismuto (Bi) é um metal existente na crosta terrestre na forma nativa e na forma de minérios, por exemplo a bismutinita (Bi₂S₃) e a bismita (Bi₂O₃). É o mais diamagnético de todos os metais, pertencente a família 5A da tabela periódica, apresentar cinco elétrons na camada mais externa com estado de oxidação +5, quando utiliza todos os elétrons para fazer ligações. Compostos formados com elementos do grupo 5A possuem alta energia de ionização.

Os compostos binários incorporando Bi têm atraído a atenção de vários pesquisadores, pois apresentam propriedades incomuns na criação de materiais exóticos [39,40] além de apresentar propriedades de supercondutividade [41]. Uma vez que o Ni é um metal de transição com diversas aplicações na indústria e apresenta propriedades ferromagnéticas [42], pode-se

usar o Bi (diamagnético) para fornecer propriedades magnéticas não convencionais a uma possível estrutura formada pelos dois elementos. Por exemplo, a fase Bi_3Ni .

Ligas formadas por Bi e Ni apresentam diversas aplicações, como camadas intermetálicas [43,44], galvanização de aços contra corrosão atmosférica, solda sem chumbo, supercondutividade [45], entre outras. Porém, através de levantamento bibliográfico observamos poucos trabalhos para os compostos intermetálicos do sistema Bi-Ni.

Na Figura 2.7 temos o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Bi-Ni mostrando que podemos obter duas fases estáveis: BiNi e Bi_3Ni .

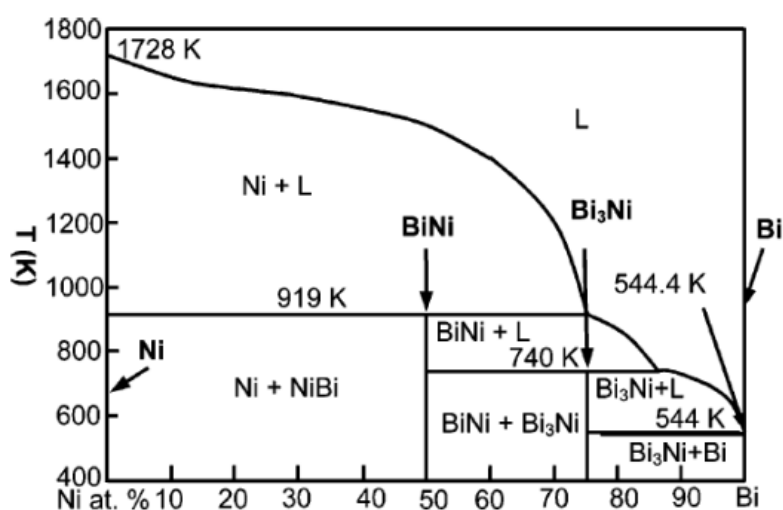


Figura 2. 7 - Diagrama de fase Bi-Ni. Fonte: [46]

De acordo com o Open Quantum Materials Database (OQMD) [47,48] os valores de entalpia de formação para estas fases são: $\Delta H_f = -63,29 \text{ kJ/mol}$ para o Bi_3Ni e $\Delta H_f = -102,66 \text{ kJ/mol}$ para o BiNi. O valor negativo de ΔH_f expressa a necessidade de reações exotérmicas para a formação das fases, porém a mais a fase Bi_3Ni é a fase termodinamicamente mais estável. A literatura descreve vários trabalhos sobre síntese de Bi_3Ni , sendo a síntese do estado sólido a via mais utilizada para obtenção dessa fase [49].

A moagem mecânica é uma técnica muito versátil e tem sido muito usada para produzir uma ampla variedade de materiais como: ligas cristalinas, ligas amorfas, nanocompósitos, processamento de minerais e ativação de materiais [50]. Utilizando o método da energia mecânica através das colisões e atritos de esferas, tal processo tem sua reatividade aumentada devido a formação de defeitos e ao aumento da área superficial específica dos materiais. As

reações exotérmicas são induzidas mecanicamente em misturas de pós em um processo auto-sustentável [51].

Os moinhos de alta energia utilizam jarros de moagem com alta energia para produzir amostras em nanoescala, como o moinho Emax, que realiza movimento antissíncrono, com estabilidade, alto impacto e sistema de resfriamento de líquidos interno, onde é possível produzir partículas ultrafinas em um intervalo de tempo mais curto quando comparado com outras moinhos planetários, além de apresentar uma distribuição de tamanho de partículas estatisticamente melhor [52].

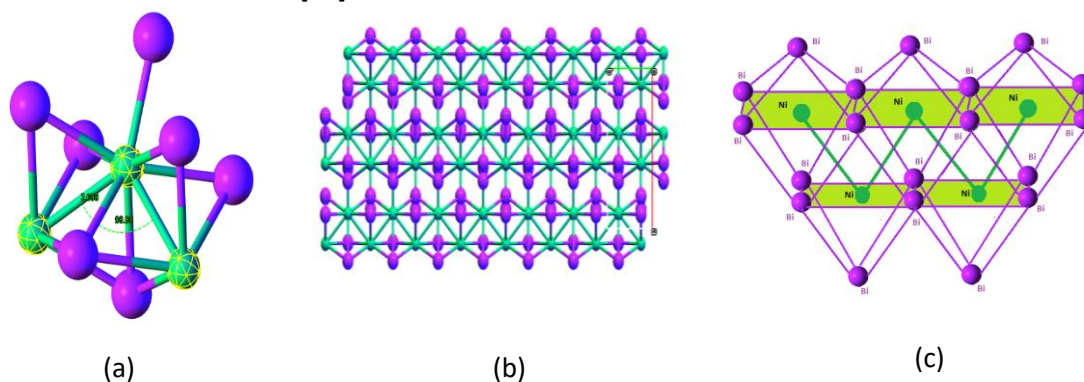


Figura 2. 8 – (a) Célula primitiva do Bi_3Ni demonstrando os 7 átomos de Bi ligados no Ni (NiBi_7). (b) projeção da rede do Bi_3Ni no eixo c visualizando as átomos de Ni em zigue-zague. (c) Ilustração da fita de prisma Bi_3Ni . Fonte: [53] Adaptado.

O Bi_3Ni possui estrutura ortorrômbica ($Pnma$), onde a célula unitária possui um total de 16 átomos (4 Ni e 12 Bi). Cada átomo de Ni (cor verde) é cercado por sete átomos de Bi (cor roxa) e dois átomos de Ni conforme mostra Figura 2.8 (a). Os átomos de Ni estão na cadeia reta e em zigue-zague ao longo do eixo c com ângulo de $98,86^\circ$ e uma distância interatômica de Ni-Ni de $2,63 \text{ \AA}$ (ver Figura 2.8 (b)). Os átomos de Ni possuem uma coordenação prismática trigonal (NiBi_7) limitada de átomos de Bi com ligações fortes Ni – Bi e Ni – Ni. Existem duas cadeias lineares de Ni com simetria antiparalela entre si em uma célula unitária e os primas ficam sobre superfícies retangulares em filamentos lineares (ver Figura 2.8(c)) [54]. A configuração dos átomos de Bi é octaédrica e formam cadeias escalonadas ao longo do eixo b, compartilhando duas arestas com as adjacentes.

A fase Bi_3Ni é considerada um supercondutor BCS de forte acoplamento [42,44,55,56], mas ainda assim a literatura é bastante escassa em estudos sobre as propriedades deste composto e suas propriedade de supercondutividade.

A Figura 2.9 mostra que a estrutura de bandas para o Bi_3Ni observadas por Ruck *et al.* através de cálculos de DFT e ELF [54] onde bandas eletrônicas íngremes e planas próximas ao nível de Fermi com bandas ocupadas por elétrons estabilizados e outros com energias maiores devido a interação elétron-fônon, que podem provocar uma diminuição da supercondutividade. O Bi_3Ni é um supercondutor do tipo II com $T_c = 4,06$ K [41] e com condutividade elétrica sujeita a influência de fônons

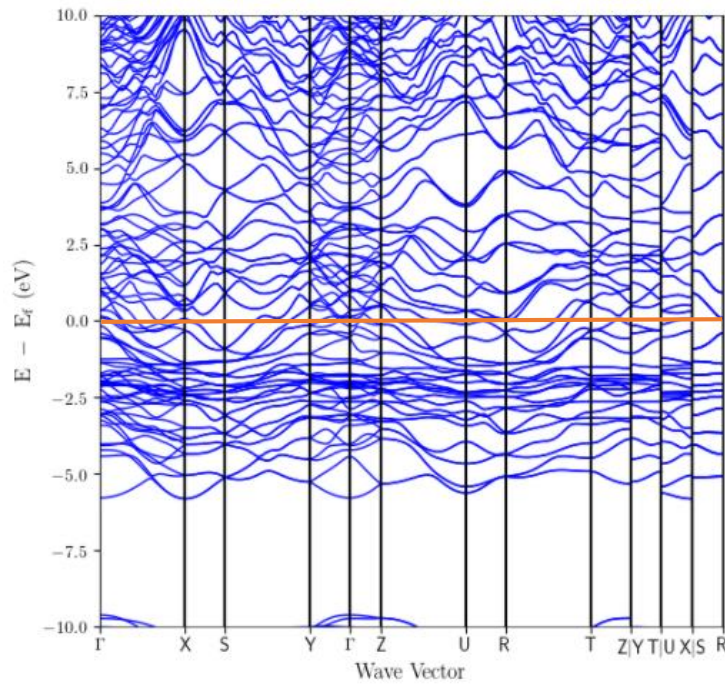


Figura 2. 9 - Estrutura de bandas para o Bi_3Ni . Fonte: [57]

Gati *et al.* [58] observou uma diminuição moderada da temperatura crítica do Bi_3Ni para a faixa de pressão de 1 a 2 GPa usando um sistema Squid³ e uma célula de alta pressão. A dependência da temperatura crítica (T_c) em função da pressão pode ser descrita pela teoria BCS em nível quantitativo, indicando que a supressão de T_c pode ser atribuída a uma perda de densidade de estados no nível de Fermi. Para outros autores a presença do elemento ferromagnético Ni em certos materiais pode causar flutuações na temperatura de transição supercondutora [59], além de prejudicar os mecanismos de emparelhamento BCS mediados por fônons [60].

Alguns trabalhos reportam evidências da coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo, sendo que em sua maioria tais propriedades são associadas as impurezas de Ni e/ou flutuações magnéticas na temperatura de transição supercondutora [61], apesar de

³ Superconducting Quantum Interference Devices

Bhatia *et al.* [41] ter observado diminuição na magnetização de saturação com a diminuição de impurezas de Ni em filmes finos de Bi₃Ni [41].

De acordo com Hake & Mapothee (1956), o efeito da pressão na temperatura de transição magnética é muito mais dependente da interação elétron-fônon do que da variação de massa isotrópica [38]. Uma vez que a supercondutividade do Bi₃Ni é mediada pela interação elétron-fônon e sua estrutura estável quimicamente, torna-se interessante realiza o estudo do composto intermetálico Bi₃Ni em condições extremas de pressão à temperatura ambiente para compreender a conectividade dos átomos de Bi e Ni na estrutura cristalina. Ao melhor do meu conhecimento, este estudo nunca foi reportado na literatura.

Fundamentos Experimentais e Metodologia

3.1 Fundamentos Experimentais

3.1.1 Mecano-Síntese

A mecano-síntese (MS) consiste na colisão de bolas com os elementos químicos constituintes da mistura, onde as partículas de pós ficam presas entre as esferas em colisão fazendo com que o pós sofram deformações e/ou fraturas que vão dando uma nova estrutura ao pó. Esta técnica é bastante utilizada para produção de superligas, óxidos, compostos intermetálicos, materiais amorfos e nanoestruturados [6]. A MS é um método para produção de materiais com estruturas únicas geradas em temperatura ambiente. Porém, o processo apresenta altos riscos de contaminação por meio da atmosfera de moagem e/ou Fe proveniente das esferas de aço. Outro fator bastante comum que pode ocorrer durante o processo de moagem é o surgimento de fases amorfas, que possivelmente dar-se-á pela competição cinética dos materiais cristalinos e os elementos metálicos porém os mecanismos de amorfização por moagem não são muito compreendidos [62,63].

Para a formação de materiais através da técnica de MS partimos de uma mistura formada por elementos químicos, na forma de pós, com alta pureza. Essa mistura é colocada em um jarro de moagem de aço contendo esferas de aço, o conjunto é lacrado em uma atmosfera específica, por exemplo o Argônio. O conjunto então é montado em um moinho de bolas de altas energias e durante o processo de moagem as forças de impacto das colisões causam cisalhamento nas partículas de pós, resultando na redução do tamanho das partículas e geração de defeitos. Os componentes podem ser ambos dúcteis, dúcteis e quebradiços ou ambos frágeis. Para o caso de dois componentes dúcteis, os pós vão exibir um achatamento e solda a frio tipo uma estrutura lamelar que após repetidas fraturas resultará em um material homogêneo de partículas equiaxiais. Quando a mistura é de pós dúcteis e quebradiços as partículas frágeis sofrem fraturas e

ficam aprisionadas nas interfaces de solda das partículas dúcteis [63,64]. A Figura 3.1 demonstra esquematicamente a moagem de uma amostra durante o processo de soldagem, fratura e estado estacionário.

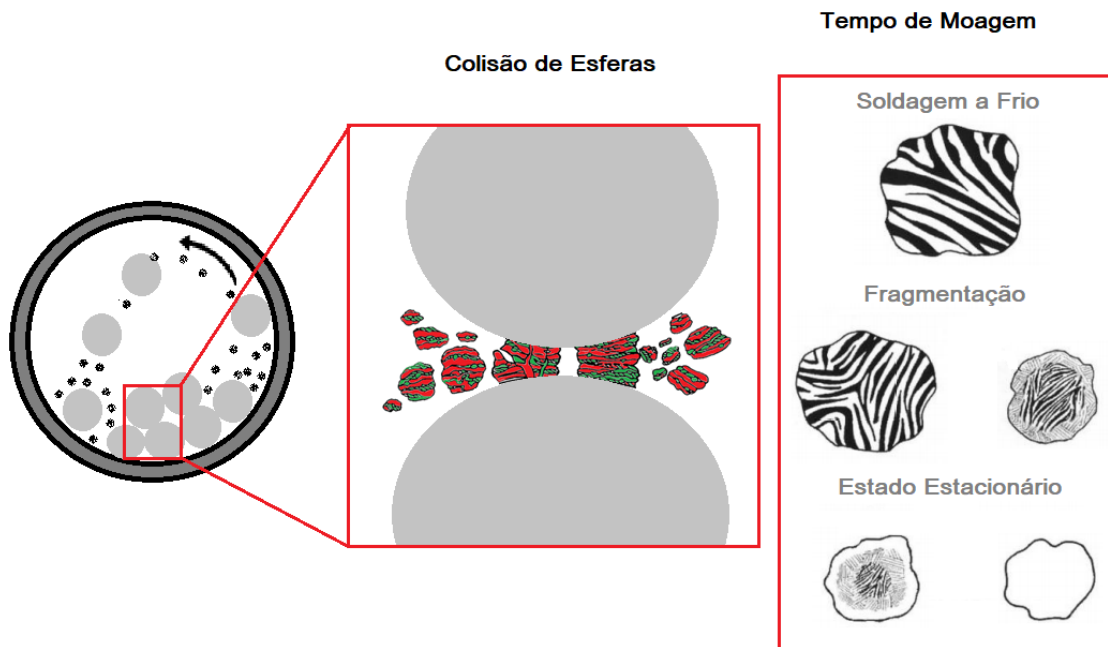


Figura 3. 1 - Ilustração esquemática do processo de síntese de materiais através da moagem mecânica. Fonte: [65] adaptado.

Na Figura 3.1 podemos observar a ilustração de três estágios observados durante o processo de MS: Estágio I (aglomeração): Soldagem a frio sucessiva de partículas de pós, onde uma estrutura de camadas é formada e refinada com o aumento do tempo de moagem. Estágio II (Fragmentação): O processo de fratura ocorre devido as deformações plásticas não uniformes, então uma estrutura de camadas em nanoescala se desenvolve nas bordas, enquanto no centro exibem uma camada mais grossa; Estágio III (Estado Estacionário): O tamanho médio de partículas permanece quase constante e na borda surge uma camada resistente amorfa que faz com que as partículas de pó se fracturem mais. No entanto a colisão da esferas com o pó pode ser muito forte a ponto de transformar toda a amostra em fase amorfa [66].

3.1.2 Difração de Raios X

Qualquer estrutura cristalina pode ser descrita a partir de posições atômicas independentes (A, B, C, D, ...). Quando incidimos em um átomo A um feixe de raios X, obtemos uma infinidade de planos e atômicos paralelos e com os mesmos espaçamentos d_{hkl} . Analogamente isto acontece com os outros átomos (B, ou C, ou D, etc), ou seja obtemos a reflexão no plano (hkl) quando a relação de Bragg é satisfeita. A Figura 3.2 ilustra a condição de interferência dos planos equidistantes [67].

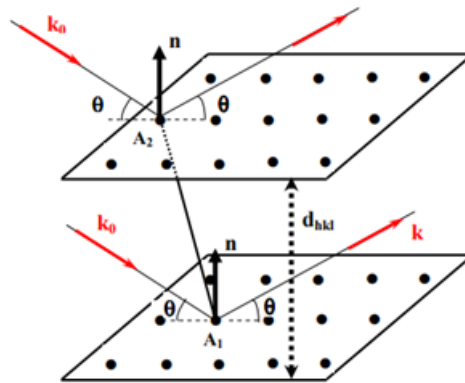


Figura 3. 2 - Interferência construtiva dos planos (hkl) equidistantes espaçados por uma distância d_{hkl} . Fonte: [67].

A Figura 3.2 demonstra que a condição de interferência construtiva pode ser comparada com a lei de reflexão de Descartes fazendo com que o vetor de onda \vec{k} esteja no plano de incidência (\vec{k}_o, \vec{n}) , e o raio espalhando seja simétrico ao raio incidente em relação a \vec{n} . logo.

$$\vec{R} = \vec{k} - \vec{k}_o = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right) \vec{n} \quad (3.1)$$

Considerarmos L_1 o percurso óptico do plano 1 e L_2 o percurso óptico do plano 2, podemos estabelecer que:

$$\Delta = L_1 - L_2 = \overline{A_1 A_2} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_o) = \overline{A_1 A_2} \cdot \vec{R} \quad (3.2)$$

Sendo que

$$\Delta = (2 \lambda \sin \theta) \overline{A_1 A_2} \cdot \vec{n} \quad (3.3)$$

Logo para $\forall A_1 \in$ ao plano (1) e para $\forall A_2 \in$ ao plano (2) temos:

$$\overrightarrow{A_1 A_2} \cdot \vec{n} = d_{hkl} \quad (3.4)$$

Podemos escrever então que

$$\Delta = (2 \lambda \sin \theta) d_{hkl} \quad (3.5)$$

Portanto haverá interferência construtiva para todos os átomos do tipo A da estrutura se os planos forem definidos pela Lei de Bragg conforme equação (3.6).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.6)$$

Considerando a Figura 3.3 (a) temos que a interferência construtiva está entre o feixe 1 e o feixe $n + 1$ e que a diferença de passo (Δ) é proporcional ao comprimento de onda $\Delta = n\lambda$, logo podemos escrever:

$$\Delta = 2nd_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.7)$$

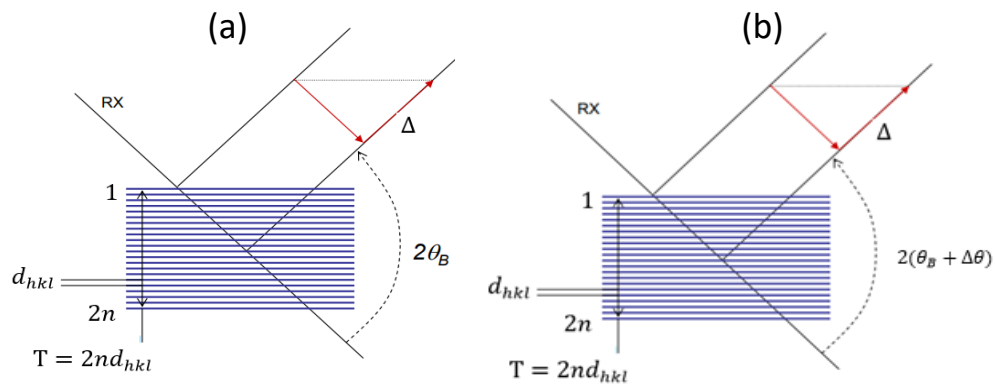


Figura 3. 3 – Representação da condição de Bragg para a relação de Scherrer. Fonte: [67].

Levando em consideração os desvios da condição de Bragg (conforme parte (b) da Figura 3.3) devido a interferências destrutivas que ocorrem entre o feixe 1 e o feixe $n + 1$ e a diferença de caminho $n\lambda + \frac{\lambda}{2}$ temos:

$$\Delta = 2nd_{hkl} \sin(\theta + \Delta\theta) = n\lambda + \frac{\lambda}{2} \quad (3.8)$$

Considerando que esse limite seja de ordem 1 temos que $\Delta\theta \ll \theta$ temos:

$$n\lambda + \frac{\lambda}{2} = 2nd_{hkl}[\sin(\theta_B) + \Delta\theta \cos(\theta_B)] \quad (3.9)$$

As intensidades difundidas por cada plano são canceladas 2 a 2 logo a intensidade total difratada é nula. Então podemos escrever:

$$n\lambda + \frac{\lambda}{2} = 2nd_{hkl} \sin(\theta_B) + 2nd_{hkl}\Delta\theta \cos(\theta_B) \quad (3.10)$$

$$\frac{\lambda}{2nd_{hkl} \cos(\theta_B)} = 2\Delta\theta \quad (3.11)$$

$$2\Delta\theta = \frac{\lambda}{T \cos(\theta_B)} \quad (3.12)$$

Sendo que $\beta = 2\Delta\theta$ é a largura a meia altura do pico de difração de raios X chamado de FWHM (*Full Width at Half Maximum*), T é o tamanho médio de cristalitos, K é um fator adimensional que varia com a forma do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ_B é o ângulo de Bragg.

$$T = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \quad (3.13)$$

A equação (3.13) é chamada equação de Scherrer que relaciona o tamanho médio dos cristalitos T em um sólido com os picos a um padrão de difração, onde os cristalitos podem ser menores ou iguais ao tamanho do grão. O FWHM é uma variável muito importante em medidas de DRX, pois as reflexões do perfil da linha aumentam com o ângulo de difração, esta tendência é chamada de isotrópica. Entretanto, se a FWHM, hora aumenta, hora diminui com aumento do ângulo, dizemos que o comportamento é anisotrópico. A forma do alargamento anisotrópico é frequentemente observada no padrão de DRX.

Os picos com alargamentos anisotrópicos podem surgir por várias razões como: diferentes tamanhos de grão, empilhamentos ou tensões anisotrópicas. O alargamento por microdeformações é considerado também um efeito de anisotropia, e sua manifestação dá-se pela distribuição dos parâmetros métricos da rede, onde cada

cristalito individual é imaginado com seu próprio conjunto de rede e os espaçamentos interplanares obtidos no difratograma são médias de todos os conjuntos.

3.1.3 Difração de Raios X por dispersão de ângulo

Medidas de DRX em condições de altas pressões pode ser realizado pelo método dispersivo de energia (Energy Dispersive X-Ray Diffraction - EDXRD) ou pelo método dispersivo de ângulo (Angle Dispersive X-Ray Diffraction - ADXRD). O desenvolvimento da técnica ADXRD se beneficia do desenvolvidos de detectores de área. Nessa configuração, os raios-X policromáticos da fonte são monocromizados por um monocromador. O padrão de difração é registrado usando um detector de área com resolução espacial (também chamado de detectores 2D⁴), conforme mostra a Figura 3.4. Os anéis concêntricos contínuos chamados de anéis de Debye-Scherrer correspondem a interferências construtivas do feixe difratado pela amostra em análise. Esses anéis de reflexão são gravados em uma imagem de pixel (.tiff) que são convertidas em um padrão convencional através de uma integração azimutal.

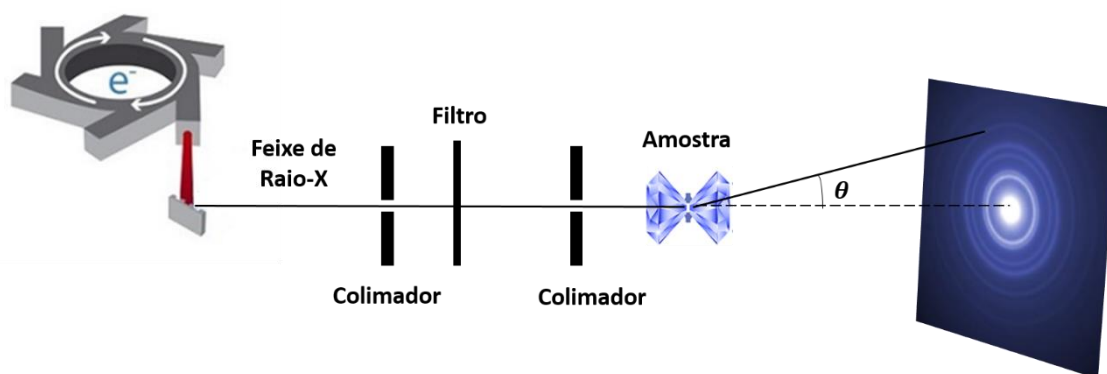


Figura 3. 4 – Esquema ilustrativo da geometria utilizada no método ADXRD usando célula DAC. Fonte: Adaptado [68].

⁴ Os detectores 2D são uma placa de imagem e uma CCD (charge-coupled device). Atualmente os detectores de pixels (PAD), como o Pilatus, possibilita a medições de DRX em condições de alta pressão resolvida no tempo.

Na Figura 3.4 podemos observar que na área do detector temos os anéis de Debye-Scherrer e o ângulo de espalhamento θ está relacionado com a distância d da amostra ao detector e o raio r do anel pela relação matemática representada na equação (3.14) [68].

$$\tan 2\theta = \frac{r}{d} \quad (3.14)$$

3.1.4 Método de Rietveld

O Método de Rietveld é amplamente utilizado no refinamento de estruturas cristalinas, fazendo uso de dados de DRX ou de difração de nêutrons. O refinamento dar-se de forma a fazer com que o difratograma calculado com base nas informações cristalográficas (arquivo CIF), se aproxime o melhor possível do difratograma observado (experimental).

A aplicação do método de Rietveld utiliza o programa livre GSAS-EXPEGUI, onde os refinamentos são acompanhados por índices de confiabilidade que julgam a qualidade dos mesmos. Esses índices são: wRp , R_p e χ^2 . O χ^2 e o wRp estão relacionados apenas com o perfil dos difratogramas, enquanto o R_p é descrito como uma função das intensidades dos picos e está relacionada com a estrutura cristalina (tipo de átomos, posições e deslocamentos atômicos) [69]. O χ^2 representa a fração entre wRp/R_p e analisa se o refinamento está convergindo.

Para descrever o formato dos picos de DRX, quando temos um difratograma de perfil anisotrópico usamos a função perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada a qual é descrita pela convolução entre uma função pseudo-Voigt e uma função que considera assimetria nos picos de difração devido a divergência axial do feixe de raios X. A função pseudo-Voigt é definida pela combinação linear de uma função lorentziana e uma gaussiana.

A função perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada, possui a adição de um parâmetro que comprova um componente a mais no FWHM. Esse componente está relacionado com o tamanho de cristalito obedecendo a equação de Scherrer. Tal adição feita por Stephens (1999) na European Crystallographic Meeting, propõe um modelo fenomenológico para ajuste da anisotropia de FWHM causada por microdeformações anisotrópicas, foi implementada no programa GSAS [70].

A expressão para microdeformação implementada no programa GSAS-EXPEGUI é

$$\Gamma_S^2 = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (3.15)$$

onde S_{HKL} define o alargamento das linhas de difração que por sua vez fornece informações úteis sobre as direções dos cristais e qual direção possui maior microdeformação.

A equação de microdeformação para uma estrutura ortorrômbica (Pnma) utilizada neste trabalho é dado pela relação abaixo:

$$\Gamma_S^2 = S_{400}h^4 + S_{040}k^4 + S_{004}l^4 + 3(S_{202}h^2l^2 + S_{202}h^2l^2 + S_{022}k^2l^2) \quad (3.16)$$

A superfície no espaço recíproco (S_S) em função da distância radial da origem é descrita pela função de microdeformação (Γ_S) conforme equação abaixo:

$$S_S(hkl) = \left(\frac{\pi d^2}{18000} \sqrt{\sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L} \right) 100\% \quad (3.17)$$

O tamanho médio dos cristalitos podem ser obtidos pelas equações (3.18) e (3.19).

$$T_{||} = \frac{18000 K\lambda}{\pi(L_X + PTEC)} \quad (3.18)$$

$$T_{\perp} = \frac{18000 K\lambda}{\pi(L_X)} \quad (3.19)$$

onde L_X é a contribuição lorentziana ao tamanho de cristalito isotrópico e $PTEC$ e a contribuição lorentziana ao tamanho de cristalito anisotrópico [69].

A radiação de fundo (background) provém das contribuições de fases amorfas, fluorescência, ruídos do detector, espalhamento dos raios X no ar, espalhamentos incoerentes, etc. O programa GSAS-EXPEGUI utiliza funções para simular essa radiação de fundo através de diversas funções matemáticas. Nesta pesquisa foi utilizado o polinômio de Chebyshev.

3.1.5 Mapas de Fourier

Durante o refinamento Rietveld, as coordenadas atômicas da estrutura modelo são refinadas (quando possível) a fim de minimizar a diferença entre os módulos dos fatores de estrutura observados e calculados a partir do modelo. Isto equivale a dizer que o refinamento Rietveld procura um modelo que explique adequadamente a densidade eletrônica do cristal.

Considerando que os átomos se comportam como esferas, o cristal pode ser descrito por uma função de densidade eletrônica discreta contínua $\rho(x, y, z)$, onde o fator de estrutura pode ser escrito conforme expressão abaixo.

$$F(hkl) = \iiint \rho(x, y, z) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)) V dx dy dz \quad (3.20)$$

A densidade eletrônica será dada pela transformada de Fourier é construído do fator de estrutura observado conforme expressão (3.20).

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{obs}(h, k, l)| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \exp i\varphi_{hkl} \quad (3.21)$$

onde x , y e z são as coordenadas fracionárias de um ponto qualquer da célula unitária, V é o volume da célula unitária, $F_{obs}(h, k, l)$ é o fator de estrutura observado para uma reflexão hkl e φ_{hkl} é a fase da reflexão.

A equação (3.21) é baseada na função de Patterson definida como o produto de densidades eletrônicas calculadas usando vetores com coordenadas fracionais. Em suma, a função de Patterson fornece as distâncias vetoriais entre os átomos somente com os dados parciais dos quais dispomos. Cada vetor é encontrado e colocado em um mapa designado mapa de Patterson. Este mapa ilustra a estrutura bidimensional e é formado pela somados quadrados da densidade eletrônica de cada átomo presente na estrutura.

O método de Rietveld baseia-se no método de mínimos quadrados [71], logo a função a ser minimizada é definida pelo termo de raios-X (ϕ_o).

$$\phi_o = \frac{1}{\sigma_f^2(hkl)} [|F_{hkl}^{obs}| - |F_{hkl}^{cal}|]^2 \quad (3.22)$$

Podemos obter informações da estrutura cristalina somente com $|F_{hkl}^{cal}|^2$ graças a função de Patterson. Os dados experimentais que temos a partir dos dados dos difratogramas são I versus 2θ , portanto das intensidades I_{hkl} para cada reflexão h,k,l , são representados por $|F_{hkl}^{cal}|^2 \propto I$.

O mapa de Fourier representa a densidade eletrônica de um segmento da célula unitária e ele é bastante útil para entender as modificações na distribuição da densidade eletrônica nos materiais quando há defeitos presentes em sua estrutura cristalina [30,31], ou quando fatores externos alteram sua estrutura, como o efeito das altas pressões.

3.1.7 Equação de Estado (EoS)

Seja um sistema físico constituído por N partículas, confinadas em um volume V , em equilíbrio com um reservatório térmico à temperatura T e caracterizado por uma função de partição $Z(V, T, N)$. O potencial termodinâmico adequado para este sistema de Helmholtz definido como pela equação (3.23) é

$$F(V, T, N) = -k_B T \ln Z(V, T, N) \quad (3.23)$$

onde a pressão que atua sobre o sistema é dada pela equação de estado abaixo.

$$P(V, T, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (3.26)$$

Em se tratando do estudo de sólidos submetidos a altas pressões, podemos enumerar três principais contribuições à energia livre [72] :

- a contribuição estática, ou energia do estado fundamental do sistema, no limite térmico ($T = 0 K$, descontando a energia de vibração do ponto zero), $F_o(V)$;

- a contribuição vibracional, $F_{vib}(V, T)$;
- a contribuição da excitação térmica dos elétrons, $F_{el}(V, T)$.

Com isso, podemos escrever a equação de estado do sistema:

$$P(V, T, N) = P_o(V) + P_{vib}(V, T) + P_{el}(V, T) \quad (3.25)$$

O termo $P_{vib}(V, T)$ é conhecido como pressão de fônons e pode contribuir com cerca de 0.3 GPa à pressão total do sistema em temperatura ambiente. Mesmo sendo uma pequena contribuição, frequentemente ela acaba sendo responsável pela determinação das fases em equilíbrio em altas temperaturas e o termo $P_{el}(V, T)$ é usualmente desprezível, salvo em condições quando o experimento considera ondas de choque de tal forma que o sistema atinja temperaturas bastante elevadas. Portanto o termo mais importante da expressão (3.25) é o $P_o(V)$, onde podemos obter expressões analíticas que possibilitam a comparação entre resultados teóricos e experimentais.

Os estudos realizados em experimentos de altas pressões são interessantes para obtenção de parâmetros que descrevem equações de estado isotérmicas em sistemas de um só componente, ou seja, $P = P(V)$. Para isto usamos a equação de estado de Murnaghan.

A primeira proposta de Murnaghan [73] propõe uma equação de estado através das equações do princípio de conservação da massa e lei de Hooke onde é considerando variações infinitesimais de tensões suficientes desde que a compressibilidade dependa linearmente da pressão. A equação (3.26) explica bem resultados experimentais para faixas de pressão até 100.000 atm, ou seja, 0.1 GPa.

$$\frac{\Delta V}{V_o} = 1 - (1 - kp)^{-\frac{1}{ck}} \quad (3.26)$$

onde ck é uma constante adimensional com valor igual a 2 (em 1944, para muitos essa grandeza era considerada empírica, mais não existia nenhuma conexão clara), p pressão, k constante de rigidez, V_o volume inicial e ΔV variação de volume.

A EoS de Murnaghan é uma função simples de $V(P)$. No entanto essa equação é válida apenas para volume em pressão ambiente e pequenas compressões de até 10%.

Quando temos compressões maiores, o sistema falha e exibe um valor de módulo volumétrico ou módulo de Bulk (B_o) muito pequeno e até valores negativo [74].

A elasticidade linear define o módulo volumétrico de um material sob compressão hidrostática a qualquer pressão, mais não podemos definir uma equação de estado que descreva as grandes variações de volume devido a grandes mudanças de pressão. Nesse sentido, uma equação de estado é uma extensão de variação do volume com pressão. Termodinamicamente não temos como especificar o módulo volumétrico de um material que varia com a pressão, logo as EoS são baseadas em suposições. Portanto tais validações são julgadas se as mesmas reproduzem dados experimentais.

Considerando a variação do volume de um sólido com a pressão hidrostática à temperatura fixa B_o ou o inverso da compressibilidade é definido pela equação (3.27):

$$B_o = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.27)$$

A uma pressão diferente de zero, temos que o módulo volumétrico pode ser escrito por uma série de Taylor em P conforme a expressão (3.28).

$$B = B_o + B'_o P + \frac{1}{2} B''_o P^2 + \dots \quad (3.28)$$

onde B_o , B'_o e B''_o são módulos volumétricos e suas derivadas de primeira e segunda respectivamente em relação à pressão zero (P). Considerando a expressão (3.28) até a primeira ordem e igualando a expressão (3.29) temos:

$$-V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_o + B'_o P \quad (3.29)$$

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

$$P(V) = \frac{B_o}{B'_o} \left[\ln \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-B'_o} - 1 \right] \quad (3.30)$$

ou

$$B_o = \frac{P}{\left(\frac{V}{V_o} \right)^{-B'_o}} + P B'_o \quad (3.31)$$

onde V_0 é o volume inicial do sistema à pressão zero (pressão ambiente). Podemos observar que B_0 varia linearmente com a P .

A extensão da EoS de Murnaghan incluir um termo adicional na expressão para B_0 resultando em uma função extremamente complexa e impraticável para o volume como uma função da pressão. A maioria dos estudos sobre equação de estado medem as variações dos parâmetros de volume com pressão (e/ou temperatura), com o objetivo de derivar parâmetros elásticos que são derivados dos dados experimentais.

3.1.8 Equação de Birch-Murnaghan

Birch descreve a equação de estado assumindo a teoria da energia de deformação finita expressa em série de Taylor até a 4ª ordem, conforme expressão (3.32) [75].

$$\psi = af^2 + bf^3 + cf^4 + \dots \quad (3.32)$$

Logo

$$P = -\frac{d\psi}{dV} = -\frac{d\psi}{df} \frac{df}{dV} = -\frac{df}{dV} [2af + 3bf^2 + 4cf^3] \quad (3.33)$$

Temos que f é uma função tensão tal que as alterações de volume não são pequenas. Definida pelo estado final temos que a tensão euleriana finita pode ser escrita:

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_{OT}}{V_{PT}} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad (3.34)$$

Para materiais que não exibem transições de fase, as equações de estado isotérmicas são geralmente parametrizadas em termos dos valores do módulo volumétrico (Bulk) e sua derivada de pressão. Se o material passa por uma fase estrutural transição, parâmetros adicionais são necessários. Para um sistema com pressão de referência, normalmente tomada como pressão zero, temos:

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (3.35)$$

$$B'' = \frac{\partial^2 B}{\partial P^2} \quad (3.36)$$

Considerando a 2ª ordem da série da energia de deformação finita da equação (3.33), temos:

$$P = -\frac{df}{dV} [2af] \quad (3.37)$$

Resolvendo a derivada da função tensão e escrevemos em termo do volume ou do volume inicial conforme equação (3.38) e (3.39) respectivamente:

$$\frac{df}{dV} = -\frac{1}{3V_0} (2f + 1)^{5/2} \quad (3.38)$$

$$\frac{df}{dV} = -\frac{1}{3V} (2f + 1) \quad (3.39)$$

Logo podemos escrever a EoS de acordo com a equação (3.40):

$$P = \frac{1}{3V_0} (2f + 1)^{5/2} [2af] \quad (3.40)$$

Usando a definição do B_0 temos que:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{2a}{9V_0} (1 + 2f)^{5/2} [1 + 7f] \quad (3.41)$$

$$B = B_0 (1 + 2f)^{5/2} [1 + 7f] \quad (3.42)$$

onde $B_0 = \frac{2a}{9V_0}$ (módulo volumétrico quando a pressão igual a zero).

Escreve-se portanto a EoS-BM de 2ª ordem em função da tensão euleriana conforme equação (3.43) (Angel, 2014)

$$F = \frac{P}{3f(1 + 2f)^{5/2}} \quad (3.43)$$

Considerando a 4ª ordem da série de Taylor, assumindo a equação de estado de deformação finita e a energia de deformação finita, temos:

$$P = 3B_{oT} f (1 + 2f)^{5/2} \left[1 + \frac{3}{2} (B_{oT}' - 4) f + \frac{3}{2} \left(B_{oT} B_{oT}'' + (B_{oT}' - 4)(B_{oT}' - 3) + \frac{35}{9} \right) f^2 \right] \quad (3.44)$$

Podemos expressa a Eos de Birch-Murnaghan na forma polinomial

$$F = B_{oT}(1 + 3f)^{5/2} \left[1 + (3B_{oT}' - 5)f + \frac{9}{2} \left(B_{oT}B_{oT}'' + B_{oT}'(B_{oT}' - 4) + \frac{35}{9} \right) f^2 \right] \quad (3.45)$$

Somente a equação (3.46) fornece dados corretos para o B_o considerando $V/V_o \sim 0.8$. Trucando a equação na 2ª ordem da energia o coeficiente deve ser igual a zero, o que exige que B_{oT} tenha um valor fixo igual a 4. Para o truncamento na terceira ordem o coeficiente f é definido por três parâmetros V_{oT} , B_{oT}' e B_{oT}'' com valor implícito de B_{oT}'' conforme equação abaixo.

$$B_{oT}'' = \frac{1}{B_{oT}} \left[(3 - B_{oT}')(4 - B_{oT}') + \frac{35}{9} \right] \quad (3.46)$$

A Eos-BM representada pela equação 3.46 fornece um bom ajuste para P-V produzindo parâmetros indistinguíveis dentro das incertezas e com melhores estatísticas.

3.1.9 Propriedades Magnéticas dos Materiais

Os materiais magnéticos respondem de forma diferente quando sob ação de um campo magnético, essa diversidade de comportamento depende diretamente da configuração eletrônica dos átomos que constituem o material.

O spin do elétron e o momento angular orbital gera um momento magnético atômico que pode ou não produzir diferentes estados ordenados, ou seja, o magnetismo é um fenômeno quântico coletivo que envolve cooperação de um grande número de partículas chamado de domínio magnético, que altera e orienta os momentos de dipolos magnéticos na presença de campo (H) provocando acoplamento de spins .

Os materiais em termos de propriedades magnéticas podem ser:

- Diamagnéticos: é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema, caracterizado por ter susceptibilidade negativa e da ordem de grandeza de 10^{-5} e não variar com a temperatura (não possui temperatura crítica - T_C).
- Paramagnéticos: possuem campo magnético fraco, porém os valores de susceptibilidade variam com a temperatura e seus átomos possuem momento magnéticos que quando se orientam tornam o momento magnético total nulo, ou seja, sem magnetização.
- Ferromagnéticos: consistem em átomos/íons com seus orbitais ocupados por elétrons não pareados, os chamados átomos/íons magnéticos. Além disso, os momentos magnéticos dos átomos acoplados são alinhados espontaneamente em uma direção sobre um determinado volume do material, chamado de domínio magnético (ver Figura 3.5). Os materiais magnéticos mostram magnetização espontânea, uma grande susceptibilidade magnética e histerese magnética. Exemplo são: Fe, Ni, Co e suas ligas [79-80].
- Antiferromagnéticos: possui momento magnético permanente representado pela temperatura de Néel que fazem com que sua susceptibilidade magnética seja próxima dos paramagnéticos.
- Ferrimagnéticos: são materiais que apresentam forte magnetização T_C e com susceptibilidade magnética que diminuir com o aumento da temperatura [78].

Em materiais ferromagnéticos a ordenação de longo alcance no nível atômico faz com que seus spins eletrônicos desemparelhados se alinham paralelamente uns aos outros em uma região chamada de domínio magnéticos, ou seja, ordenamento microscópico de spins de elétrons alinhados produzindo uma magnetização na rede [79].

Os momentos magnéticos são orientados numa mesma direção na região chamada de domínio de Weiss e os limites entre estes domínios são chamados de paredes de Bloch conforme ilustra Figura 3.5. Durante uma magnetização crescente, as rotações das paredes de Bloch ocorrem até que os vetores de magnetização dos domínios sejam paralelos ao campo magnético aplicado externamente, conduzindo a saturação magnética.

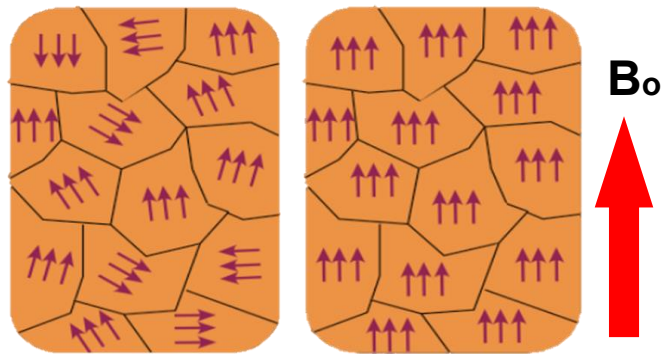


Figura 3. 5 - Domínios magnéticos desalinhados e ao lado direito temos o domínio magnético ordenado com a aplicação do campo magnético B_0 .

Quando os supercondutores sofrem transições ferromagnéticas abaixo da temperatura de transição ferromagnética, a ordem magnética é acompanhada pela expulsão da supercondutividade. Portanto durante muito tempo pensou-se que a supercondutividade seria incompatível com o ferromagnetismo [80].

Se o material é submetido a uma temperatura $T > T_c$ o campo magnético penetra no material. Mas se o material é submetido a uma temperatura $T < T_c$ o material torna-se supercondutor expulsando o fluxo magnético do seu interior e depois elimina o campo externo, ou seja, não existirá nenhuma corrente ou fluxo magnético no material conforme Figura 3.7.

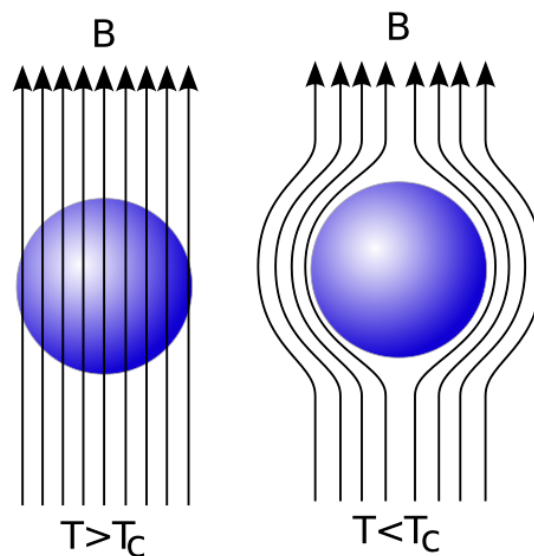


Figura 3. 6 - Representação das linhas de campo a uma temperatura maior e menor que a temperatura crítica. Fonte: [81] Adaptado.

Um supercondutor do tipo II denomina-se ideal quando é homogêneo e não tem defeitos. Quando o mesmo for resfriado abaixo da temperatura crítica e logo depois aplicasse um campo magnético H o supercondutor expulsa o campo do seu interior devido as supercorrentes de blindagens que circulam debaixo da superfície numa espessura λ como mostra a Figura 3.7 (c).

O campo magnético em um supercondutor do tipo II pode penetrar em forma de vórtices, cada um carregando um único quantum de fluxo. Esses vórtices se arranjam na forma de uma rede triangular e sua formação ocorre no estado misto, entre os campos críticos H_{c1} e H_{c2} conforme Figura 3.7 (a).

Quando os supercondutores do tipo II possuem defeitos cristalinos e/ou falta de homogeneidade, existe uma interação entre eles e os vórtices no estado intermediário. Os vórtices ficam aprisionados (ancorados) nos defeitos, conhecidos como centros de aprisionamento ou de ancoragem conforme mostra a Figura 3.7 (b), e requer-se uma certa energia potencial mínima para serem movidos desta região.

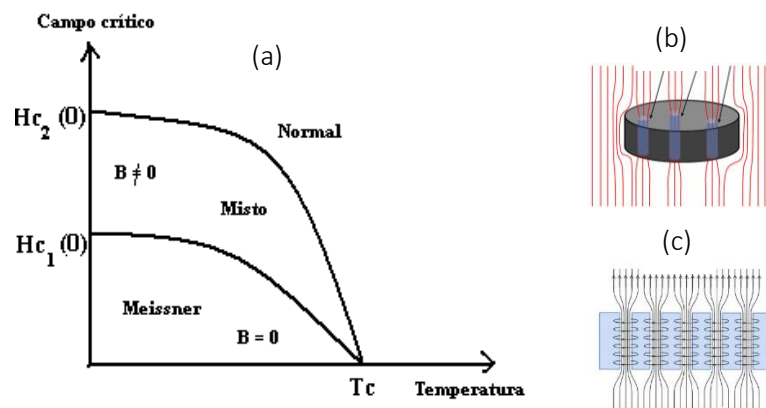


Figura 3. 7 – (a) Diagrama de fases (H-T) para um supercondutor tipo II. (b) vórtices aprisionados sob ação de linhas de força do campo magnético e (b) correntes de blindagens. Fonte: [82] Adaptado

Quando átomos de impurezas magnéticas são colocados em um supercondutor convencional o campo em torno do átomo impuro suprime a formação dos pares de cooper provocando uma depressão na temperatura de transição supercondutora [83].

Existem evidências de imagens de domínios em monocristais ferromagnéticos, que exibem um fenômeno de ordenação a nível atômico de longo alcance fazendo com que os spins eletrônicos desemparelhados se alinhem paralelamente uns aos outros em uma região chamada de domínio. Dentro desse domínio o campo magnético é intenso, sendo que quando o material é desmagnetizado vários domínios serão aleatoriamente orientados um em relação ao outro.

Quando a partícula é muito pequena, o efeito do tamanho interfere no comportamento do magnetismo, pois abaixo de um valor crítico de diâmetro de partícula, a estrutura de domínio torna-se um domínio único. Pressupõe-se que o estado da menor energia livre de partículas ferromagnéticas possui magnetização uniforme (domínio único) para partículas menores que um certo tamanho crítico e possui magnetização não uniforme para partículas maiores (multi-domínios) [84] conforme mostra a Figura 3.8 que relaciona a coercividade do campo magnético em função do tamanho do diâmetro da partícula.

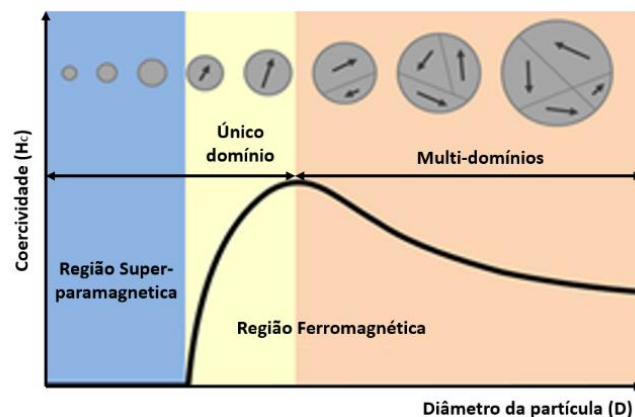


Figura 3. 8 - Esquema que ilustra a relação da coercividade do campo magnético em relação ao tamanho do diâmetro da partícula. Fonte: Adaptado

O comportamento magnético de nanopartículas é fortemente dependente das suas dimensões, formatos, etc. Partículas muito pequenas tendem a se ordenar magneticamente em monodomínios, que podem estar bloqueadas no tempo (ordenadas magneticamente) ou desbloqueadas [85].

Quando as dimensões do material são diminuídas o suficiente, a formação dos domínios magnéticos não se torna tão interessante em termos energéticos, portanto ocorre a formação de apenas um domínio, também chamado de monodomínio magnético, gerando uma magnetização espontânea, formando um momento magnético gigante, ou supermomento. A essa formação chamamos de estado superparamagnético, os momentos magnéticos dos átomos do material estão alinhados entre si e rotacionam coerentemente [86]. Além disso, o tamanho das nanopartículas afeta diretamente outras propriedades magnéticas, por exemplo a temperatura crítica de ordenamento magnético [87].

Quando sob a ausência do campo magnético em um material e ele tende a conservar suas propriedades magnéticas temos o chamamos de histerese magnética que pode ser representado pela Figura 3.9. Quando um campo magnético é aplicado em um material ferromagnético até a sua saturação (M_s) e em seguida este mesmo campo vai diminuindo, a densidade de fluxo não diminui na mesma proporção do campo H . Desta forma quando $H = 0$ ainda existe uma densidade de fluxo remanescente (M_r). Para que M seja zero é necessário aplicar um campo negativo (força coerciva) para que o material fique magnetizado com polaridade oposta, de forma que quando se aproximar da saturação. Com a redução do campo novamente a zero fica temos H_c , para reduzir M a zero aplica-se uma força coerciva no sentido positivo e aumentando o campo o material fica saturado M_s novamente com a polaridade inicial [88]. A Figura 3.6 apresenta um esquema de loop de histerese magnética típica para: material magnético rígido (linha tracejada), macio (linha azul) e partículas superparamagnéticas (linha vermelha) [76].

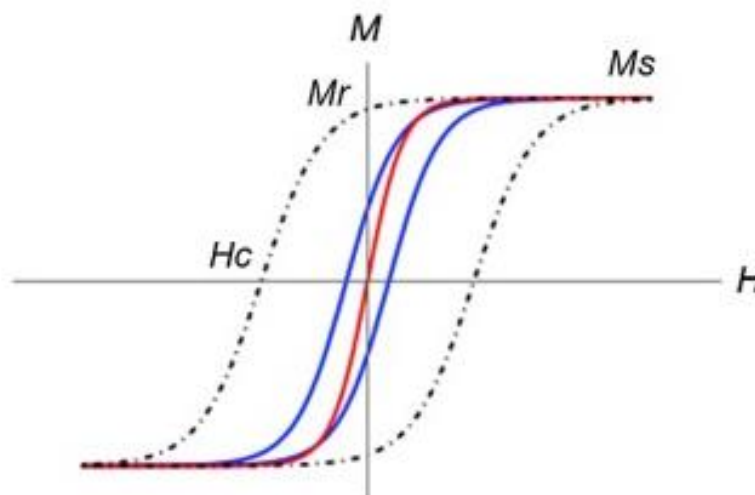


Figura 3. 9 - Ciclo de histerese magnética. Fonte: [76]

3.1.10 Função de Distribuição de Pares

Muitas das propriedades dos materiais são governadas por defeitos ou estrutura local, porém a cristalografia tradicional é insuficiente para compreensão da região de curto alcance [89]. Usando padrões de DRX convencionais, é possível obter informações da região de curto alcance de materiais nanoestruturados, nanocristalinos, desordenados, amorfos ou fracamente cristalinos usando uma técnica analítica chamada de função de distribuição de pares (PDF) [90].

A PDF fornece informações direta de distâncias interatômicas reais de um material e são obtidas a partir de uma transformada de Fourier de um dado fator de estrutura $S(K)$.

Para determinar o $S(K)$ a partir de uma padrão de DRX é necessário que o difratograma obedeça a alguns requisitos tais como: altos ângulos de difração possibilitando um grande valor no espaço K, comprimento de onda curto (radiação de alta energia), onde quase sempre se utiliza radiação síncrotron, alta contagem para se ter uma boa estatísticas e excelente supressão da radiação de fundo (extremamente importante para obter resultados significativos em materiais altamente desordenados e amorfos). O $S(K)$ derivado dos dados de DRX é uma soma ponderada dos fatores de

estrutura parciais $S_{ij}(K)$, onde $K = 4\pi \sin \theta / \lambda$ é o momento transferido, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é ângulo de Bragg.

Para calcular o $S(K)$ do padrão de DRX experimental (Intensidade *versus* 2θ) é preciso que o difratograma esteja em escala absoluta (unidade de elétrons). Para isso, utilizamos o método de normalização proposto por Krogh-Moe-Norman [91–93] para obter o padrão em escala absoluta ($I_a(K, E)$).

$$I_a(K, E) = \beta I_{exp}(K) - I_{cpt}(K) \quad (3.47)$$

onde β é o coeficiente de normalização, $I_{exp}(K)$ é o padrão de DRX no espaço K e $I_{cpt}(K)$ é o espalhamento Compton.

$$\beta = \frac{\int_0^{K_{max}} K^2 [\langle f(K, E) \rangle^2 + I_{cpt}(K, E)] dK - 2\pi\rho_0 \langle f(0) \rangle^2}{\int_0^{K_{max}} K^2 I_{exp}(K, E) dK} \quad (3.48)$$

onde $\langle f^2(K, E) \rangle = \sum_i c_i f_i^2(K, E)$ e $\langle f(K, E) \rangle^2 = [\sum_i c_i f_i(K, E)]^2$ são a intensidade quadrática média e a intensidade média quadrática respectivamente. Tais funções são obtidas teoricamente a partir do fator de espalhamento atômico (Conforme Equação (3.49)) do material estudado.

$$f_i(K, E) = f_0(K) + f'(E) + if''(E) \quad (3.49)$$

onde f_0 é fator de espalhamento atômico calculado para a cada tipo de átomo presente no material e $f'(E)$ e $f''(E)$ são termos da dispersão anômala.

Na Figura 3.8 (a) temos a representação gráfica dos fatores de espalhamento atômico para os átomos de Bi e Ni e o espalhamento Compton. Podemos observar que o fator de espalhamento atômico diminui com o aumento do ângulo de dispersão devido à interferência destrutiva entre as ondas espalhadas, pois o poder de dispersão dependerá do número de elétrons no átomo, logo ela é maior para átomos pesados, como é o caso do átomo de Bi com número atômico igual a 83. Na Figura 3.8 (b) temos

a representação gráfica das funções média quadrática e quadrática média e difusão de laue para a estrutura Bi₃Ni.

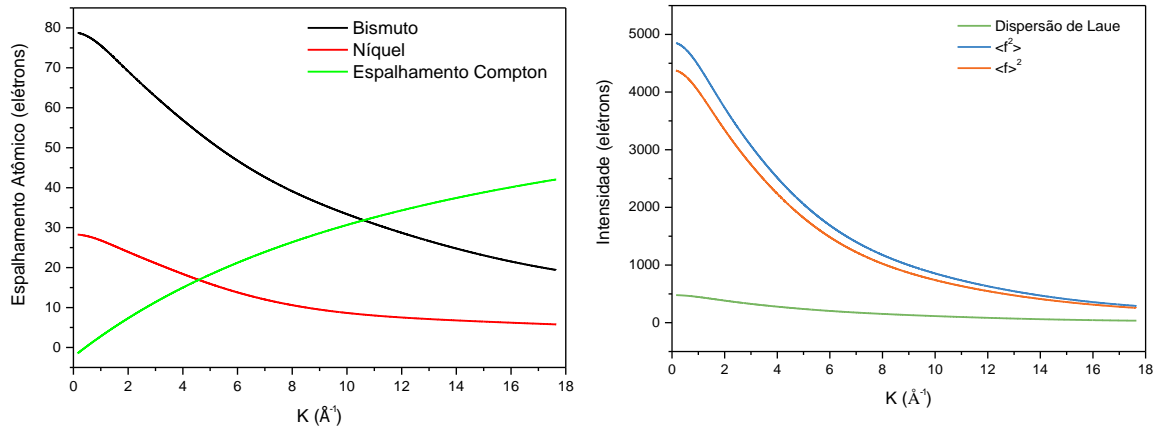


Figura 3. 10 - (a) Fatores de espalhamento atômico para os átomos de Bi (linha preta) e Ni (linha vermelha) e espalhamento Compton para a estrutura Bi₃Ni (linha verde) e (b) Representação gráfica das funções de intensidade média quadrática, quadrática média e difusão de Laue.

O $S(K, E)$ é escrito em termos da intensidade atômica absoluta $I_a(K, E)$ e das funções média quadrática e quadrática média [94] conforme equação (3.50)

$$S(K, E) = \frac{I_a(K, E) - [\langle f^2(K, E) \rangle - \langle f(K, E) \rangle^2]}{\langle f(K, E) \rangle^2} \quad (3.50)$$

$$= \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n W_{ij}(K, E) S_{ij}(K)$$

onde $W_{ij}(K, E)$ é a função peso que pondera o fator de estrutura total, c_i é a concentração do átomo i na estrutura e c_j é a concentração do átomo j . A equação (3.49) é a função peso em função do fator de espalhamento atômico e função média quadrática para os pares atômicos i e j .

$$W_{ij}(K, E) = \frac{c_i c_j f_i(K, E) f_j(K, E)}{\langle f(K, E) \rangle^2} \quad (3.51)$$

A Figura 3.9 (a) mostra as funções pesos para os pares atômicos Bi-Bi, Bi-Ni e Ni-Ni (podemos inferir o quanto eles contribuem para o fator de estrutura total). Na

Figura 3.9 (b) temos o difratograma com a intensidade em unidade de elétrons sobreposto com a função quadrática média.

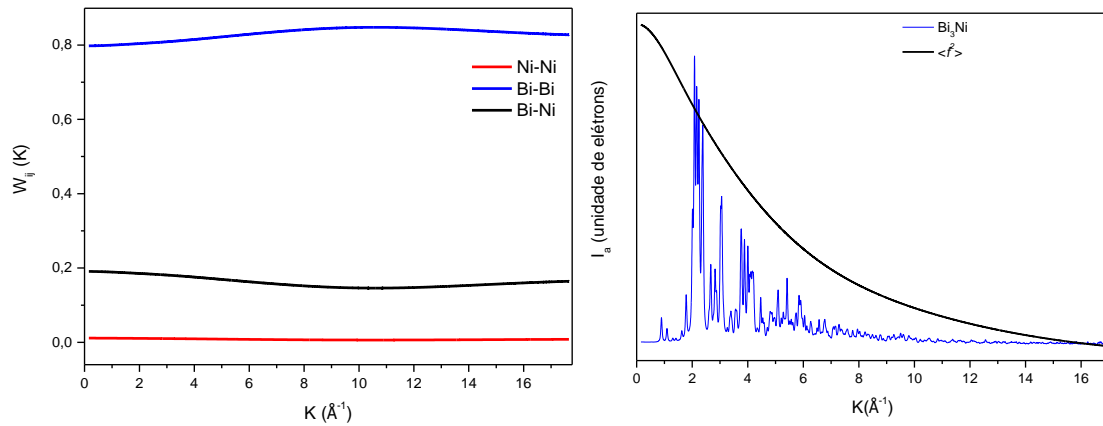


Figura 3. 11 - (a) funções peso para os pares atômicos Bi-Bi, Bi-Ni e Ni-Ni. e (b) difratograma em escala de unidade de elétrons.

Através do $S(K, E)$ obtêm-se as funções reduzidas de correlação de pares atômicos total e parcial através de transformadas de Fourier conforme equações abaixo:

$$\gamma(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K [S(K, E) - 1] \sin(Kr) dK \quad (3.52)$$

$$\gamma_{ij}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K [S_{ij}(K, E) - 1] \sin(Kr) dK \quad (3.53)$$

A função de distribuição de pares total $G(r)$ é obtida da função reduzida de correlação de pares, analogamente a função de distribuição de pares parciais $G_{ij}(r)$.

$$G(r) = \frac{\gamma(r)}{4\pi\rho_0 R} + 1 \quad (3.54)$$

$$G_{ij}(r) = \frac{\gamma_{ij}(r)}{4\pi\rho_0 R} + 1 \quad (3.55)$$

Através da $G(r)$ podemos calcular a função de distribuição radial $g(r)$:

$$g(r) = 4\pi\rho_0 r^2 G(r) \quad (3.56)$$

$$g_{ij}(r) = 4\pi\rho_0 c_j r^2 G_{ij}(r) \quad (3.57)$$

onde ρ_0 é a densidade atômica do material em (átomos/Å³).

Através da representação gráfica de $g(r)$ podemos obter o número de coordenação para os primeiros vizinhos da estrutura através da integração da área do primeiro pico. O valor limitado de K geralmente em torno de 12 Å⁻¹ induz ao surgimento de ondulações no início das $g(r)$, que são atenuadas utilizando a função de Lorch Modificada [95].

3.1.11 Ordem Química de Curto Alcance (*Chemical Short-Range Order - CSRO*)

A CSRO é um arranjo de átomos primeiros vizinhos de um átomo específico na rede colocado na origem do sistema referencial usado. A estabilidade estrutural de um material sob efeito de temperatura e/ou da pressão depende do CSRO presente. Esta estabilidade pode ser avaliada e compreendida através da avaliação do parâmetro de Warren-Cowley [96].

A CSRO em uma liga amorfa ou cristalina fornece a distribuição estatística em relação à unidade. É calculado com o número médio de coordenação N que produz um valor global da ordem química. O CSRO é obtido usando o parâmetro Cowley-Warren α_i^{WC} fornecido por:

$$\alpha_{A \rightarrow B}^{CW} = 1 - \frac{P_A}{C_B} = 1 - \frac{P_B}{C_A} \quad (3.58)$$

$P_A = \frac{N_{AB}}{N_A N_B + C_B C_A}$ e $P_B = \frac{N_{BA}}{N_B N_A + C_A C_B}$ são as probabilidades de encontrar um átomo A a uma distância R do átomo B e a probabilidade de encontrar um átomo B a distância R do átomo, respectivamente: $N_A = N_{AA} + N_{AB}$, $N_B = N_{BB} + N_{BA}$ e C_A e C_B são as concentrações em fração atômica. Quando $\alpha_i^{WC} > 0$ ocorre à predominância de pares homopolares ou aglomerados (cluster), se $\alpha_i^{WC} < 0$ temos a predominância de pares atômicos heteropolares e se $\alpha_i^{WC} = 0$ temos uma distribuição aleatória.

3.2 Metodologia

3.2.1 Produção da amostra

A produção da amostra denominada Bi_3Ni deu-se adicionando ao jarro de moagem 3 esferas de aço com massa total de 20,92 g e pó de alta pureza de Ni (Alfa Aesar com 99.95% de pureza e com tamanho de partícula de -100 mesh) e Bi (Alfa Aesar com 99.95% de pureza e com tamanho de partícula de -100 mesh) na BPR (Ball Poder Ratio - relação pó bola) de 7:1. O jarro de moagem foi levado a glove box, onde foi realizado o vácuo com a posterior injeção de gás Argônio e selagem do vaso de moagem. Após a selagem do jarro de moagem o mesmo foi fixado em um moinho de bolas Emax da Retsch, com rotação de 1000 rpm. A amostra sofreu moagem e abertura do jarro em intervalos de 3 em 3 horas até 19 h de moagem.

3.2.2 Microscopia Eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (TEM) foram realizadas no Laboratório de Nanotecnologia anexo ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

3.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a realização das imagens MEV inicialmente as partículas de Bi_3Ni foram solubilizada no etanol em banho de ultra-som para homogeneizar. Em seguida uma gota da solução é transferida para pequenas placa de Si secas e as mesmas são fixada com cola de carbono na superfície de stamb de alumínio (Al). As imagens foram realizadas em um microscópio FEI Inspect F50.

3.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens TEM foram obtidas usando um microscópio FEI TECNAI F20 operando a 200 kV onde uma gota da solução contendo partículas de Bi_3Ni foi transferida para grade de Cu específica para TEM, deixada secar para em seguida realizar as medidas.

3.2.3 Medidas Magnéticas

A medidas magnéticas foram realizadas em um equipamento do tipo Squid PPMS (Physical Property Measurement System) da Quantum Design que permite realizar medidas na faixa de temperatura de 2K a 300K. Este equipamento pertence ao Laboratório de Magnetismo da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.



Figura 3. 12 - (a) visão geral do PPMS no laboratório, (b) inserção do flange no experimento.

O PPMS consiste de um cilindro com diâmetro interno de 2,5 cm onde o porta amostra (Figura 3.10 (a)) é fixado com auxílio de uma flange conforme Figura 3.10 (b). Antes de fixar é importante verificar a posição da amplitude do campo oscilante, uma vez que a amostra será magnetizada e submetida a uma movimento oscilatório paralelo ao eixo do cilindro. Esse tamanho da amplitude é medido com um suporte de porta amostra com régua milimetrada conforme mostra Figura 3.11.



Figura 3. 13 - (a) porta amostra usado no PPMS, (b) porta amostra em suporte para fixação da amplitude do campo oscilante na extremidade do flange.

Quando a amostra é fixada no interior do cilindro, o sistema é resfriado gradativamente até a temperatura de 2 K usando Hélio líquido. Em seguida é aplicado um campo magnético de 100 Oe e realizada a medida de resfriamento a campo zero (curva ZFC), resfriamento com campo (ZC), magnetização por campo e susceptibilidade, através de programas específicos programados com sub-rotinas que são executadas a medida que o sistema vai aquecendo até 300 K.

3.2.4 Medidas de Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman foi realizada em um equipamento Micro-Raman Confocal Bruker Senterra acoplado a um dispositivo carregado (CCD), na região espectral de 50 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . As análises foram realizadas em temperatura ambiente, com laser 532 nm, potência de saída de 10 mW e com tempo de integração de 10 s. Este equipamento pertence ao LIEC/UFSCAR.

3.2.5 Medidas de DRX

3.2.5.1 Condição Ambiente

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro PANalitical (Modelo Empyrian) usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($0,15418 \text{ nm}$). Este difratômetro pertence ao Laboratório de Materiais (LabMat) da Universidade Federal do Amazonas - UFAM.

3.2.5.2 Condição de Alta Pressão

As medidas de ADXRD *in situ* sob altas pressões foram realizadas no Laboratório Nacional Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM) linha XDS através do projeto nº. 20160500. Esta linha tem acesso a feixes de fótons monocromáticos com energia um pouco mais que 20 keV ($\lambda = 0.06199 \text{ nm}$).

3.2.6 Montagem da DAC

Para montagem da célula da DAC utilizamos uma gaxeta (gasket) de Re sobre as bigornas de diamante. Em seguida a gaxeta é fixada na DAC (Figura 3.12 (a)) e com o auxílio de chaves a célula é pressionada paralelamente para que a espessura da endentação fique próxima de 50 micrômetros. Então a gaxeta é retirada da DAC e perfurada através de um sistema arco voltaico (Figura 3.12 (b)) com tensão de 10 mil volts e corrente de 10 mA aproximadamente. Em seguida a gaxeta é limpa em banho de ultrassom com acetona por 5 minutos e depois de seca a mesma é novamente

posicionado na DAC com o auxílio do microscópio (Figura 3.12 (c) e (d)). Em um sistema automatizado posicionamos no interior da gaxeta a amostra e uma pequena partícula de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) esférica para calibração da pressão no interior da DAC.

Para que tenhamos uma calibração confiável, o sistema gaxeta, amostra e rubi precisam estar em um meio de pressão hidrostática. Então é injetado em seu interior, gás Ne com limite de hidrostaticidade de 15 GPa [27]. O fechamento da célula DAC com o meio transmissor deu-se no equipamento chamado de Tripp-lite (ver Figura 3.13 (a)), onde célula DAC terá o gás injetado em seu interior usando um sistema de pressurização de 20000 Psi⁵ aproximadamente (Figura 3.13 (b)).

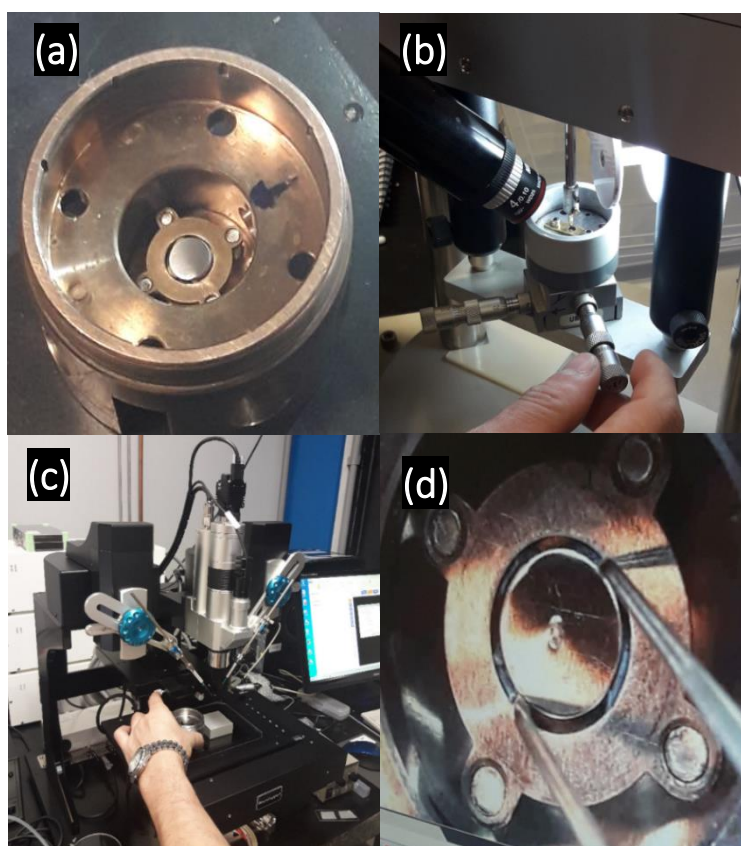


Figura 3. 14 - Primeiras etapas do fechamento da célula DAC. (a) célula DAC com gaxeta de aço; (b) furo na gaxeta em sistema arco voltaico; (c) sistema automatizado para posicionamento do rubi na célula DAC e (d) posicionamento da gaxeta na célula DAC.

⁵ Psi vale 6894,757 Pa ou 6.8947×10^{-6} GPa.

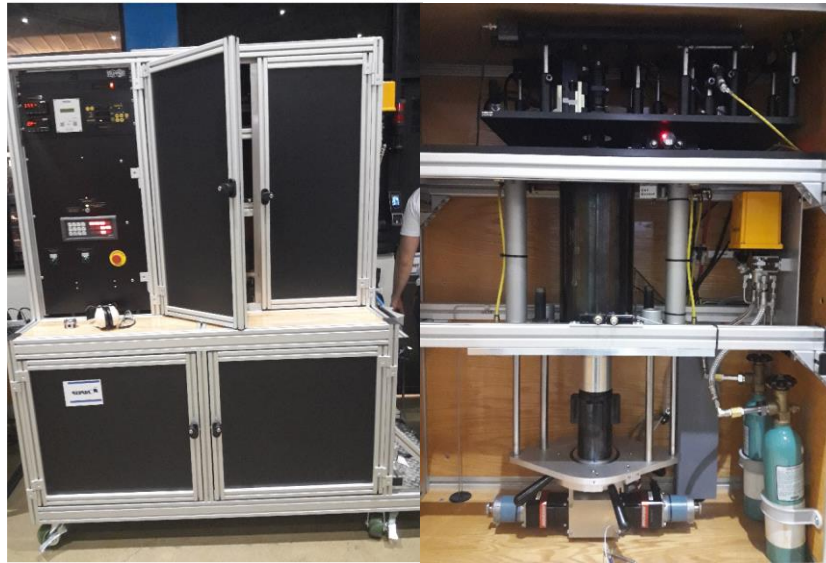


Figura 3. 15 - (a) Equipamento Tripp-lite; (b) sistema de injeção de gás Ne na célula DAC.

3.2.7 Calibração da Pressão no interior da DAC

A calibração da pressão no interior da DAC é feita através da fluorescência do Rubi, que corresponde à transição eletrônica que deslocam-se linearmente em função da pressão. Esse monitoramento dar-se pela posição do pico usando a equação (3.59) [97].

$$p = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\delta\lambda}{694.24} \right)^B - 1 \right] \quad (3.59)$$

onde p é a pressão, $\delta\lambda$ é o comprimento de onda do pico de fluorescência do Rubi e B é uma constante que vale $B = 7.665$ em condições quase-hidroestáticas e $B = 5$ em condições não-hidroestáticas. Substituindo o comprimento de onda do pico máximo na equação (3.59) determina-se a pressão. Podemos determinar a pressão enquanto a mesma permanecer hidroestática, ou seja, enquanto o perfil das linhas do espectros estiverem coerentes.

A Figura 3.13 (a) mostra a evolução dos picos R_1 e R_2 com deslocamento para maiores comprimentos de onda sem deformações assimétricas com o aumento da pressão. Na Figura 3.13 (b) temos a representação gráfica do comprimento de onda da fluorescência do Rubi em função da pressão comportando-se linearmente até 4.6 GPa para o silicone com o meio transmissor, descartando suspeitas de ter ocorrido erro de calibração no espectrômetro.

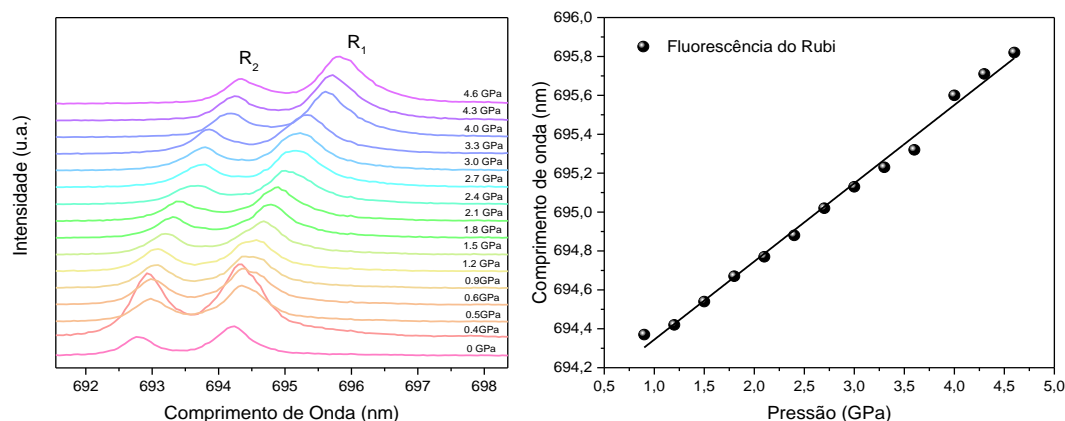


Figura 3. 16 - (a) Evolução do dubleto de fluorescência do rubi (R_1 e R_2 , da esquerda para direita) com a pressão. (b) Posição da linha de fluorescência R_1 do rubi em função da pressão.

É importante ressaltar que as pressões suportadas pelo Rubi são sistematicamente superestimadas durante a experiência. Sendo provável que esta superestimação seja resultante do um gradiente de pressão que aumenta com o aumento da pressão quando se usa um meio transmissor de pressão hidrostático [27]. A limitação atual para o Rubi fica em torno de 80 GPa, porém alguns pesquisadores usam extrapolações que descrevem um regime de 300 GPa [98].

3.2.8 DRX *in situ*

A DAC foi então montada na estação XDS com uma distância de aproximadamente de 272 mm em relação ao detector Dectris Pilatus responsável por gravar a imagem de difração. O tempo de exposição do feixe para cada padrão foi de cinco minutos. Anteriormente o sistema foi calibrado usando uma amostra padrão do Hexaborreto de Lantânio (LaB_6) padrão NIST 660b.

A integração azimutal do padrão 2D foi realizado no software FIT2D para a criação do arquivo instrumental posteriormente usado para alimentar o programa de

refinamento Rietveld. O mesmo foi feito com os padrões de DRX 2D obtidos em função das variações de pressão. O FIT2D é um programa livre de análise de dados de usuários de linhas síncrotron que trabalha variáveis como: calibração, distorções do detector, permite montagem com dados de entrada e muitas operações de análises de dados [99].

3.2.9 Refinamento Rietveld

Os difratogramas (intensidade versus 2θ) foram acompanhados por refinamento Rietveld usando o programa GSAS-EXPEGUI. Para descrever o formato dos picos de DRX, utilizou-se a função perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada que no pacote GSAS-EXPEGUI é representado pela função perfil do tipo 4 (uma função que resulta na convolução entre uma par de exponenciais e uma pseudo-voigt que considera o modelo anisotrópico de Stephens e efeitos de textura). Para descrever a função background foi utilizado os polinômios de Chebyshev [70].

3.2.10 Curva EoS

O módulo volumétrico foi calculado através da EoS de Birch-Murnaghan de terceira ordem usando o programa EoSFit que ajustar os parâmetros da EoS aos dados da pressão *versus* volume. Vale ressaltar que obter parâmetros derivados de dados originais para uma pequena faixa de dados, dificulta a confiabilidade dos parâmetros obtidos. Mas o programa EoSFit tem a capacidade de ajuste usando uma álgebra mas confiável que ponderar os dados experimentais e as incertezas das medidas [74].

3.2.11 Cálculos *ab initio* usando a Teoria Funcional da Densidade (TFD)

Os cálculos teóricos foram realizados pelo Grupo de Pesquisa de Estudos *ab initio* de materiais usando TFD, pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas sob a coordenação da Profa. Dra. Angsula Grosh. Usando o pacote computacional VASP, onde está implementado The Density Function Theory (DFT). Nesta tese vamos usar a sigla DFT.

Para os cálculos *ab initio* DFT foi utilizado um pseudopotencial de ondas planas, código PWscf implementado na distribuição do Quantum Espresso [100]. O gradiente generalizado usa aproximação do pseudopotencial de Perdew – Burke – Ernzerhof [101]. Os cálculos de interação da zona de Brillouin foram realizados usando uma grade

de k-pontos (6 6 6 0 0 0) e energia de corte (40.0). Para os cálculos de entalpia da fase Bi₃Ni, variando os parâmetros da rede foram usados pseudopotenciais Ni 58.69340 Ni.pbe-sp-mt_gipaw.UPF e Bi 208.98000 Bi.pbe-d-mt.UPF. Os parâmetros estruturais do cristal nanoestruturado utilizado para os cálculos foram aqueles obtidos para os padrões de difração refinados. Os valores de pressão correspondentes são uma constante definidos na rede e foram determinados a partir da curva pressão-volume da equação EoS-BM [102]. Posteriormente, a estrutura do Bi₃Ni foi relaxada sem restrições em vários valores de pressão de até 30 GPa e a entalpia foi calculada para cada estrutura.

3.2.13 Obtenção de PDF em função da pressão a partir dos padrões DRX refinados

Através das informações cristalográficas obtidas dos refinamentos Rietveld, foi possível construir estruturas de camadas usando como dados de entrada: grupo espacial, parâmetros de rede e coordenadas atômicas dos átomos no software Crystal Office 98[®]. A estrutura de camadas considera os átomos em torno de um átomo "i" específico colocado na origem. O arquivo de saída do software contém o número de coordenação N_{ij} e as distâncias interatômicas R_{ij} de todos os outros átomos em relação ao átomo colocado na origem até uma dada distância escolhida arbitrariamente. Esse processo foi repetido para os átomos ocupantes de cada posição Wyckoff especificada no arquivo *CIF*. Utilizando códigos computacionais em linguagem FORTRAN desenvolvidos pelo Prof. Dr. João Cardoso de Lima (UFSC) [96], calcula-se portanto as funções $S_{ij}(K)$, $S(K)$, $\gamma_{ij}(R)$, $\gamma(R)$, $G(R)$ e $G_{ij}(R)$.

3.2.13 Construção dos Mapas de Fourier

Os mapas de Fourier foram construídos no pacote GSAS-EXPEGUI através da transformada de Fourier do fator de estrutura calculado (função FCLC) pelo refinamento Rietveld ao longo do eixo Z. Para visualizar o arquivo gerado (.grd) no GSAS utilizou-se o programa VESTA. A estrutura 3D foi então fatiadas usando planos em diferentes direções, possibilitando a visualização 2D dos mapas de Fourier.

Resultados e Discussões

4.1 Análise de DRX em condições ambiente

A Figura 4.1 (a) mostra a cinética da síntese da amostra através de medidas de DRX. Na primeira hora de moagem, a energia mecânica é absorvida pelas partículas de pó, preservando a estrutura dos precursores Bi e Ni. Os picos de Bragg indicados pelas setas correspondem ao Ni e todos os outros correspondem aos cristais de Bi. Após 4 horas de moagem, podemos observar o desaparecimento gradual dos picos de Bragg do Ni e, em contra partida temos o surgimento de seis novos picos entre $2\theta = 27$ e 35 graus. Esses novos picos vão se tornando cada vez mais intenso, evidenciando a nucleação ortorrômbica da fase Bi_3Ni . De 7 a 19 horas de moagem, não foi observada evolução significativa nos difratogramas, sendo todos os picos identificados com Bi_3Ni e Bi, comparando com cartões ICSD 391336 [53] e 64703 [103], respectivamente. Todos os DRX foram bem simulados pelo método de Rietveld e os resultados para a fase Bi_3Ni são mostrados na Tabela 4.1. A análise dos tamanhos de cristalitos aparente e das frações de volume relativo das fases são mostradas na Figura 4.1 (b) e (c). A Figura 4.1 (b) indica que a estabilização química da estrutura chegou após 13 horas de moagem, mantendo as fases Bi_3Ni e Bi. A Figura 4.1 (c), mostra os tamanhos médios de cristalitos (T) aumentaram 13% de 4 a 6 horas, indicando o regime de nucleação Bi_3Ni . Nos seguintes tempos de moagem, os tamanhos médios de cristalitos diminuem 26% às 13 horas de moagem, atingindo $T \sim 26$ nm após 16 horas. Os resultados das Figuras 4.1 (b) e (c) indicam uma estabilização dinâmica estrutural com 98% em peso para nanocristalitos Bi_3Ni com 2% em peso para a fase do Bi. A presença de Bi que não reagiu também é observada no Bi_3Ni sintetizado via altas temperaturas e resfriamento lento [49]. O presente trabalho descreve de forma inédita a síntese de cristais de Bi_3Ni produzidos por MS.

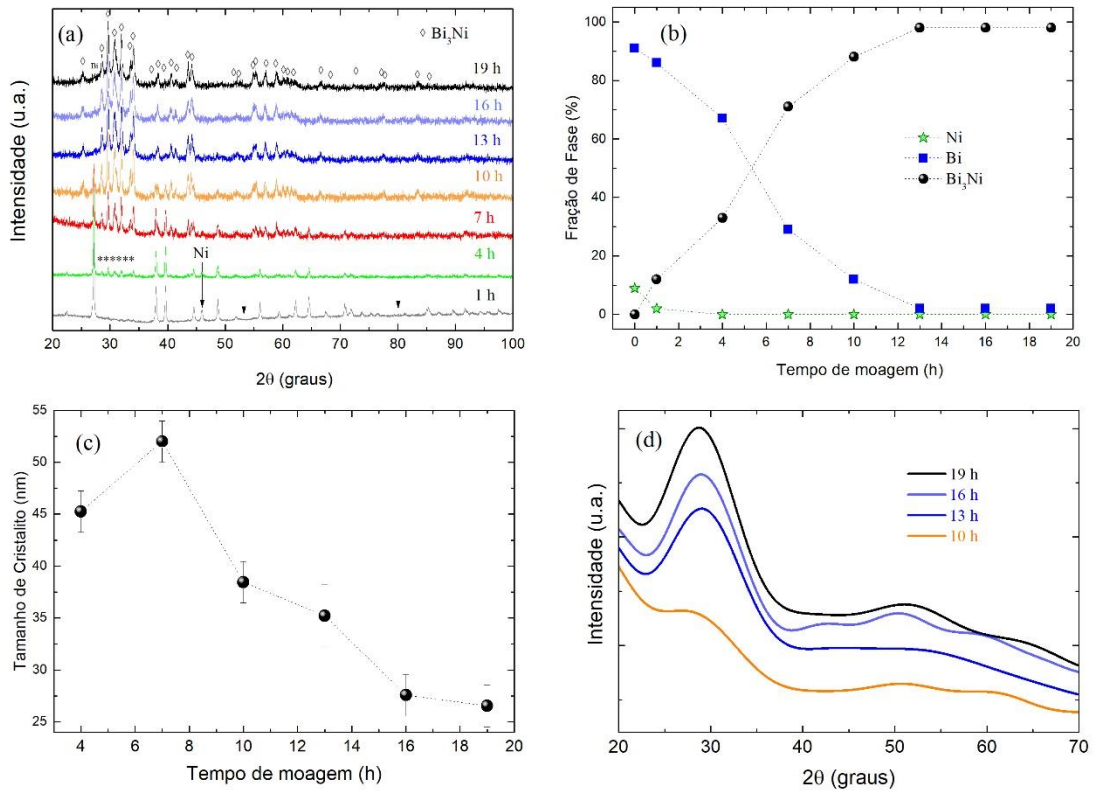


Figura 4. 1 - (a) Padrões de DRX para o compósito Bi₃Ni/ α -Bi₂O₃ para os tempos de moagem 1, 4, 7, 10, 13, 16 e 19 h. (b) fração das fases Bi e Ni em função do tempo de moagem de até 19h. (c) tamanhos médios de cristallitos em função do tempo de moagem e (d) background obtido do refinamento de Rietveld para tempos de moagem de 10, 13, 16 e 19h.

Tabela 4. 1 – Parâmetros de rede, volume e wRp do Bi₃Ni em função do tempo de moagem obtidos pelo método de Rietveld.

Tempo de Moagem (h)	wRp(%)	χ^2	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
4	7.7	1.39	8.890(9)	4.102(1)	11.502(1)	419.49(6)
7	7.0	1.37	8.891(3)	4.106(1)	11.500(1)	419.86(1)
10	7.1	1.31	8.888(1)	4.104(8)	11.495(1)	419.39(5)
13	6.5	1.24	8.893(5)	4.104(3)	11.507(1)	420.03(2)
16	6.4	1.24	8.888(1)	4.102(9)	11.499(9)	419.40(1)
19	6.7	1.55	8.894(1)	4.105(1)	11.506(5)	420.12(3)

A Figura 4.1(d) mostra que existe um aumento do espalhamento difuso de raios-X com o aumento do tempo de moagem e que pode estar associado a formação gradual de uma fase amorfa. Para a análise de Rietveld usando os polinômios de Chebyshev o espalhamento difuso de raios-X mais a nucleação e crescimento de uma possível fase amorfa foram simulados. Observa-se que o halo entre $2\theta \sim 25$ e ~ 40 graus se sobrepõe aos picos ais intensos de Bi_3Ni e aumenta progressivamente. A inclinação do background até aproximadamente 25 graus corresponde ao espalhamento do ar, apesar de uma cara de vácuo ter sido usada. As análises de padrão de DRX medido para 19h de moagem são mostradas na Figura 4.2 (a).

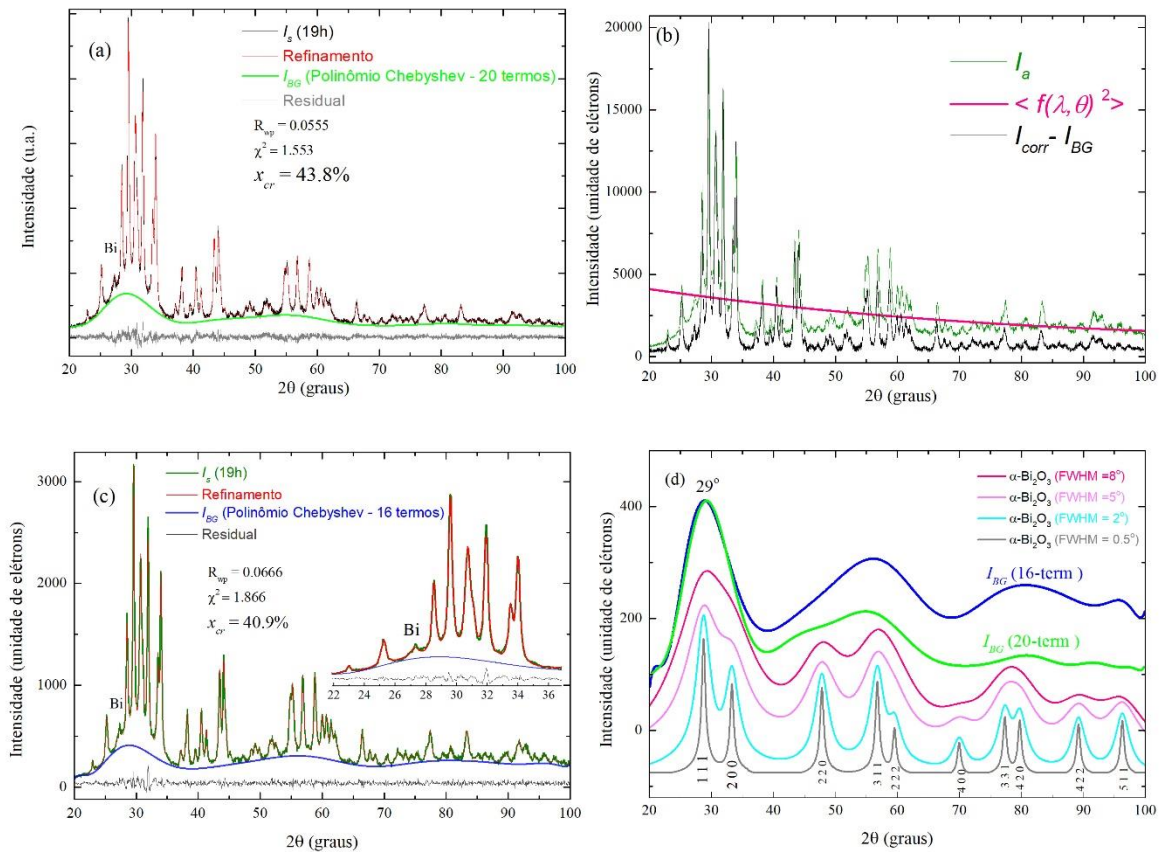


Figura 4. 2 - (a) Padrão de DRX do $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estudado com polinômio de chebyshev de 20 termos: o pico do Bi (impureza) é marcada (b) Padrão de DRX normalizado em unidades de elétrons para amostra com tempo de moagem 19h (linha preta), média fator de dispersão quadrado (linha rosa) e padrão normalizado com fator de dispersão subtraído (linha azul) (c) padrão de DRX do $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ estudado em unidades de elétrons e fundo obtido de ajuste background usando polinômio Chebyshev de 16 termos e (d) comparação do linha de base obtida a partir do refinamento de Rietveld com a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e ajuste de CIF com FWHM ampliado de 2, 4 e 6° .

Dois procedimentos diferentes, usando o método de Rietveld, foram aplicados para estimar a porcentagem de cristalinidade. Um considerando a intensidade de espalhamento medida (I_S), conforme mostra a Figura 4.2 (a) e outro após a correção de espalhamento de Compton [104] (I_{corr}) conforme mostra as Figuras 4.2 (b) e (c). A Figura 4.2 (b) ilustra a normalização de Krogh-Moe-Norman (I_a) [20] e a contribuição do background I_{BG} . A qualidade da normalização pode ser vista pela concordância na região de ângulos altos. O fator de espalhamento quadrado médio $\langle f(K, E) \rangle^2$ de Bi_3Ni foi calculado analiticamente [105]. Na Figura 4.2 (b) observa-se que existe uma forte semelhança entre o perfil alargado do cif da fase de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e background (obtido com o padrão de DRX subtraído o espalhamento incoerente), onde a linha verde contorna bem o perfil da linha do background, dando fortes indícios da presença de nanocristalitos r/ou cluster de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. A Figura 4.2 (c) observa-se que os índices correspondentes de concordância R_{wp} apresenta melhor desvio padrão para um polinômio de Chebyshev com 15 termos. A medida que o número de termos no polinômio aumenta (18 ou 21 termos) o desvio padrão aumenta, assim como também para valores menores termos no polinômio (9 e 12 termos). Na Figura 4.2 (d) é mostrado o cálculo do percentual de cristalinidade para as funções background geradas pelo refinamento Rietveld usando o polinômio de Chebyshev com 9, 12, 15, 18 e 21 termos.

Análises reportadas na literatura indicam que uma superestimativa do número de termos no polinômio de Chebyshev resulta em uma diminuição significativa na estimativa do percentual de fases cristalinas [106]. Gualtieri [107] reportou que para se obter uma boa estimativa é necessário usar um polinômio de Chebyshev com pelo menos 15 termos, sendo que um número de termos menor do que 15 ocorre uma subestimativa da contribuição do background. Já para um número de termos muito maior que 15 ocorre um aumento na correlação dos parâmetros refinados.

Na presente tese, o background foi refinado usando polinômios de Chebyshev com 9, 12, 15, 18 e 21 termos e os índices de confiabilidade do refinamento Rietveld foram extraídos para análise, tendo em vista que o número de termos influi na estimativa do percentual de cristalinidade. A Figura 4.3 (a) mostra os valores obtidos para o índice de confiabilidade do refinamento Rietveld wRp em função do número de termos dos polinômios de Chebyshev usados no refinamento do background. Observa-

se que para número de termos próximo de 15, fornece valores de wRp próximos de 4% e para número de termos maiores ou menores do que 15 os valores de wRp vão aumentando. A Figura 4.3 (b) mostra a variação do percentual de cristalinidade em função do número de termos do polinômio Chebyshev usado no refinamento do background. Podemos ver que o percentual de cristalinidade aumenta para números de termos menores que 12 e diminui para números de termos maiores que 18 [108].

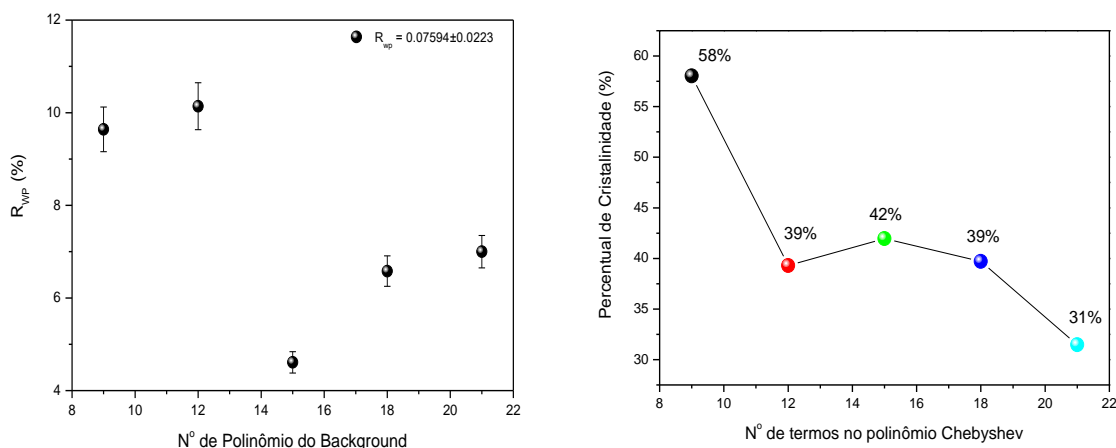


Figura 4.3 - (a) Índice de concordância wRp em relação a quantidade de termos usados no polinômio Chebyshev e (b) percentual de cristalinidade em função do número de termos do polinômio Chebyshev.

4.2 Análise de Microscopias

Através das imagens MEV e análise química com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) para a amostra moída após 19 h, conforme mostrado na Figura 4.4, foram observados aglomerados de pó micrométricos irregulares e ao lado direito, observa-se o mapa químico em cores que mostra uma boa homogeneidade atômica de Bi e Ni, além da presença de oxigênio (O). Nenhuma contaminação por traços de ferro foi observada. O mapeamento na cor verde representa o substrato de Si, sobre o qual as partículas foram fixadas.

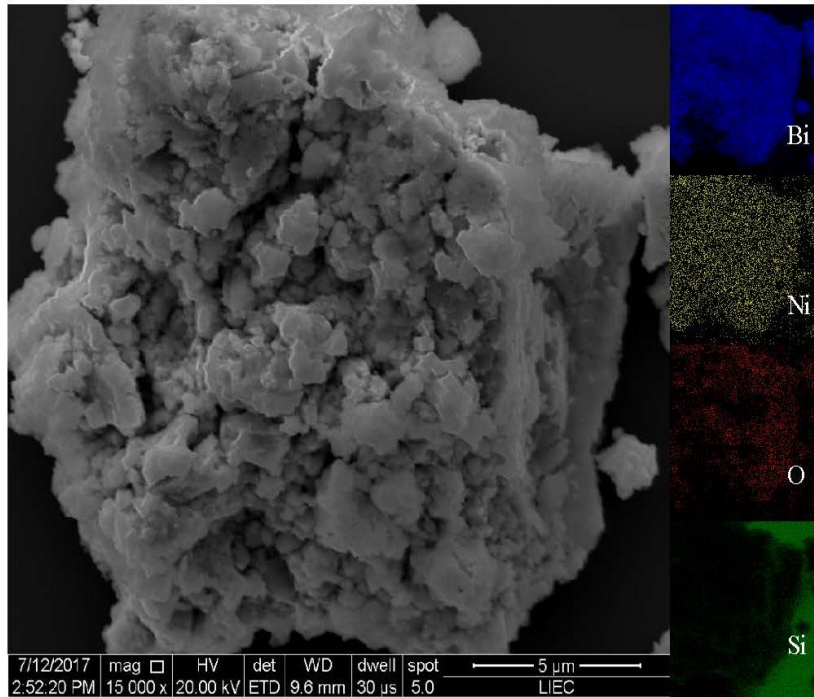


Figura 4. 4 - Imagem SEM do composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e no lado direito o mapeamento químico por EDX da superfície da partícula.

As imagens TEM mostradas na Figura 4.5 (a) - (b) mostram pequenas regiões de uma partícula do pó, onde se observa muitos fragmentos menores que a barra da escala. Uma melhor ampliação em HRTEM é mostrada na Figura 4.5 (b).

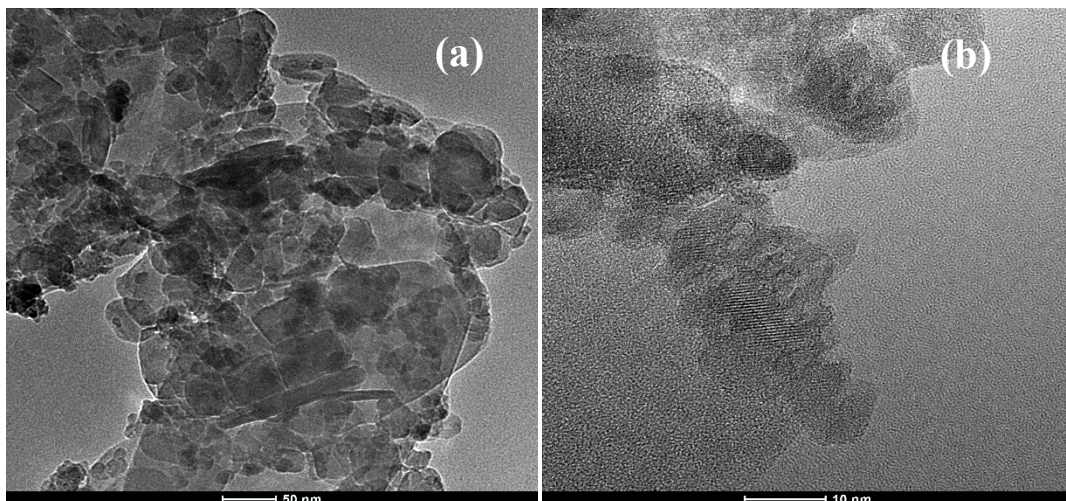


Figura 4. 5 - (a) TEM da amostra $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b) HRTEM da partícula em escala de 10 nm.

A figura 4.6 (a) corresponde à transformada de Fourier (FFT) da área selecionada (SAED) da Figura 4.5 (b). Usando a ferramenta diffractGUI da CrysTBox (Crystallographic Toolbox) [109], o padrão de cristal único obtido foi usado para determinar o eixo da zona e as distâncias interplanares. No painel do diffractGUI inicia-se um procedimento de análises e controle de etapas individuais como medições de pontos (spots) menores e maiores no padrão, detecção da barra de escala gravada na imagem, quando não esse valor pode ser ajustado manualmente, depois inicia-se a detecção de manchas ou anéis de difração na imagem usando métodos de Blod e transformação de Hough para spots. A Figura 4.6 (b) mostra o ajuste para cálculo dos ângulos usando o diffractGUI, onde o número de pontos detectados serve para ajustar uma rede recíproca usando o algoritmo RANSAC que vem implementado no pacote CrysTBox. O conjunto de pontos aceitos no algoritmo detalha os vetores que podem ser aceitos e podem ser visualizados no painel (espaçamento D), com os ângulos mapeados e o eixo da zona calculado a partir das distâncias interplanares teóricas. A Tabela 4.2 (a) apresenta as condições gerais de reflexão permitidas para a estrutura Bi₃Ni conforme a IUCr - União Internacional de Cristalografia. Com isto pode-se determinar os índices de Miller para a estrutura e confirmar com os planos gerados pelo diffractGUI conforme Figura 4.6 (c). Utilizando o CrysTBox cellViewer [34], o padrão de difração de elétrons para o monocristal Bi₃Ni foi calculado usando informações cristalográficas do cartão ICSD 180771. Observa-se na Figura 4.6 (d) um excelente acordo com todos os índices de Miller encontrados no padrão experimental.

Conforme Tabela 4.2 para a estrutura do tipo Pnma (nº 62) as condições gerais de reflexão correspondentes são observadas. Usando a condição exposta nas duas colunas para os índices de Miller gerados na Figura 4.6 (c) pode-se afirmar que os planos obedecem as condições de reflexão. Na Figura 4.6 (d) temos o padrão de difração de elétrons teórico gerado pelo cellViewer do CrysTBox a partir de um cartão CIF e podemos identificar os índices de miller. As distâncias interplanares geradas no procedimento da diffractGUI estão dispostos na Tabela 4.2 (b).

A Figura 4.7 (a) mostra uma região da amostra representativa com dois domínios diferentes. As Figuras 4.7 (b) e (c) correspondem aos nanocristais de Bi_3Ni , enquanto as Figuras 4.7 (d) e (e) foram bem identificadas com o grupo espacial $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ P121/c1, conforme proposto nas análises de fundo do DRX (ver Fig. .2 (d)). Assim, as medidas de HRTEM confirmaram a presença da fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ como clusters com 5 nm de diâmetro aproximadamente.

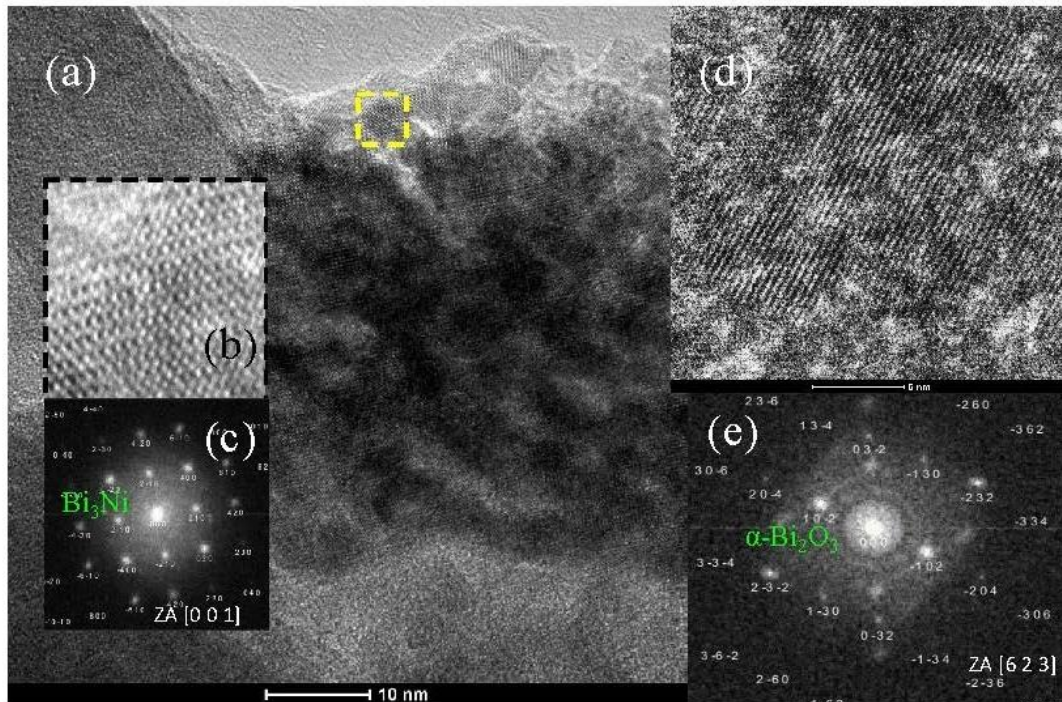


Figura 4. 7 - (a) Imagem TEM do composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b) imagem inserção que mostra uma região aumentada (c) Transformada de Fourier de região aumentada. (d) imagem HRTEM e (e) SAED em clusters com índices de Miller indexados para fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

4.3 Análise de Espectroscopia Raman

As medidas Raman foram realizadas em várias regiões da amostra moída por 19 h, onde foi verificada uma boa homogeneidade de acordo com as medidas de EDX. A Figura 4.8 mostra uma média de todos os espectros Raman enquanto o inset (b) é uma ampliação que mostra números de onda menores. Observa-se o espectro médio Raman foi bem ajustado usando 13 lorentzianas. Os erros de posição de pico são menores que 1 cm^{-1} .

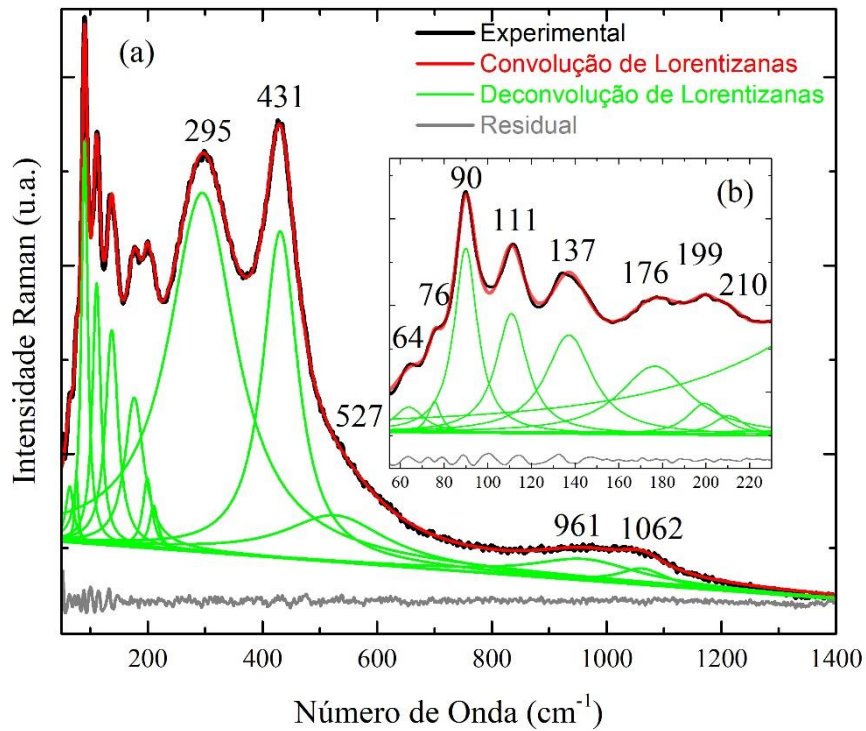


Figura 4. 8 - Espectroscopia Raman do composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ com a deconvolução de lorentziana identificando as bandas existentes (linha verde) e a lorentziana total (linha vermelha) e (b) A inserção mostra os números de onda menores da região.

O Bi_3Ni pertence ao grupo pontual Pnma (D_{2h}), com quatro átomos independentes na representação irreduzível com assimétrica na zona de Brillouin e obedece a equação (4.1)

$$\Gamma = 8\text{B}_{1u} + 4\text{B}_{2u} + 8\text{B}_{3u} + 8\text{A}_g + 4\text{B}_{1g} + 8\text{B}_{2g} + 4\text{B}_{3g} \quad (4.1)$$

Somente modos $\Gamma = 8\text{A}_g + 4\text{B}_{1g} + 8\text{B}_{2g} + 4\text{B}_{3g}$ estão ativos no Raman [110–112]. Pálinskás Rachek No entanto, nenhum desses modos é realmente indexado na literatura, mas recentemente foi relatado para uma amostra bem cristalizadas de Bi_3Ni dois picos Raman bem definidos em torno de 69 e 96 cm^{-1} [113] e com outros não bem resolvido em torno de 55 cm^{-1} e 113 cm^{-1} . Por outro lado, o espectro Raman concorda muito bem com aquele para o óxido $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [47]. Comparando com a referência [47], os picos em 64, 76, 90 e 111 cm^{-1} podem ser associados aos modos de vibração do Bi na estrutura

do Bi_2O_3 e os picos em 137 e 176 cm^{-1} são atribuídos a vibração do par Bi-O. Os picos A_1 ativos no espectro Raman são desviados para vermelho, provavelmente devido a defeitos na rede gerados durante as colisões na moagem. Os seis picos Raman observados entre a faixa 150 a 600 cm^{-1} podem ser atribuídos a vibrações do oxigênio. A ocorrência de picos agudos e largos na estrutura indica forte anarmonicidade relacionada às vibrações dos átomos de oxigênio [47].

4.4 Análise de medidas magnéticas

Os aglomerados (nanoclusters) da fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ vistos nas imagens HRTEM são amplamente utilizado na produção de HTSC [33,34]. A literatura relata que a fase Bi_3Ni possui uma temperatura de transição supercondutora de aproximadamente 4.1 K [114] [44], semelhante à da fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ que apresenta um sinal paramagnético e não linearidade no momento magnético [115]. Portanto, é necessária atenção quanto a interpretação da temperatura magnética para o nano composto $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Dessa forma, medidas de resfriamento a campo zero (ZFC) e resfriamento de campo (FC) foram aplicadas para investigar a possível interação magnética entre as duas nanofases.

Na Figura 4.9 (a) temos a magnetização obtida a 100 Oe em função da temperatura representadas pelas curvas ZFC e FC, revelando um estado diamagnético de Meissner [116] abaixo de 4,1 K com uma transição para o estado normal quando a temperatura fica acima dessa temperatura. Isso é consistente com o observado na literatura para Bi_3Ni [44] e também para $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [49].

A Figura 4.9 (b) mostra a suscetibilidade magnética usando corrente alternada (χ_{AC}) em função da temperatura e com um campo magnético de 5 Oe sobreposto ao seu derivado. Foi obtido $T_c = 3,9$ K, sem diferença significativa entre o nanocomposto deste trabalho e a liga Bi_3Ni na forma bulk nanoestruturada [42]. As Figuras 4.9 (c) mostra as partes reais (χ') e imaginárias (χ'') da suscetibilidade à CA, respectivamente. Pequenos valores de χ' e χ'' indicam pequenos domínios magnéticos e pequena perda de energia devido ao movimento dos vórtices, respectivamente. A Figura 4.9 (d) mostra o ciclo de histerese da amostra a 300 K. Como podemos ver, não foi alcançado o regime de saturação indicando um comportamento superparamagnético, no entanto, no insit da Figura, é possível ver um pequeno comportamento de ferromagnetismo

representado pela histerese. Esse comportamento é particularmente interessante uma vez que o Bi_3Ni puro e o $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ puro têm propriedades semelhantes separadamente. No entanto, os nanocristais de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ podem apresentar campos magnéticos internos [115,117] resultantes de três subsistemas diamagnéticos dos núcleos dos átomos, 2) a contribuição paramagnética e 3) o subsistema de momentos magnéticos ordenados antiferromagneticamente [115]. A contaminação por ferro foi excluída com base nas medições de EDX.

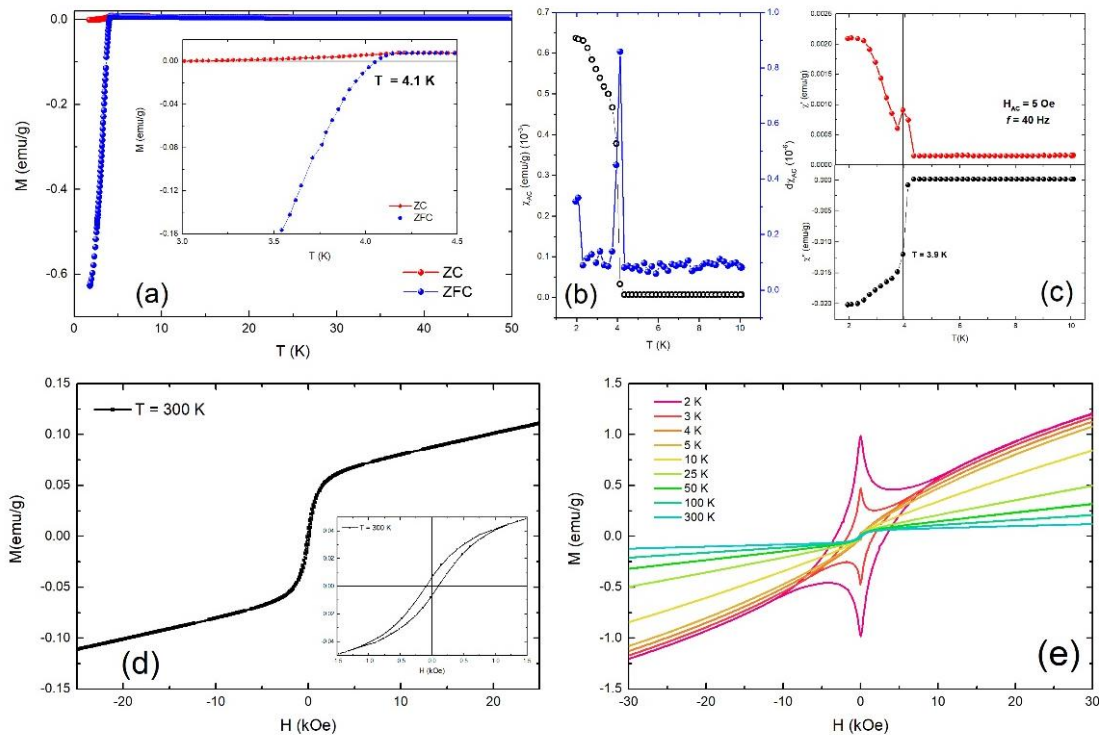


Figura 4. 9 - (a) Magnetização isotérmica CC $M(T)$ em situações de ZFC e FC a 100 Oe para $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (b) suscetibilidade e derivado magnético CA. (c) susceptibilidade magnética CA real (χ') e (d) imaginária (χ'') ambas as situações têm amplitude de 40 Hz e 5 Oe. (e) Magnetização isotérmica ($M(H)$) a 300 K com campo de 100 Oe para $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, a inserção mostra a região de histerese dentro de 1500 Oe nos quatro quadrantes e (f) magnetização isotérmica ($M(H)$) para as temperaturas de 2, 3, 4, 5, 10, 25, 50, 100 e 300 K com campo de 100 Oe para $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

A Figura 4.9 (e) mostra os resultados de medições de magnetização em diversas temperaturas. O estado ferromagnético é claramente observado pela histerese supercondutora nas temperaturas de 4, 3 e 2 K, demonstrando a coexistência de ferromagnetismo e supercondutividade. A causa desses dois estados ordenados, supercondutividade e ferromagnetismo é incerta, embora existam algumas explicações

possíveis, como defeitos, efeitos de tamanho de partícula que influenciam a histerese supercondutora ou a coexistência de dois processos simultâneos de supercondutividade e ferromagnetismo [44,114,118]. O campo de irreversibilidade a 2 K é observado em torno de 10,1 kOe. Este valor é cinco vezes maior do que o relatado no volume Bi₃Ni [105].

4.5 Análise de DRX *in situ* sob altas pressões

A Figura 4.10 (a) mostra os padrões de difração *in situ* em função da pressão aplicado ao composto nanoestruturado Bi₃Ni/ α -Bi₂O₃. Observa-se a presença dos picos referente a estrutura do Bi₃Ni, Bi e a componente não cristalina. O pico indicado por G corresponde ao Re, material da gaxeta usada na DAC. À medida que a pressão aumenta, todos os picos são desviados para valores maiores de 2θ [52,59,119]. As Figuras 4.10 (b) mostra as curvas representando o background extraídos dos refinamentos Rietveld em função da pressão. As Figuras 4.10 (c)-(d) mostram os padrões de DRX em 3,7 e 30 GPa e seus respectivos refinamentos Rietveld. Destas figuras observa-se uma boa concordância entre as curvas experimentais e simuladas. Uma vez que o limite hidrostático do Ne é de 15 GPa, a medida em 30 GPa ultrapassa o limite hidrostático [41].

Os valores dos parâmetros de rede, volume de célula unitária para a fase Bi₃Ni e os índices de confiabilidade wRp e χ^2 para cada pressão [60] estão dispostos na Tabela 4.3. Os baixos valores de (<1) indicam a boa qualidade dos refinamentos.

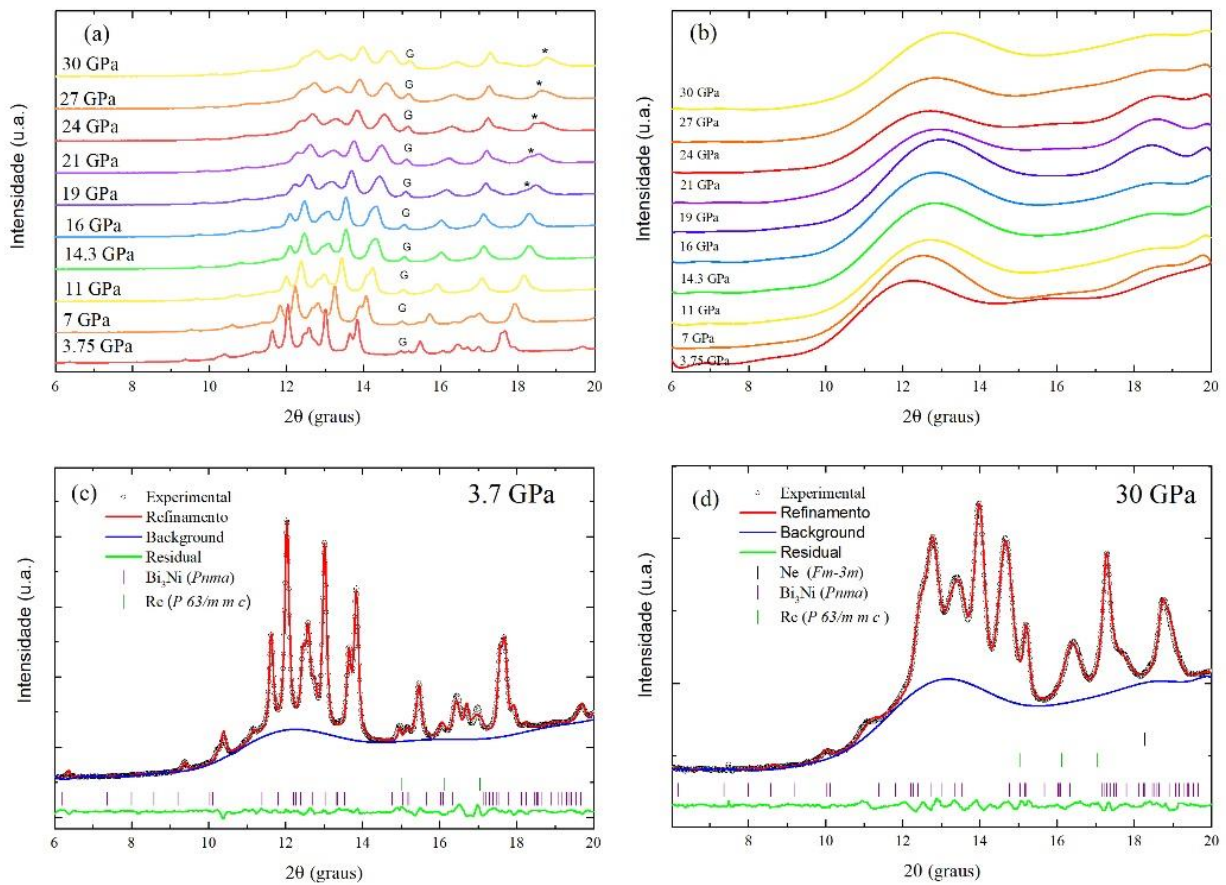


Figura 4. 10 - (a) Padrões XRD *in situ* em função de pressão de até 30 GPa. Os picos de difração marcados com “G” são referentes a gasket de Re e o asterístico (*) Ne cristalino. (b) background (polinômio Chebyshev) em função da pressão até 30 GPa extraído do refinamento Rietveld. (c) Padrão de DRX medido em 3,7 GPa e ajuste Rietveld (d) padrão de DRX medido em 30 GPa e ajuste de Rietveld. As marcas em barra acima da linha residual indicam as posições de pico do CIF.

A razão entre os parâmetros de rede a/c , a/c e b/c em função da pressão para o Bi_3Ni está mostrado na conforme Figura 4.11 (a). Desta figura observa-se pequenas descontinuidade (indicadas por setas na cor rosa) começando em 16 GPa as quais podem estar relacionadas com a instabilidade estrutural fora do regime hidrostático ou com uma mudança elétrica para o comportamento metálico e, em seguida para supercondutor. A Figura 4.11 (b) mostra o refinamento Rietveld para o padrão de DRX medido em 16 GPa, indicando a presença da fase Ne cristalino através da deconvolução das fases.

Em um estudo reportado na literatura sobre o efeito de altas pressões sob o composto SnSe₂, Zhou *et al.*[120] observaram pequenas descontinuidade na razão c/a e, esses pesquisadores as atribuíram ao processo de metalização, seguida de uma transição supercondutora. Estas previsões foram confirmadas experimentalmente. Baseado neste estudo, as pequenas descontinuidades vistas nas razões a/c, a/c e b/c podem estar associadas aos mesmos comportamentos elétricos.

Tabela 4. 3 – Parâmetros de rede, volume, fatores de confiabilidade wRp e χ^2 obtidos dos refinamentos Rietveld para a fase Bi₃Ni.

p (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å³)	wRp (%)	χ^2
CIF (58821)	8.884(1)	4.101(1)	11.485(2)	418.44	-	-
0	8.885 (2)	4.098 (5)	11.49 (8)	418.55 (5)	5.69	1.417
3.7	8.701 (1)	4.033 (1)	11.172 (2)	392.08 (4)	1.06	0.05
7.9	8.565 (4)	3.969 (2)	10.956 (1)	372.48 (2)	0.97	0.04
11	8.468 (2)	3.919 (2)	10.795 (6)	358.31 (3)	0.76	0.02
14.3	8.418 (1)	3.891 (1)	10.699 (5)	350.54 (2)	0.92	0.03
16	8.390 (7)	3.882 (1)	10.656 (2)	347.14 (1)	1.18	0.05
19	8.348 (3)	3.854 (7)	10.584 (4)	340.66 (2)	0.76	0.02
21	8.322 (3)	3.848 (8)	10.507 (2)	336.53 (5)	3.82	0.05
24	8.289 (1)	3.831 (8)	10.421 (1)	330.96 (3)	1.37	0.01
27	8.260 (1)	3.811 (3)	10.390 (2)	327.17 (2)	1.47	0.08
30	8.234 (2)	3.787 (7)	10.322 (5)	321.99 (1)	1.19	0.05

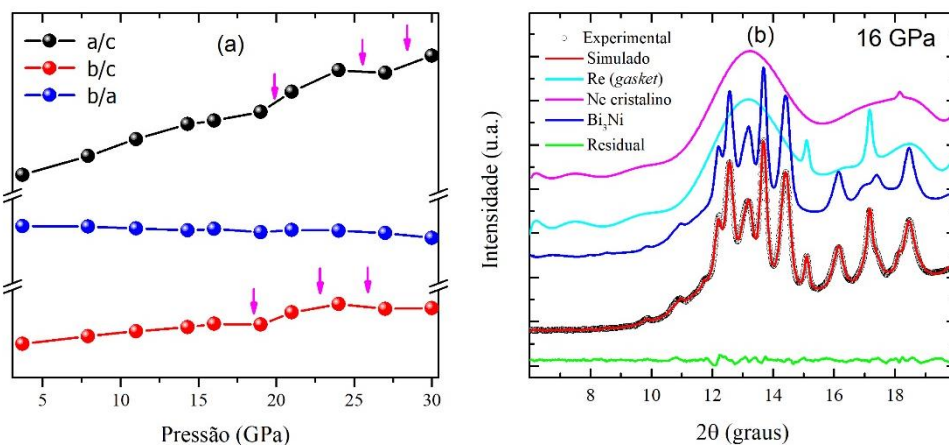


Figura 4. 11 - (a) Dependência de pressão da razão a/c , b/c e b/a de Bi_3Ni . (b) Padrão experimental (círculos abertos) e simulado (linha sólida) de ADXRD para Bi_3Ni na pressão 16 GPa. Intensidade residual (linha verde) e padrão de DRX para Bi_3Ni , Re (gasket) e Ne .

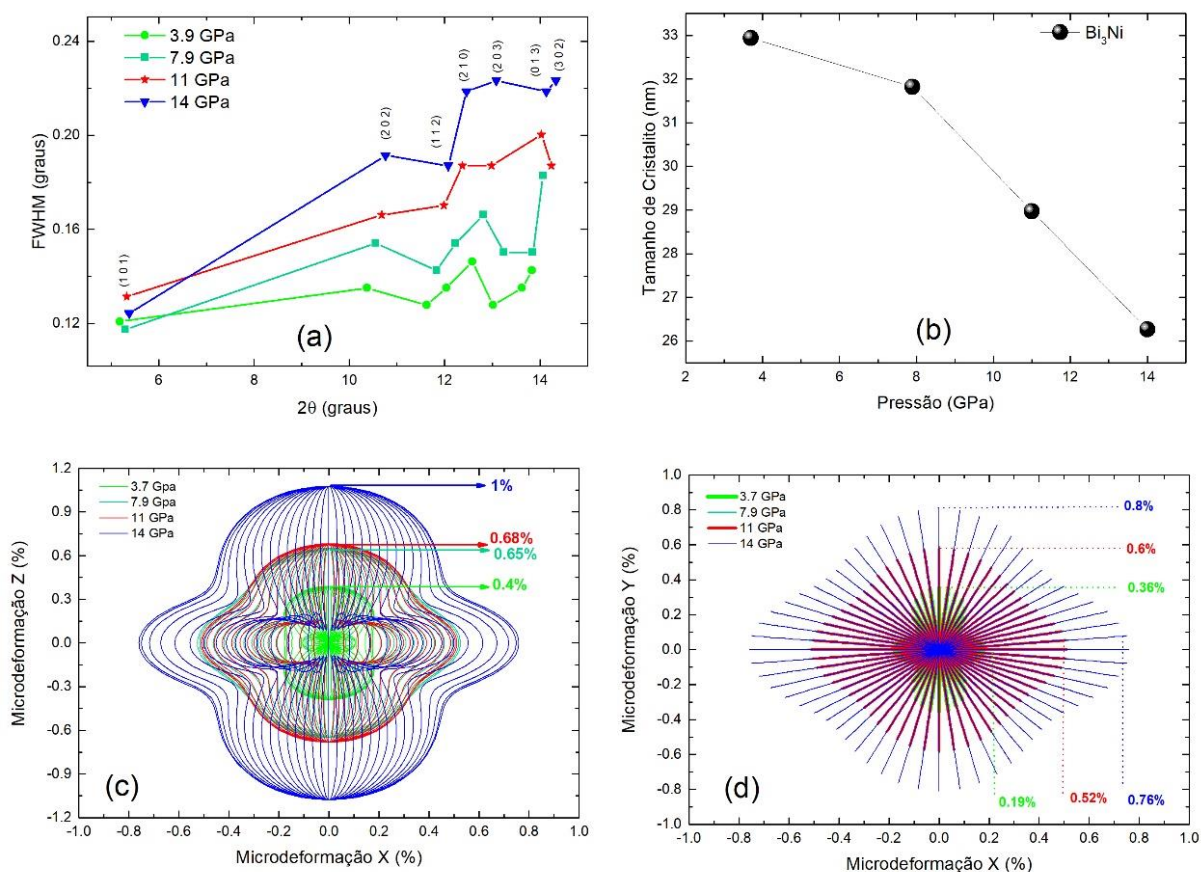


Figura 4. 12 - (a) FWHM versus 2θ para as pressão no regime hidrostático. (b) tamanho médio de cristalito para a fase Bi_3Ni em função da pressão. (c) mapa do percentual de microdeformação eixo z versus eixo x evidenciando os percentuais máximos de deformação. (d) mapa do percentual de microdeformação eixo X versus eixo Y evidenciando os percentuais máximos de deformação.

Através dos refinamentos Rietveld foram extraídas as informações de largura de linha (FWHM) dos principais picos de difração (101), (201), (112), (210), (203), (013) e (302) para os difratogramas no regime hidrostático. Os mesmos foram representados graficamente e estão mostrados na Figura 4.12 (a) onde o perfil de alargamento anisotrópico foi observado conforme o modelo de Stephens [121]. A relação entre o alargamento do pico e 2θ da fase Bi_3Ni não é uma função monotônica, sugerindo uma dependência hkl inerente da estrutura. O aumento maior para os planos (202) e (203) revela defeitos e microdeformações anisotrópicas intrínsecas. A Figura 4.12 (b) mostra o tamanho médio de cristalito aparente obtidos pela equação de Scherrer (usando a equação 3.11) para os difratogramas medidos nas pressões do regime hidrostático, de onde se observa que os cristalitos diminuem de tamanho a medida que a pressão aumenta. O aumento da tensão nos picos podem ser representados graficamente pelos mapas isossuperficiais [70] que usam a dependência da direção da variância microdeformação hkl. As Figuras 4.12 (c) e (d) mostram os mapas 2D que ilustram as diferentes microdeformações hkl na base cartesiana [122] para as pressões dentro do regime hidrostático. A distância da origem à superfície representa o tamanho da microdeformação em porcentagem. As setas coloridas mostram o percentual de microdeformações nas direções [202] e [203] para a amostra Bi_3Ni .

4.6 Análise da dependência dos parâmetros de rede e volume da pressão via EoS

Baseados em cálculos teóricos via DFT para a estrutura do Bi_3Ni sob altas pressões foram obtidas as informações cristalográficas para a estrutura nas pressões de 3, 4, 5, 12, 15, 18, 20, 22, 25, 28 e 30 GPa. A Figura 4.13 (a) mostra a redução do volume de célula unitária em relação a pressão ambiente (0 GPa) normalizado em função das pressões usadas obtidos através dos refinamentos de Rietveld (experimental) e do cálculo DFT realizados para pressões até 30 GPa. Usando a EoS-BM [123,124] foram calculados o módulo volumétrico a pressão ambiente (B_0) e a derivada de primeira da pressão (B') para os dados DFT e experimental. Considerando o regime de hidrostaticidade do Ne e a fixação do valor $V_0 = 418,55 \text{ \AA}^3$ para a fase Bi_3Ni pressão ambiente, o melhor ajuste foi obtido para os valores de 51(6) GPa e 4(4) respectivamente, enquanto para os dados DFT, os valores de B_0 e B' 49(5) GPa e 5(8)

respectivamente. Estes valores mostram uma excelente concordância entre os dados experimentais e teóricos.

Os dados experimentais em todos os valores de pressão até 30 GPa, o melhor ajuste foi obtido para o volume da célula unitária $V_0 = 418,55 \text{ \AA}^3$, e os valores $B_0 = 38 \text{ (2) GPa}$ e $B' = 9 \text{ (4)}$ como mostra a Figura 4.13 (b). Para os dados DFT, o melhor ajuste foi $B_0 = 50 \text{ (1) GPa}$ e $B' = 5.6 \text{ (7)}$ como isto na Figura 4.13 (c). O valor experimental obtido para o módulo volumétrico considerando todas as pressões até 30 GPa pode estar subestimado para pressões, uma vez que ele é melhor cerca de 27%. Isto pode ser devido ao meio transmissor de pressão que não é hidrostático após 15 GPa [10], logo as tensões deviatoriais podem reduzir e/ou aumentar a compressibilidade e, em consequência, pode aumentar e/ou diminuir o valor de B_0 [13-14].

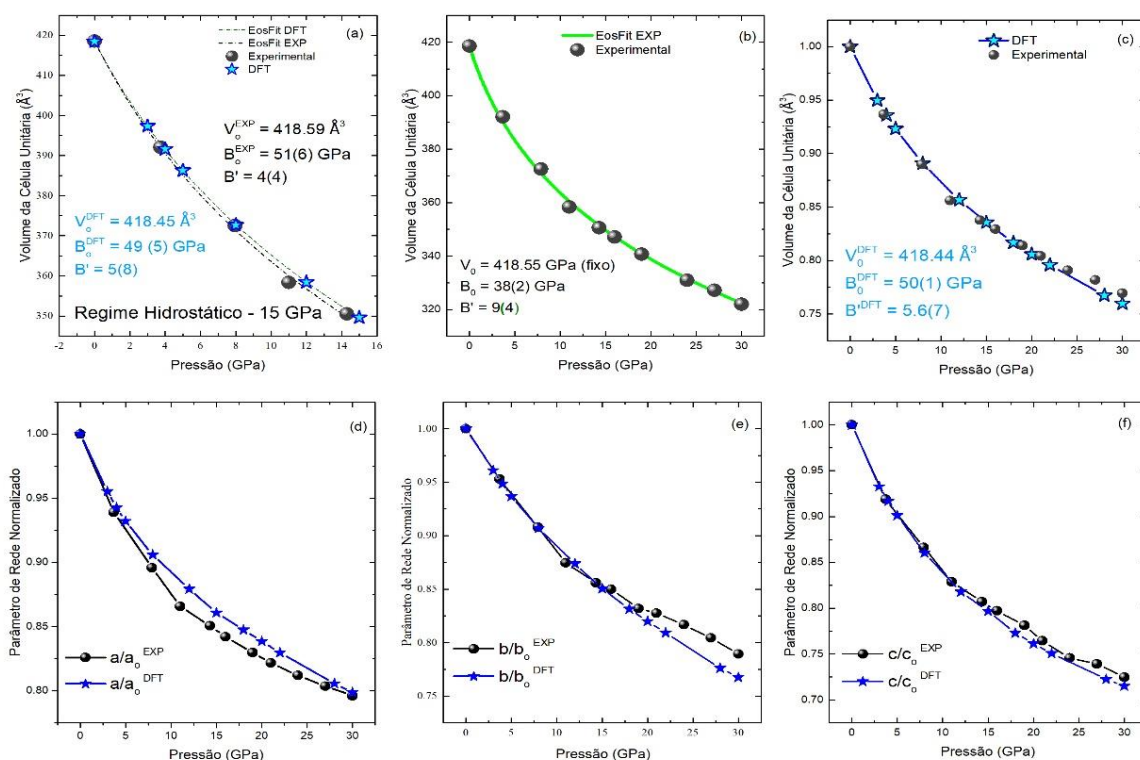


Figura 4.13 - (a) A evolução do volume de célula unitária com a pressão obtido a partir do refinamento de Rietveld (experimental) e cálculos DFT representados pelos símbolos circulares e símbolos de estrela azul, as linhas representam o ajuste da BM EoS. (b) Evolução do volume de célula unitária de Bi_3Ni em função da pressão obtidos do refinamento de Rietveld (experimental) representado pelos símbolos circulares. A linha verde sólida representa a BM EoS para a fase Pnma. (c) A comparação entre a evolução do volume de célula unitária em função da pressão obtido por meio de cálculos DFT, representados pelos símbolos e linhas das estrelas azuis, e para volumes obtidos do refinamento de Rietveld, representados por símbolos circulares pretos. Parâmetros de Rede (d), (e) e (f) normalizados a partir de cálculos DFT e dados experimentais até 30 GPa.

Gati *et al.* [27], estudando as propriedades NiBi₃ em pressões de até 2 GPa, calcularam o módulo volumétrico de 38,5 GPa via DFT. É importante observar que existem variações significativa nos valores obtidos por DFT quando comparados ao valor de Gati *et al.* [27] cerca de 24% ou comparados com os valores experimentais obtidos cerca de 27%. Acima do limite de hidrostaticidade, o efeito do gradiente de pressão e a variação dos parâmetros não podem ser descritos por uma EoS. As Figuras 4.13 (d)-(f) mostram a dependência dos parâmetros de rede e pressão obtidos através dos refinamentos de Rietveld (experimental) e cálculos DFT até 30 GPa. Observa-se que não há descontinuidade significativas no comportamento experimental ou DFT para os parâmetros de rede.

Os valores de $(a/a_0)^3$, $(b/b_0)^3$ e $(c/c_0)^3$ experimental e DFT em funções de pressão foram ajustados a uma EoS-BM nos intervalos hidrostático (até 15 GPa) e até (30 GPa) como mostrado na Figura 4.14.

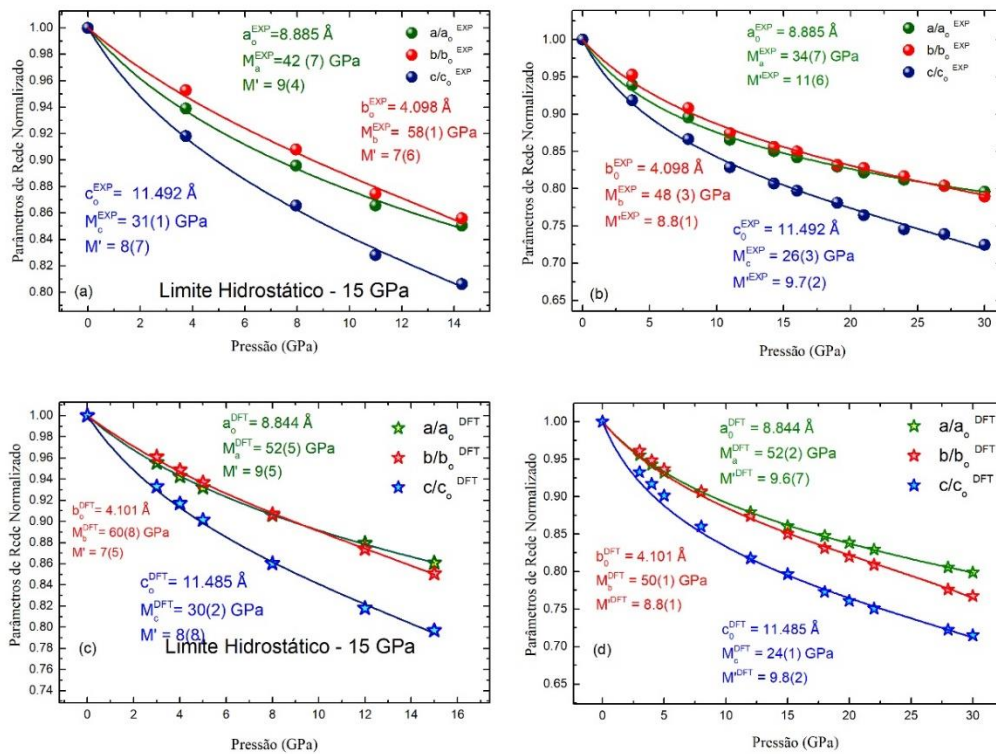


Figura 4. 14 - (a) e (c) Parâmetros da rede normalizados em função da pressão para os dados experimentais e cálculos DFT, enquanto o limite hidrostático de 15 GPa (b) e (d) Parâmetros da rede normalizados em função da pressão para os dados experimentais e cálculos DFT até 30 GPa.

A Figura 4.14 (a) e (c) considera o limite hidrostático de Ne e os melhores ajustes, foram para os dados experimentais ao longo do eixo a, $a-M_0 = 42$ (7) GPa, $a-M' = 9$ (4); e ao longo do eixo b, $b-M_0 = 58$ (1) GPa e $b-M' = 7$ (6) e ao longo do eixo c, $c-M_0 = 31$ (1) GPa e $c-M' = 8$ (7). Para os dados de DFT foram ao longo do eixo a, $a-M_0 = 52$ (5) GPa, $a-M' = 9$ (5); e ao longo do eixo b, $b-M_0 = 60$ (3) GPa e $b-M' = 7$ (9) e ao longo do eixo c, $c-M_0 = 30$ (2) GPa e $c-M' = 8$ (8). A Figura 4.14 (b) e(d) considerando a faixa de pressão de 3,7 a 30 GPa e os melhores ajustes, foram para os dados experimentais valores experimentais. Ao longo do eixo a, $M_0 = 34$ (7) GPa, $aM' = 11$ (6); $b-M_0 = 48$ (3) GPa e $bM' = 8,8$ (1) ao longo do eixo b e $M_0 = 26$ (3) GPa e $cM' = 9,7$ (2) ao longo do eixo c. Para os dados de DFT foram ao longo do eixo a, $a-M_0 = 52$ (2) GPa, $a-M' = 9,6$ (7); $b-M_0 = 50$ (1) GPa e $b-M' = 8,8$ (1) ao longo do eixo b e $c-M_0 = 24$ (1) GPa e $c-M' = 9,8$ (2) ao longo do eixo c. Tais valores estão dispostos na Tabela 4.4.

Os valores de B_0 e B' experimentais e aqueles obtidos via DFT para a fase Bi_3Ni concordam muito bem no regime hidrostático. Por outro lado, os valores considerando pressões até 30 GPa divergem entre si. Já para os valores do módulo de compressibilidade linear tanto experimental quanto via DFT, dentro ou fora do regime de hidrostaticidade concordam muito bem.

Tabela 4. 4 - Valores obtidos dos ajustes a equação de estado de Birch-Murnaghan de terceira ordem para o Módulo de Bulk e módulos lineares (a,b e c).

	Experimental	DFT	Experimental	DFT
	Regime Hidrostático		Fora do Regime Hidrostático	
B_0 (GPa)	51(6)	49(5)	38 (2)	50 (1)
B'	4(4)	5(8)	9(4)	5.6 (7)
$a-M_0$ GPa)	42 (7)	52 (5)	34 (7)	52 (2)
$a-M'$	9 (4)	9(5)	11 (6)	9(7)
$b-M_0$ GPa)	58 (1)	60 (3)	48 (3)	50 (1)
$b-M'$	7 (6)	7(9)	8,8(1)	8,8(1)
$c-M_0$ GPa)	31 (1)	30 (2)	26 (3)	24 (1)
$c-M'$	8 (7)	8(8)	9,7(2)	9,8(2)

A taxa de compressibilidade dos parâmetros de rede foi obtida ajustando uma função polinomial de segunda ordem à equação $\beta_o^i = \left(\frac{1}{i_o}\right) (\partial i / \partial P)_{P=0}$: eixo a = 0,00591, eixo b = 0,004796 e eixo c = 0,007592. Os resultados obtidos apontam que a

energia necessária para causar deformação ao longo dos eixos a e b é cerca de ≈ 2 vezes maior que ao longo do eixo c. Portanto, a direção c sofre variações mais rápidas pois seu módulo de compressibilidade linear é menor.

Tabela 4. 5 - Coordenadas x, y e z do Bi e Ni ocupados nas fases Bi₃Ni.

p (GPa)	Atom	x (EXP)	z (EXP)	p (GPa)	x (EXP)	z (EXP)	p (GPa)	Atom	x (DFT)	z (DFT)	p (GPa)	x (DFT)	z (DFT)
0	Bi1	0.202 (2)	0.392 (2)	21	0.2079 (7)	0.3829 (7)	3	Bi1	0.412(3)	0.183(9)	18	0.413(2)	0.194(9)
	Bi2	0.121 (2)	0.088 (3)		0.1218 (4)	0.0971 (2)		Bi2	0.293(2)	0.888(9)		0.288(2)	0.886(4)
	Bi3	0.088 (5)	0.678 (3)		0.0940 (8)	0.6868 (1)		Bi3	0.387(1)	0.595(8)		0.395(0)	0.595(8)
	Ni	0.405 (5)	0.021 (5)		0.4172 (2)	0.0219 (9)		Ni	0.091(2)	0.519(9)		0.092(5)	0.522(9)
3.7	Bi1	0.2027 (2)	0.3899 (3)	24	0.2059 (2)	0.3794 (9)	4	Bi1	0.412(2)	0.185(1)	20	0.413(3)	0.195(8)
	Bi2	0.1184 (2)	0.0891 (6)		0.1170 (8)	0.0964 (9)		Bi2	0.292(4)	0.888(4)		0.287(9)	0.886(3)
	Bi3	0.0887 (7)	0.6803 (5)		0.0877 (3)	0.6891 (4)		Bi3	0.388(1)	0.595(8)		0.395(1)	0.595(8)
	Ni	0.4041 (9)	0.0198 (9)		0.4241 (5)	0.0232 (8)		Ni	0.091(2)	0.520(1)		0.092(4)	0.523(4)
7.9	Bi1	0.2037 (6)	0.3882 (2)	27	0.2063 (9)	0.3793 (2)	5	Bi1	0.412(2)	0.180(1)	22	0.413(3)	0.196(4)
	Bi2	0.1174 (9)	0.0910 (7)		0.1204 (8)	0.0976 (6)		Bi2	0.291(9)	0.888(1)		0.287(4)	0.886(1)
	Bi3	0.0916 (6)	0.6823 (9)		0.0892 (7)	0.6882 (7)		Bi3	0.389(2)	0.595(8)		0.395(4)	0.595(8)
	Ni	0.4100 (4)	0.0198 (9)		0.4138 (9)	0.0232 (4)		Ni	0.091(5)	0.520(1)		0.092(4)	0.523(4)
11	Bi1	0.2046 (6)	0.3861 (6)	30	0.2068 (4)	0.3805 (7)	8	Bi1	0.412(5)	0.188(8)	25	0.413(2)	0.197(1)
	Bi2	0.1174 (5)	0.0911 (6)		0.1236 (9)	0.0961 (7)		Bi2	0.290(7)	0.887(3)		0.287(1)	0.885(8)
	Bi3	0.0922 (2)	0.6835 (9)		0.0902 (1)	0.6861 (7)		Bi3	0.392(1)	0.595(9)		0.395(7)	0.595(8)
	Ni	0.4202 (3)	0.0197 (8)		0.4128 (4)	0.0227 (2)		Ni	0.092(2)	0.520(8)		0.092(5)	0.523(6)
14.3	Bi1	0.2049 (6)	0.3857 (1)	--	--	--	10	Bi1	0.412(9)	0.190(6)	28	0.413(2)	0.197(9)
	Bi2	0.1171 (3)	0.0924 (2)					Bi2	0.290(1)	0.887(1)		0.286(5)	0.885(6)
	Bi3	0.0925 (9)	0.6843 (6)					Bi3	0.393(0)	0.595(8)		0.396(1)	0.595(8)
	Ni	0.4208 (9)	0.0195 (9)					Ni	0.092(3)	0.521(5)		0.092(6)	0.524(1)
16	Bi1	0.2055 (1)	0.3851 (7)	--	--	--	12	Bi1	0.412(8)	0.191(8)	30	0.413(2)	0.198(4)
	Bi2	0.1172 (9)	0.0932 (2)					Bi2	0.289(4)	0.886(8)		0.286(3)	0.885(4)
	Bi3	0.0933 (1)	0.685 (2)					Bi3	0.393(8)	0.595(9)		0.396(1)	0.595(8)
	Ni	0.4211 (4)	0.0197 (3)					Ni	0.092(4)	0.521(8)		0.092(6)	0.524(1)
19	Bi1	0.2064 (3)	0.384 (7)	--	--	--	15	Bi1	0.412(8)	0.193(1)	--	--	--
	Bi2	0.1173 (5)	0.096 (6)					Bi2	0.288(7)	0.886(3)			
	Bi3	0.0948 (3)	0.6860 (2)					Bi3	0.394(6)	0.596(1)			
	Ni	0.4225 (6)	0.0202 (5)					Ni	0.092(6)	0.522(1)			

4.6 Análise das PDF usando Função de Distribuição de Pares

Para entender a estabilidade da fase Bi₃Ni quando submetida a alta pressão os difratogramas foram investigados pelo método analítico de função de distribuição de pares atômicos. Com os dados de entrada listados na Tabela 4.5 foram construídas estruturas de camadas no programa Cristal Office, onde cada átomo de Bi e Ni foi colocado na origem de uma estrutura de concha e gerado um arquivo chamado *shell structure*. Este arquivo lista os números de coordenação N_{ij} e distâncias interatômicas para as camadas da estrutura. A primeira esfera de coordenação a função $G_{\text{Bi-Bi}}(R)$ contém 6 pares Bi-Bi a $\langle R \rangle = 3,391 \text{ \AA}$; da função $G_{\text{Bi-Ni}}(R)$ contém 1 par Bi-Ni em $\langle R \rangle = 2.684 \text{ \AA}$; e a função $G_{\text{Ni-Ni}}(R)$ contém 1 par Ni-Ni em $\langle R \rangle = 2.645 \text{ \AA}$.

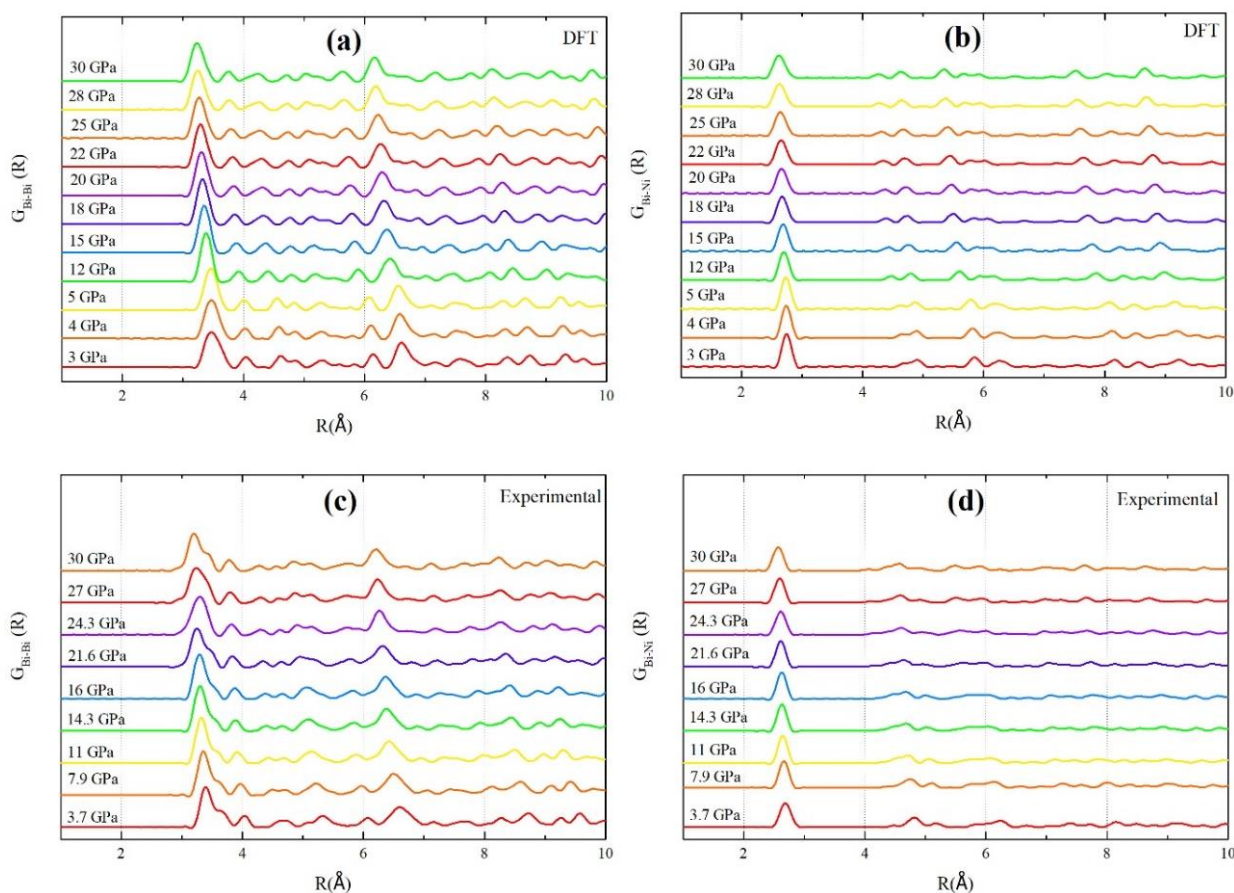


Figura 4. 15 - Dependência de pressão das funções de distribuição de pares parciais $G_{\text{Bi-Bi}}(R)$ e $G_{\text{Bi-Ni}}(R)$ (a) e (b) obtidas pelo cálculo da DFT e (c) e (d) dados experimentais.

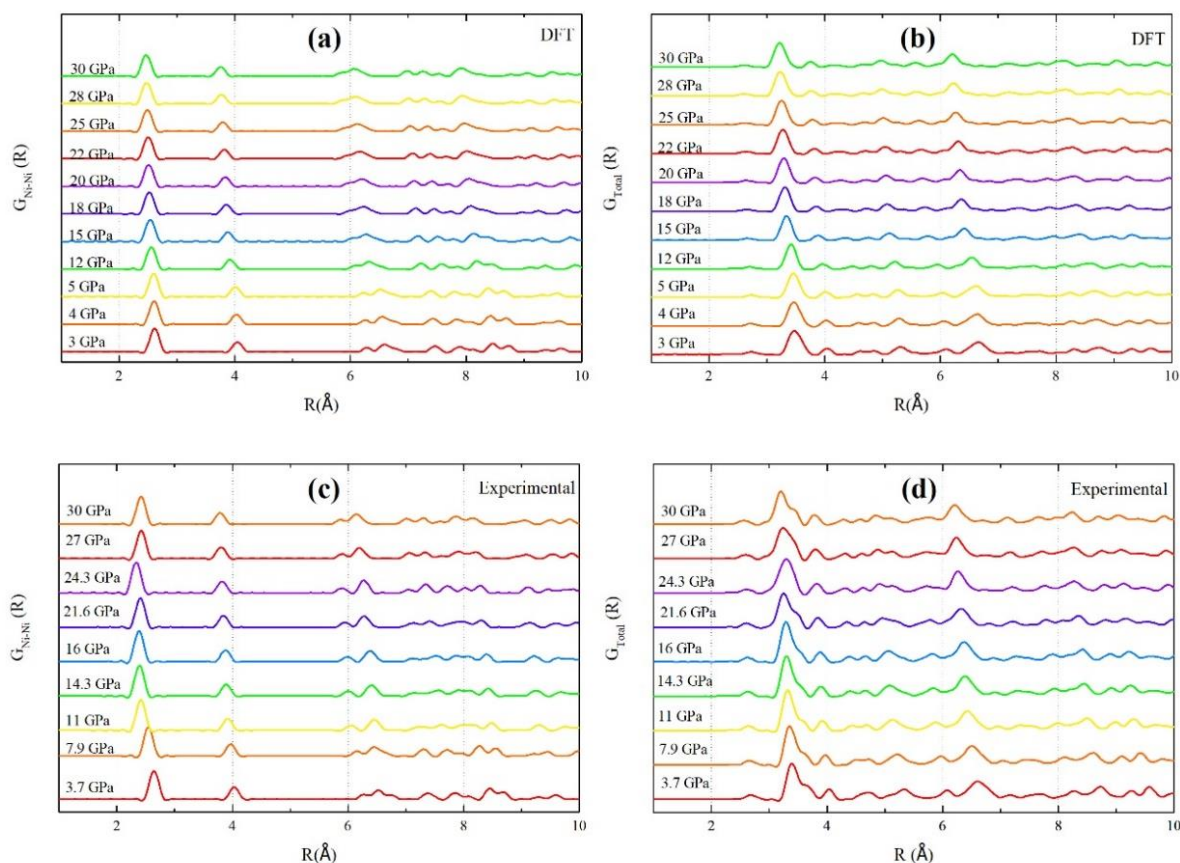


Figura 4. 16 - Dependência de pressão das funções de distribuição parcial de pares $G_{Ni-Ni}(R)$ e $G_{Total}(R)$ (a) e (b) obtidas pelo cálculo da DFT e (c) e (d) dados experimentais.

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram as funções $G_{Bi-Bi}(R)$, $G_{Bi-Ni}(R)$, $G_{Ni-Ni}(R)$ e $G_{Bi3Ni}(R)$ obtidas a partir de refinamentos Rietveld e cálculos DFT. Observa-se que os efeitos da alta pressão na estrutura fazem diminuir lentamente as distâncias interatômicas dos pares Bi-Bi, Bi-Ni e Ni-Ni. Além disso, a comparação das distâncias interatômicas estimadas para ambos os métodos (cálculos experimentais e DFT) são compatíveis. É importante observar que o perfil das curvas $G_{Ni-Ni}(R)$ e $G_{Bi-Ni}(R)$ obtidas a partir de cálculos experimental e DFT são semelhantes, enquanto que para a função $G_{Bi-Bi}(R)$ uma pequena divergência pode ser observada. A função $G_{Bi-Bi}(R)$ obtida dos refinamentos de Rietveld [Figura 4.15 (a)] mostra duas subcamadas parcialmente sobrepostas formando a primeira esfera de coordenação ($R = 3,0$ e $3,8 \text{ \AA}$) e, totalmente sobrepostas em $24,3 \text{ GPa}$ e voltando a se dividir após essa pressão. Por outro lado, há uma ausência de subcamadas parcialmente sobrepostas na primeira camada de coordenação para a função $G_{Bi-Bi}(R)$ obtida pelos cálculos de DFT [Figura 15 (b)]. Os pares Bi-Bi obtidos para

ambos os métodos mostram uma tendência para dividir as primeiras camadas de coordenação localizadas entre $4 \text{ \AA} < R < 5,5 \text{ \AA}$. A primeira camada de coordenação para a função $G_{\text{Bi-Ni}}(R)$ é quase insensível ao efeito da pressão (ver Fig. 5c-d), apenas para $R > 4 \text{ \AA}$ pode ser observada uma tendência de separação das subcamadas. Esse comportamento é mais perceptível para a função $G_{\text{Bi-Ni}}(R)$ dos cálculos de DFT. Para a função $G_{\text{Ni-Ni}}(R)$, a primeira e a segunda esferas de coordenação são quase insensíveis ao efeito da pressão (ver Figura 4.16 a-b). No entanto, pode-se notar uma tendência de sobreposição das subcamadas localizadas em $R > 6 \text{ \AA}$. Como resultado de todos esses efeitos, a função total $G_{\text{Bi}_3\text{Ni}}(R)$ [Figura 4.16 c-d] exibem comportamentos diferentes para as esferas de coordenação.

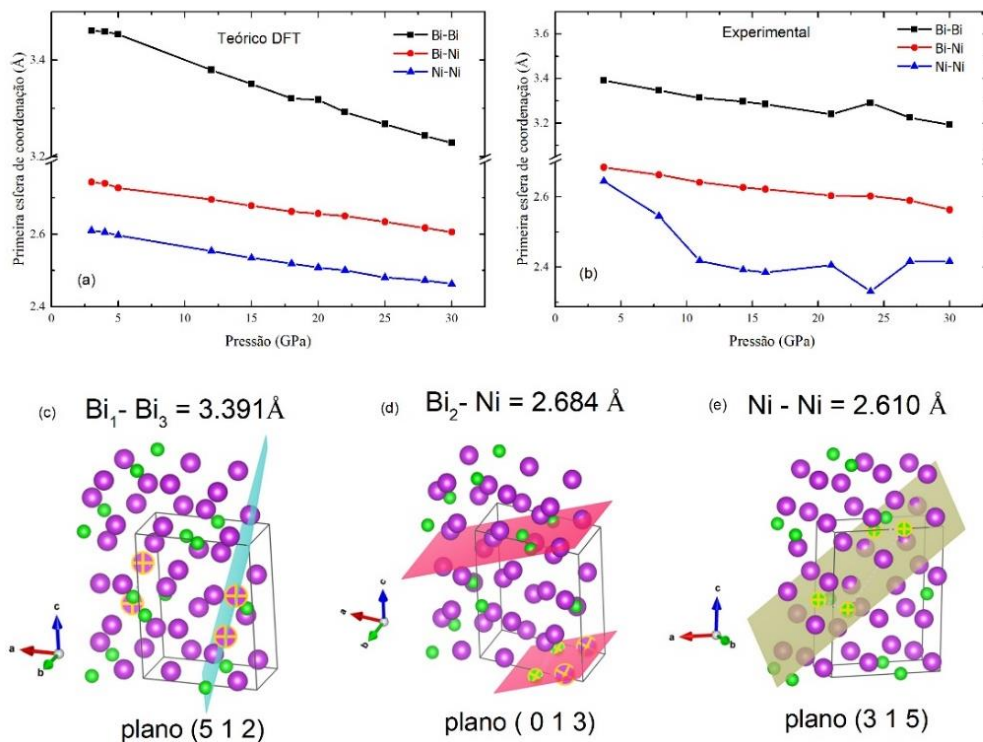


Figura 4. 17 - Distância da primeira esfera de coordenação em função da pressão para os pares Bi-Bi, Bi-Ni e Bi-Ni considerando (a) cálculos de DFT. (b) dados experimentais. (c), (d) e (e) apresentam a direção hkl dos pares atômicos na estrutura Bi_3Ni .

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram que o máximo dos picos para as PDF parcial e total são movidas para a esquerda à medida que a pressão aumenta. Representando graficamente as distâncias na Figura 4.17, observa-se que as distâncias em função da

pressão entre os pares da primeira esfera de coordenação, tem suas ligações encurtadoras tornando a estrutura mais compacta.

As variações significativas nas ligações Ni-Ni experimentais provavelmente estão relacionadas a possíveis variações nos ângulos das ligações nas hastes de compartilhamento de superfície do poliedro NiBi_7 , que são importantes para a estrutura Bi_3Ni [24]. Considerando a distância entre pares atômicos obtidos a partir de informações cristalográficas da DFT, observa-se que, com o aumento da pressão, as distâncias entre os primeiros pares atômicos apresentam uma tendência praticamente linear. No entanto, distâncias obtidas experimentalmente, observamos uma tendência linear de até 21,6 GPa para os pares Bi-Bi e Bi-Ni e, em seguida, as distâncias apresentam divergências. No entanto, as distâncias de ligação para os pares Ni-Ni sofrem variações importantes com o aumento da pressão. As Figuras 4.17 a-c mostram quais pares atômicos da estrutura Bi_3Ni estão na primeira esfera de coordenação, direção hkl e comprimento da ligação para pares atômicos em 3,7 GPa.

O número médio de primeiros vizinhos foram calculados pela área total do primeiro pico da função $g(r)$ representado pela equação (3.49) [125][95]. A Figura 4.18 mostra as funções de distribuição radial total para estrutura do Bi_3Ni em função da pressão e na Tabela 4.5 estão listados os números de coordenação (NC) para as pressões consideradas.

Sabe-se que a desordem química é um dos mecanismos responsáveis pelo processo de decomposição de ligas sob pressão e/ou temperatura, o parâmetro de Cowley-Warren (α_{CW}) foi calculado a fim de se obter a ordem química na primeira esfera de coordenação usando a equação (3.50). O valor obtido foi 0,067, indicando uma tendência de formação de pares atômicos homopolares, e/ou uma tendência para distribuição aleatória [126].

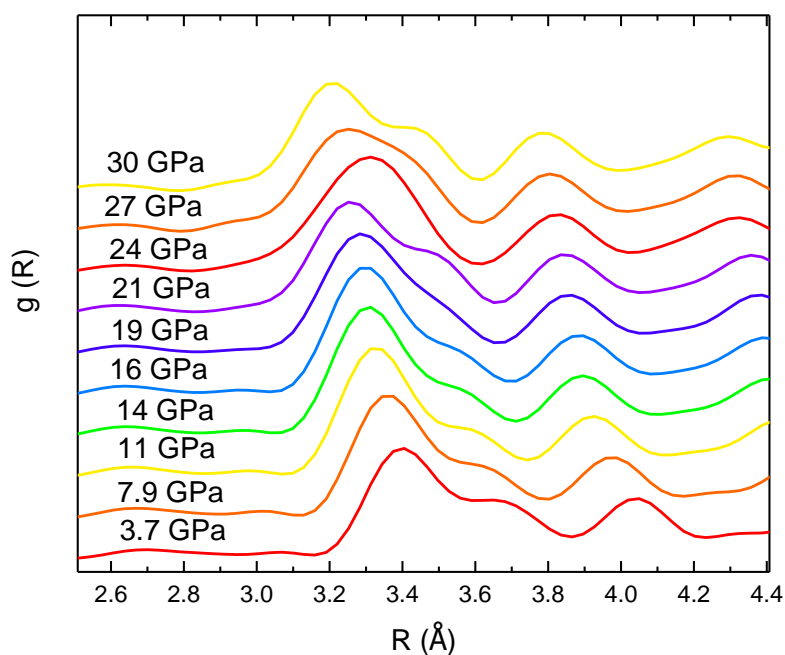


Figura 4. 18 – Função de distribuição radial para a estrutura Bi_3Ni em função das pressões.

Tabela 4. 6 – Número de coordenação calculado pela integração do primeiro pico da função $g(R)$ em função da pressão.

Pressão (GPa)	Número de Coordenação (NC)
3	12,43
7	12,24
11	12,25
14	12,28
16	12,42
19	12,22
21	12,72
24	12,15
27	12,00
30	12,13

Na Tabela 4.6 podemos observa-se que o NC em função da pressão para a estrutura Bi_3Ni permaneceu constante, ou seja, sugerindo que a estrutura ortorrômbica permanece estável sob pressão, pelo menos, até 30 GPa. ao sistema ortorrômbico.

4.7 Mapas de Fourier - Densidade de Elétons

Para estudar a interação e a natureza das ligações primárias entre átomos vizinhos em um plano de interesse específico, foram construídos mapas 2D de contorno de densidade de cargas através do fator de estrutura calculado pelo refinamento Rietveld. A Figura 4.19 a-c mostra os mapas de densidade de elétrons para a fase Bi₃Ni na direção (101) para as pressões 0 GPa ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 3.7 e 30 GPa ($\lambda = 0.06199 \text{ nm}$), onde podemos ver que com a diminuição do volume de célula unitária devido o aumento de pressão os átomos de Bi tendem a se movimentar influenciando a distribuição da densidade de elétrons. As linhas de contorno no plano (101) são desenhadas na faixa de -0.91489 - $3.8282 \text{ e}/\text{\AA}^3$ com intervalo $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

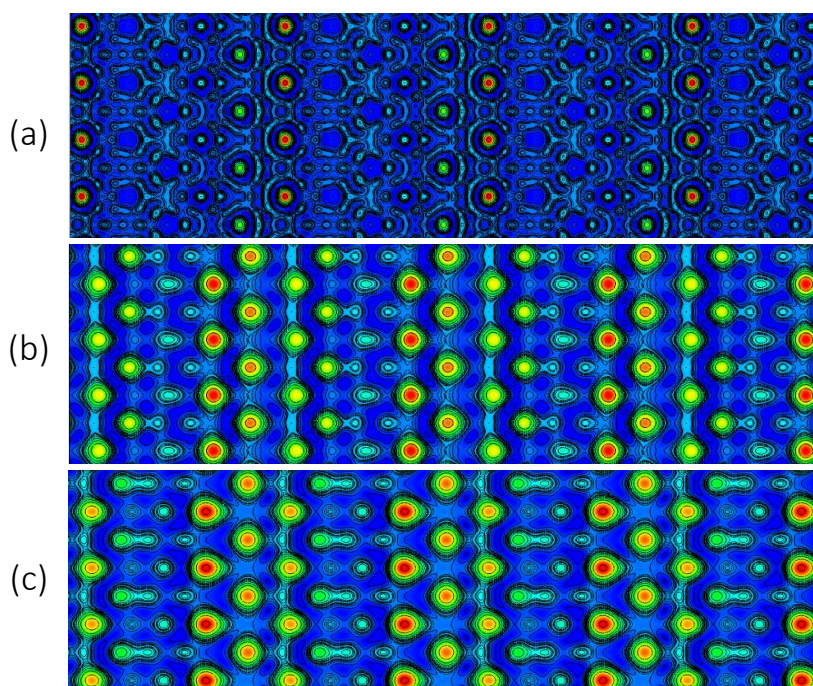


Figura 4. 19 – Mapas de densidade de elétrons para estrutura Bi₃Ni na direção (101) nas pressões (a) 0 GPa, (b) 3.7 GPa e (c) 30 GPa.

A dependência das funções parciais e totais em função da pressão para a fase Bi₃Ni nos permite determinar quais pares atômicos são mais afetados. Com a Figura 4.20 ($G(R)$ para o regime hidrostático) podemos notar que os picos deslocam-se para menores valores de R . Tal comportamento é proveniente do encurtamento das distâncias interatômicas. Com a informação da distância dos pares atômicos podemos

traçar planos que cortam esses átomos e observar a distribuição de densidade de elétrons.

A região rachurada em verde mostra que o primeiro pico na pressão 3.7 GPa referente ao par atômico Bi-Bi encontra-se a 3.40 Å de distância da origem e na pressão 14 GPa desloca-se para posição 3.29 Å. O mesmo pode ser observado na região rachurada em cian onde o pico localizado em 6.6 Å para a pressão de 3.7 GPa toma a posição de 6.37 Å em 14 GPa. Com isso, podemos observar claramente que entre esses átomos temos um encurtamento da distâncias que os separa. Agora se traçarmos um plano na direção (203) na célula do B_3Ni , temos que tal plano corta os átomos de Bi com distância de 3.40 Å, conforme ilustra Figura 4.21 (a) onde podemos ver que os átomos que mais sofrem variações com a pressão na primeira esfera de coordenação são os átomos Bi2-Bi3. O mesmo pode ser visto para a distâncias maiores como 6.6 Å usando o plano (210) conforme Figura 4.19 (b).

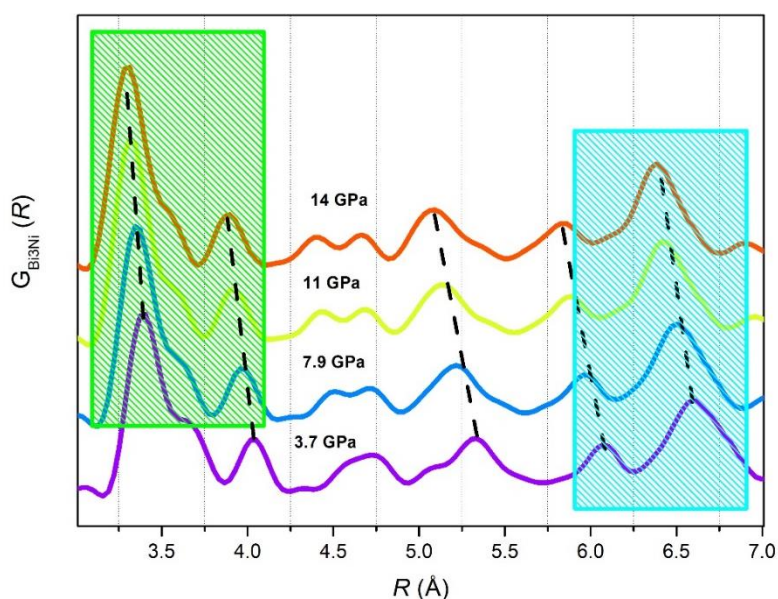


Figura 4. 20 – PDF total do Bi_3Ni para as pressões 3.7, 7.9, 11 e 14 GPa.

Para melhor compreender o que acontece com os átomos Bi2 e Bi3 com o aumento da pressão, foram construídos mapas de Fourier a partir do fator de estrutura calculado pelo refinamento Rietveld onde podemos visualizar a distribuição de

densidade de elétrons para as direções (210) e (203) e vê como os átomos se comportam com o aumento da pressão, dada uma distância da origem.

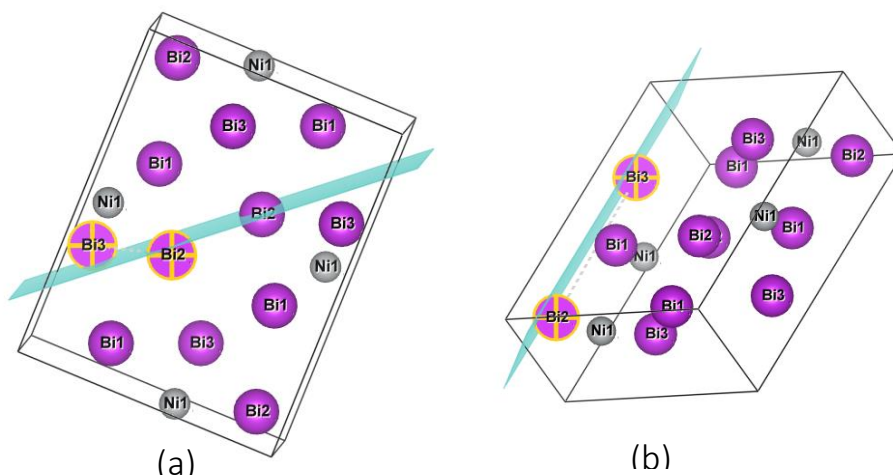


Figura 4. 21 – Célula unitária do Bi_3Ni (a) vista do plano (210) cortando dois átomos de Bi ($\text{Bi}_3\text{-Bi}_2 \sim 3.40 \text{ \AA}$) e (b) vista do plano (203) cortando dois átomos de Bi ($\text{Bi}_3\text{-Bi}_2 \sim 6.6 \text{ \AA}$).

As Figuras 4.22 (a) e (b) mostram os mapas de densidade eletrônica para a estrutura do Bi_3Ni sob altas pressões em regime hidrostático para direção (210) e (203) respectivamente, onde é possível observar um aumento da densidade de elétrons (representado pelo aumento da coloração vermelha e contornos circulares) sendo provocado pela diminuição do volume da célula unitária e sobreposição de nuvens eletrônicas.

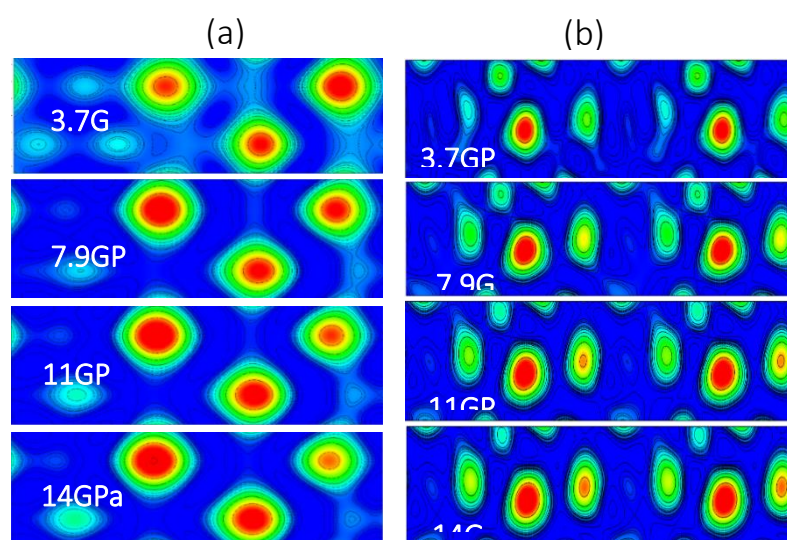


Figura 4. 22 - Densidade de cargas para as pressões de 3,7, 7,9, 11 e 14 GPa, (a) na direção (210) e (b) na direção (203).

Através do refinamento Rietveld foram gerados arquivos CIF com as informações estruturais para a fase Bi_3Ni nas pressões 3.7 GPa e 30 GPa. Visualizando esses arquivos no programa Mercury podemos traçar o plano (101) para observar quais átomos são cortados, vimos que o plano corta átomos de Bi2. No que diz respeito a ligação para átomos de Bi, sabe-se que sua eletronegatividade é 2,02.

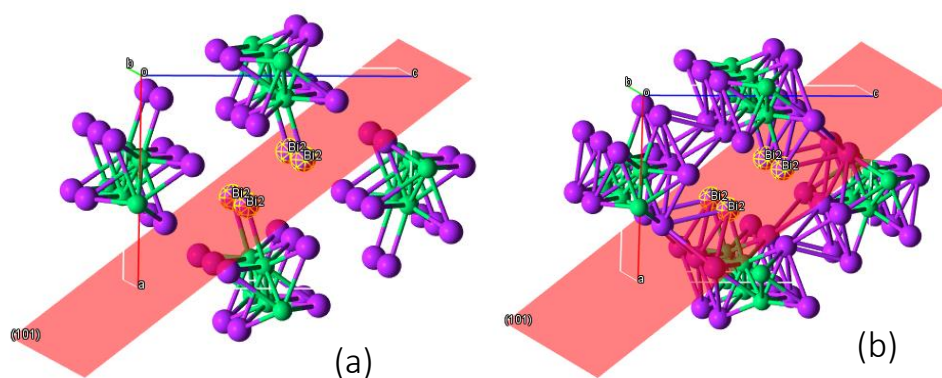


Figura 4. 23 – Projeção do plano (101) na estrutura cristalina do Bi_3Ni (a) em 3,7 GPa e (b) em 30 GPa.

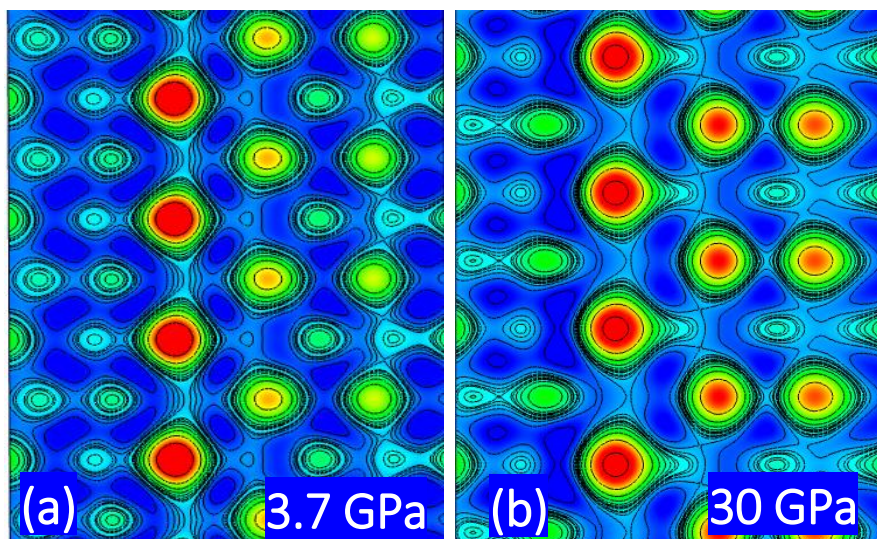


Figura 4. 24 – Mapas de fourier mostrando a destruição de densidade eletrônica para átomos da estrutura de Bi_3Ni na direção (101) (a) na pressão de 3,7 GPa e (b) na pressão de 30 GPa.

O plano (101) a distância de 0.5 da origem da célula unitária do Bi₃Ni para as pressões de 3.7 e 30 GPa, com range de coordenadas fracionadas $-1 < x < 1$, $-1 < y < 4$ e $-1 < z < 0$. Podemos visualizar na Figura 24 as distribuições de densidades de elétrons para os átomos de Bi₂ conforme estão destacados (rachurados em amarelo) na Figura 4.23.

Na Figura 4.24 (a) os átomos de Bi₂ estão separados por uma distância de A. Já na Figura 4.24 (b) os átomos de Bi₂ encontram-se polarizados e com linhas de contorno alongadas na região de ligação, comportamento bem típico de interação compartilhada (ligação covalente[127]), sendo está induzida por pressão.

Conclusões

O composto sintetizado para o sistema Bi-Ni a pressão e temperatura ambiente mostra em seu difratograma uma estrutura cristalina Bi_3Ni ortorrômbica (Pnma) e picos bastante alargados referente a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ juntamente com possível fase amorfa. A análise de Rietveld dos padrões apresentação um excelente acordo entre os difratogramas calculados e o observado. Desta forma podemos dizer que o produto da síntese foi o composto intermetálico $\text{Bi}_3\text{Ni}/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ formado por cristais de Bi_3Ni dispersos com clusters de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidos em 13 horas de moagem de alta energia.

O método simples proposto para determinar o percentual de cristalinidade da amostra utilizando o ajuste de background refinado indica 60% de clusters $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ aproximadamente. A nucleação gradual de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ mostra que a exposição da amostra à atmosfera ambiente desempenha um papel importante. A presença desta fase foi confirmada através de medidas de espectroscopia Raman e difração de elétrons.

As medidas magnetização por campo realizada para o composto nas temperaturas de 2 - 4 K mostram loop de histerese típico de ferromagnetismo coexistindo com a supercondutividade observada. Resultado este que pode ser comparado com alguns relatados na literatura [61,128].

Sob altas pressões as propriedades estruturais do Bi_3Ni combinando dados experimentais e teóricos foram investigadas. Neste trabalho os resultados experimentais obtidos apresentam uma excelente concordância com o resultados teóricos.

Através das técnicas de caracterização estrutural de DRX *in situ* à temperatura ambiente combinadas com as análises Rietveld, PDF e mapas de densidade de elétrons para a fase Bi₃Ni nas pressões de 3.7 até 30 GPa, não foi observada nenhuma transição de fase até a pressão máxima alcançada.

As PDF geradas mostram encurtamento entre os pares atômicos Bi-Bi, Bi-Ni e Ni-Ni com deslocamentos de picos para menores distâncias, porém o número de coordenação permanece constante para a estrutura ortorrômbica (Pnma).

Os mapas de Fourier gerados através dos refinamentos Rietveld, foi observado aumento na densidade eletrônica da fase Bi₃Ni, fato este condicionado a diminuição do volume da célula unitária.

O módulo de volumétrico ou Bulk via DFT de 50 (1) GPa foi obtido, enquanto para dados experimentais o valor de 38(2) GPa foi encontrando. Ambos resultados foram obtidos usando a EoS-BM de 3ª ordem.

O nanocompósito Bi₃Ni/ α -Bi₂O₃ é um material bastante interessante e oportuno para o conjunto de materiais baseados em Bi que exibem supercondutividade e magnetismo coexistentes.

Referências

- [1] V. Filho, Arlindo Villaschi Filho 1 I, 1 (2004) 65–105.
- [2] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 1050–1074. doi:10.3762/bjnano.9.98.
- [3] D. Brabazon, Chapter 04103 - Nanostructured Materials, Elsevier Ltd., 2016. doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.04103-5.
- [4] K. V. Kravchyk, M. Walter, M. V. Kovalenko, A high-voltage concept with sodium-ion conducting β -alumina for magnesium-sodium dual-ion batteries, *Commun. Chem.* 2 (2019) 1–6. doi:10.1038/s42004-019-0186-4.
- [5] T.S. Arthur, N. Singh, M. Matsui, Electrodeposited Bi, Sb and Bi_{1-x}Sb_x alloys as anodes for Mg-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 16 (2012) 103–106. doi:10.1016/j.elecom.2011.12.010.
- [6] C.Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Process Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.
- [7] A. San-miguel, Nanomaterials under high-pressure, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 85. doi:10.1039/b517779k.
- [8] Y. and S.K. Ohishi, Superconductivity at SPring-8, *Spring Res. Front.* (2015) 12–15.
- [9] M. Filsø, E. Eikeland, J. Zhang, S.R. Madsen, B.B. Iversen, Atomic and electronic structure transformations in SnS₂ at high pressures: A joint single crystal X-ray diffraction and DFT study, *Dalt. Trans.* (2016). doi:10.1039/c5dt04532k.
- [10] Z. V. Borges, C.M. Poffo, J.C. De Lima, S.M. Souza, D.M. Trichês, R.S. De Biasi, High-pressure angle-dispersive X-ray diffraction study of mechanically alloyed SnSe₂, *J. Appl. Phys.* (2018). doi:10.1063/1.5053220.
- [11] G. V. Gibbs, F.C. Hill, M.B. Boisen, R.T. Downs, Power law relationships between bond length, bond strength and electron density distributions, *Phys. Chem. Miner.* 25 (1998) 585–590. doi:10.1007/s002690050151.
- [12] Cláudio Antônio Perottoni, Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- [13] Edwin Kemble and Francis Birch, Percy Williams Bridgman, 1970.

- [14] I.F. Silvera, R. Dias, Metallic hydrogen, *J. Phys. Condens. Matter.* 30 (2018) 254003. doi:10.1088/1361-648X/aac401.
- [15] E. Wigner, H.B. Huntington, On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen, 764 (1935). doi:10.1063/1.1749590.
- [16] DAVIDE CASTELVECCHI, Hydrogen yet to prove it's metal -Doubts shroud claimed fulfilment of 80-year quest, *Nature.* 542 (2017) 17.
- [17] P. Loubeyre, F. Occelli, P. Dumas, Observation of a first order phase transition to metal hydrogen near, (2019).
- [18] M.L. Liu, Amy Y and Cohen, Prediction of New Low Compressibility Solids, *Science* (80-.). 245 (1989) 842–842.
- [19] G. Shen, H.K. Mao, High-pressure studies with x-rays using diamond anvil cells, *Reports Prog. Phys.* 80 (2017) 16101. doi:10.1088/1361-6633/80/1/016101.
- [20] P. Taylor, R. Boehler, K. De Hantsetters, High Pressure Research : An New anvil designs in diamond-cells, *High Press. Res.* 24 (2004) 37–41.
- [21] Glenda Chui, diamondoid_anvil_setup_v01_0, Slac Natl. Accel. Lab. (2018). <https://earth.stanford.edu/news/tiny-diamond-anvils-trigger-chemical-reactions#gs.fl2ny3>.
- [22] H. Macdonald, No Title, *Geol. Puzzles Morrison Form. Start. Point.* (2004) <http://serc.carleton.edu/introgeo/interactive/exam>.
- [23] N. Camelia V. Stan, Beavers, Christine M., Kunz, Martin and Tamura, X-Ray Diffraction under Extreme Conditions at the Advanced Light Source, *Quantum Beam Sci.* 2 (2018) 1–33. doi:10.3390/qubs2010004.
- [24] S. Klotz, J.C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media, *J. Phys. D. Appl. Phys.* (2009). doi:10.1088/0022-3727/42/7/075413.
- [25] R. Demchyna, S. Leoni, H. Rosner, U. Schwarz, High-pressure crystal chemistry of binary intermetallic compounds, *Zeitschrift Fur Krist.* 221 (2006) 420–434. doi:10.1524/zkri.2006.221.5-7.420.
- [26] N. Cinca, C.R.C. Lima, J.M. Guilemany, An overview of intermetallics research and application: Status of thermal spray coatings, *J. Mater. Res. Technol.* 2 (2013) 75–86. doi:10.1016/j.jmrt.2013.03.013.
- [27] S. Klotz, J.C. Chervin, P. Munsch, G. Le Marchand, Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009). doi:10.1088/0022-3727/42/7/075413.
- [28] R. Boldt, A. Grigas, M. Heise, T. Herrmannsdörfer, A. Isaeva, S. Kaskel, D. Köhler, M. Ruck, R. Skrotzki, J. Wosnitza, Semimetallic paramagnetic nano-Bi₂Ir and superconducting ferromagnetic nano-Bi₃Ni by microwave-assisted synthesis and room temperature pseudomorphosis, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 638 (2012) 2035–2043. doi:10.1002/zaac.201200125.

- [29] E.A. Kravchenko, V.G. Orlov, V.G. Morgunov, Y.F. Kargin, A. V. Egorysheva, M.P. Shlikov, Local magnetic fields in some bismuth-based diamagnets. A survey of NQR data, in: *Hyperfine Interact.*, 2005: pp. 181–187. doi:10.1007/s10751-005-9027-1.
- [30] T. Locherer, D.L.V.K. Prasad, R. Dinnebier, U. Wedig, M. Jansen, G. Garbarino, T. Hansen, High-pressure structural evolution of HP-Bi₂O₃, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.83.214102.
- [31] L.F. Zhu, X.W. Lei, L. Zhao, M.I. Hussain, G.Z. Zhao, B.P. Zhang, Phase structure and energy storage performance for BiFeO₃–BaTiO₃ based lead-free ferroelectric ceramics, *Ceram. Int.* (2019) 1–10. doi:10.1016/j.ceramint.2019.06.300.
- [32] D.C. Jia, J.H. Xu, H. Ke, W. Wang, Y. Zhou, Structure and multiferroic properties of BiFeO₃ powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3099–3103. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.023.
- [33] R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W.A. Crichton, C.A. Kuntscher, J. Kreisel, Effect of high pressure on multiferroic BiFeO₃, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.79.184110.
- [34] S.M. Clarke, J.P.S. Walsh, M. Amsler, C.D. Malliakas, T. Yu, S. Goedecker, Y. Wang, C. Wolverton, D.E. Freedman, Discovery of a Superconducting Cu–Bi Intermetallic Compound by High-Pressure Synthesis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 13446–13449. doi:10.1002/anie.201605902.
- [35] J.P.S. Walsh, S.M. Clarke, Y. Meng, S.D. Jacobsen, D.E. Freedman, Discovery of FeBi₂, (2016) 2–6. doi:10.1021/acscentsci.6b00287.
- [36] S.M. Clarke, M. Amsler, J.P.S. Walsh, T. Yu, Y. Wang, Y. Meng, S.D. Jacobsen, C. Wolverton, D.E. Freedman, Creating Binary Cu-Bi Compounds via High-Pressure Synthesis: A Combined Experimental and Theoretical Study, *Chem. Mater.* 29 (2017) 5276–5285. doi:10.1021/acs.chemmater.7b01418.
- [37] J.P.S. Walsh, D.E. Freedman, High-Pressure Synthesis: A New Frontier in the Search for Next-Generation Intermetallic Compounds, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 1315–1323. doi:10.1021/acs.accounts.8b00143.
- [38] R. Hake, D.E. Mapothee, Effect of pressure on the superconducting transition of lead, *J. Phys. Chem. Solids.* 1 (1956) 199–208.
- [39] B. Ling, X.W. Sun, J.L. Zhao, Y.Q. Shen, Z.L. Dong, L.D. Sun, S.F. Li, S. Zhang, One-Dimensional Single-Crystalline Bismuth Oxide Micro/Nanoribbons: Morphology-Controlled Synthesis and Luminescent Properties, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 8322–8327. doi:10.1166/jnn.2010.3051.
- [40] J. Toudert, R. Serna, I. Camps, J. Wojcik, P. Mascher, E. Rebollar, T.A. Ezquerra, Unveiling the Far Infrared-to-Ultraviolet Optical Properties of Bismuth for Applications in Plasmonics and Nanophotonics, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 3511–3521. doi:10.1021/acs.jpcc.6b10331.
- [41] E. Bhatia, A. Talapatra, J.R. Mohanty, K. Senapati, Superconductivity, Kondo effect, and observation of self-organized pattern formation in intermetallic NiBi₃

- thin films, *Intermetallics*. 94 (2018) 160–164. doi:10.1016/j.intermet.2018.01.005.
- [42] J. Kumar, A. Kumar, A. Vajpayee, B. Gahtori, D. Sharma, P.K. Ahluwalia, S. Auluck, V.P.S. Awana, Physical property and electronic structure characterization of bulk superconducting Bi₃Ni, *Supercond. Sci. Technol.* 24 (2011). doi:10.1088/0953-2048/24/8/085002.
- [43] O. V. Duchenko, V.I. Dybkov, Determination of NiBi₃ reaction-diffusion constants in Ni-Bi couples, *J. Mater. Sci. Lett.* (2004). doi:10.1007/bf00270989.
- [44] T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitza, D. Köhler, R. Boldt, M. Ruck, Structure-induced coexistence of ferromagnetic and superconducting states of single-phase Bi₃Ni seen via magnetization and resistance measurements, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 3–6. doi:10.1103/PhysRevB.83.140501.
- [45] T. Herrmannsdörfer, F. Pobell, Superconductivity at ultralow temperatures and its interplay with nuclear magnetism, *Front. Supercond. Mater.* (2005) 71–107. doi:10.1007/3-540-27294-1_2.
- [46] W.D. Pyrz, S. Park, T. Vogt, D.J. Buttrey, S. Carolina, S. Carolina, Electron Beam-Induced Fragmentation and Dispersion of Bi - Ni Nanoparticles, 2 (2007) 10824–10828.
- [47] S. Kirklin, J.E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J.W. Doak, M. Aykol, S. Rühl, C. Wolverton, The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies, *Nat. Publ. Gr.* (2015). doi:10.1038/npjcompumats.2015.10.
- [48] J.E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, C. Wolverton, Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: The open quantum materials database (OQMD), *Jom.* 65 (2013) 1501–1509. doi:10.1007/s11837-013-0755-4.
- [49] J. Kumar, A. Kumar, A. Vajpayee, B. Gahtori, D. Sharma, P.K. Ahluwalia, S. Auluck, V.P.S. Awana, Physical property and electronic structure characterization of bulk superconducting Bi₃Ni, *Supercond. Sci. Technol.* (2011). doi:10.1088/0953-2048/24/8/085002.
- [50] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, Mechanically alloyed nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* (2013). doi:10.1016/j.pmatsci.2012.10.001.
- [51] L. Takacs, Self-sustaining reactions induced by ball milling, 2002.
- [52] M.L. Takeno, G.A. da Silva, D.M. Trichês, A. Ghosh, S.M. de Souza, Structural studies of the layered SnSe produced by mechanical alloying and melting technique, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 489–495. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.159.
- [53] M. Ruck, T. Söhnel, Transmissionsoptimierte einkristallstrukturbestimmung und elektronische struktur von Bi₃Ni, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.* 61 (2006) 785–791.

- [54] M. Ruck, T. Soehnel, Transmission-Optimized Single-Crystal Structure Determination and Electronic Structure of Bi₃Ni., *ChemInform.* (2006). doi:10.1002/chin.200641005.
- [55] P. Nedellec, F. V. Creppy, L. Dumoulin, J.P. Burger, Anomalous electrical resistivity of Bi₃Ni, *Phys. Lett. A.* (1985). doi:10.1016/0375-9601(85)90806-0.
- [56] Y. Fujimori, S. Kan, B. Shinozaki, Superconducting and Normal State Properties of NiBi₃, *J. Phys. Soc. Japan.* 69 (2000) 3017–3026.
- [57] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Mater.* 1 (2013). doi:10.1063/1.4812323.
- [58] P.C.C. and S.L.B. E. Gati, L. Xiang, L. Wang, S.Manni, Effect of pressure on the physical properties of the superconductor NiBi₃, *J. Phys. Condens. Matter* *Accept.* (2018) 16. doi:10.1088/1361-648X/aaf03a.
- [59] S.H. Gonsalves, Y.A. Opata, L.B.L.G. Pinheiro, A.C. Da Silva Leal, J.F.H.L. Monteiro, E.C. Siqueira, A.V.C. De Andrade, A.R. Jurelo, Superconductivity and magnetism in intermetallic Bi₃Ni_{1-x}Fe_x superconductor, *Solid State Commun.* 242 (2016) 6–10. doi:10.1016/j.ssc.2016.05.005.
- [60] J.A. Chervenak, J.M. Valles, Pair breaking by magnetic impurities in ultrathin superconducting Alms: T, degradation mechanisms in disordered superconductors, 1995.
- [61] X. Zhu, Surface-induced magnetic fluctuations in a single-crystal NiBi₃ superconductor, 024527 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.86.024527.
- [62] G. Mucsi, A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill, *Chem. Eng. Res. Des.* (2019). doi:10.1016/j.cherd.2019.06.029.
- [63] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, Mechanically alloyed nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 383–502. doi:10.1016/j.pmatsci.2012.10.001.
- [64] C.C. Koch, J.D. Whittenberger, Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics.* 4 (1996) 339–355. doi:10.1016/0966-9795(96)00001-5.
- [65] Y.N. Jo, K. Prasanna, S.H. Kang, P.R. Ilango, H.S. Kim, S.W. Eom, C.W. Lee, The effects of mechanical alloying on the self-discharge and corrosion behavior in Zn-air batteries, *J. Ind. Eng. Chem.* 53 (2017) 247–252. doi:10.1016/j.jiec.2017.04.032.
- [66] M.H. Enayati, F.A. Mohamed, Application of mechanical alloying/milling for synthesis of nanocrystalline and amorphous materials, *Int. Mater. Rev.* 59 (2014) 394–416. doi:10.1179/1743280414Y.0000000036.
- [67] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, 3rd cycle, France, 2011.
- [68] J. Liu, High pressure x-ray diffraction techniques with synchrotron radiation *, *Chin. Phys. B.* 25 (2016) 076106. doi:10.1088/1674-1056/25/7/076106.

- [69] R.B.V.D. A.C. Larson, General Structure Analysis System (GSAS), 748 (2004).
- [70] P.W. Stephens, Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction, (1999).
- [71] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [72] C.A. PEROTTONI, J.A.H. da. F. de altas JORNADA, Física de Altas Pressões e a Câmara de Bigornas de Diamante, *Rev. Física Apl. e Instrumentação.* 17 (2004) 39–52.
- [73] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *J. Franklin Inst.* 30 (1944) 244–247. doi:10.1073/pnas.9.11.370.
- [74] R.J. Angel, J. Gonzalez-Platas, M. Alvaro, EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations, *Zeitschrift Fur Krist.* 229 (2014) 405–419. doi:10.1515/zkri-2013-1711.
- [75] F. Birch, Isotherms of the rare gas solids, *J. Phys. Chem. Solids.* 38 (1977) 175–177. doi:10.1016/0022-3697(77)90162-7.
- [76] D. Lisjak, A. Mertelj, Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications, *Prog. Mater. Sci.* 95 (2018) 286–328. doi:10.1016/j.PMATSCI.2018.03.003.
- [77] Adrianus J. Dekker, Chapter 19 - Ferromagnetism, Antiferromagnetism, and Ferrimagnetism, in: *Solid State Phys.*, Macmillan Publishers Limited, 1981. doi:10.1016/b978-0-7204-0706-8.50009-5.
- [78] L. Néel, Antiferromagnetism and ferrimagnetism, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 65 (1952) 869–885. doi:10.1088/0370-1298/65/11/301.
- [79] C.R. Simovski, Bloch material parameters of magneto-dielectric metamaterials and the concept of Bloch lattices, *Metamaterials.* 1 (2007) 62–80. doi:10.1016/j.metmat.2007.09.002.
- [80] L.N.C. and J.R.S. J. Bardeen, Theory of Superconductivity, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175–1204. doi:10.1103/PhysRev.108.1175.
- [81] R.E. Smallman, A.H.W. Ngan, R.E. Smallman, A.H.W. Ngan, Chapter 8 – Physical Properties, *Mod. Phys. Metall.* (2014) 317–356. doi:10.1016/B978-0-08-098204-5.00008-0.
- [82] A.L. dos Santos, A.G. Presotto, M.P.C. Júnior, G.A. de Brito, C.L. Carvalho, R. Zadorosny, Experimento demonstrativo de levitação supercondutora: Ferramenta para problematização de conceitos físicos, *Rev. Bras. Ensino Fis.* 37 (2015). doi:10.1590/S1806-11173721751.
- [83] X. Yan, Q. Gu, Coexistence of p-wave cooper pairing and ferromagnetism, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 493 (2013) 39–41. doi:10.1016/j.physc.2013.03.016.
- [84] A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran, Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012)

144. doi:10.1109/IROS.2015.7353724.

- [85] R. Krahne, L. Manna, G. Morello, A. Figuerola, C. George, S. Deka, *Physical Properties of Nanorods*, 2009. doi:10.1007/978-3-642-36430-3.
- [86] O. Petravic, Superparamagnetic nanoparticle ensembles, *Superlattices Microstruct.* 47 (2010) 569–578. doi:10.1016/j.spmi.2010.01.009.
- [87] and J.C.D. M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M.Vargas, Influence of oxygen on the optical properties of silver nanoparticles, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 6545–6550. doi:10.1166/jnn.2008.017.
- [88] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetism materials*, Third Edit, New York, 2016.
- [89] V. Petkov, *Pair Distribution Functions Analysis*, in: *Charact. Mater.*, John Wiley & Sons, Inc., 2012. doi:10.1002/0471266965.com159.
- [90] B.H. Toby, S.J.L. Billinge, Determination of standard uncertainties in fits to pair distribution functions, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* (2004). doi:10.1107/S0108767304011754.
- [91] Y.Waseda and M.Ohtani, Structural Analysis of monoatomic liquids by X-ray diffraction, *Bull. Res. Inst. Miner. Dress. Metall.* 27 (1971).
- [92] N. Norman, The Fourier transform method for normalizing intensities, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 370–373. doi:10.1107/S0365110X57001085.
- [93] J.C. De Lima, D. Raoux, J.M. Tonnerre, D. Udlon, K.D. Machado, T.A. Grandi, C.E.M. De Campos, T.I. Morrison, Structural study of an amorphous NiZr 2 alloy by anomalous wide angle X-ray scattering and Reverse Monte Carlo simulations, 2002.
- [94] T.E. Faber, J.M. Ziman, A theory of the electrical properties of liquid metals, *Philos. Mag.* 11 (1965) 153–173. doi:10.1080/14786436508211931.
- [95] A. Burian, J. Koloczek, J.C. Dore, A.C. Hannon, J.B. Nagy, A. Fonseca, Radial distribution function analysis of spatial atomic correlations in carbon nanotubes, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 1261–1265. doi:10.1016/j.diamond.2003.10.050.
- [96] J.C. De Lima, Z. V Borges, C.M. Poffo, S.M. Souza, D.M. Trichês, Approach combining the Rietveld method and pairs distribution function analysis to study crystalline materials under high-pressure and / or temperature, *ArXiv:1802.04648v1*. (2018) 1–18.
- [97] H.K. Mao, R.J. Hemley, The high-pressure dimension in earth and planetary science, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 104 (2007) 9114–9115. doi:10.1073/pnas.0703653104.
- [98] A.D. Chijioke, W.J. Nellis, A. Soldatov, I.F. Silvera, The ruby pressure standard to 150 GPa, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–9. doi:10.1063/1.2135877.
- [99] A.P. Hammersley, S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, D. Hausermann, Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-

- theta scan, High Press. Res. 14 (2007) 235–248. doi:10.1080/08957959608201408.
- [100] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009). doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [101] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, 1996.
- [102] B.P. Singh, A comparison of equations of state including the generalized Rydberg EOS, *Phys. B Condens. Matter.* 369 (2005) 111–116. doi:10.1016/j.physb.2005.08.004.
- [103] P. Cucka, C.S. Barrett, The crystal structure of Bi and of solid solutions of Pb, Sn, Sb and Te in Bi, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 865–872. doi:10.1107/S0365110X62002297.
- [104] F. Hajdu, Revised parameters of the analytic fits for coherent and incoherent scattered X-ray intensities of the first 36 atoms, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 28 (1972) 250–252. doi:10.1107/S0567739472000671.
- [105] C.N. Wagner, Direct methods for the determination of atomic-scale structure of amorphous solids (X-ray, electron, and neutron scattering), *J. Non. Cryst. Solids.* 31 (1978) 1–40. doi:10.1016/0022-3093(78)90097-2.
- [106] X. Zhu, H. Lei, C. Petrovic, Y. Zhang, Surface-induced magnetic fluctuations in a single-crystal NiBi₃ superconductor, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 86 (2012). doi:10.1103/PhysRevB.86.024527.
- [107] A. Gualtieri, A guided training exercise of quantitative phase analysis using EXPGUI, *GSAS Tutorials Examples.* 748 (2003).
- [108] R. Snellings, L. Machiels, G. Mertens, J. Elsen, Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks, *Geol. Belgica.* 13 (2010) 183–196.
- [109] M. Klinger, More features, more tools, more CrystBox, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 1226–1234. doi:10.1107/S1600576717006793.
- [110] S. Sasaki, NUMERICAL TABLES OF ANOMALOUS SCATTERING FACTORS CALCULATED BY THE CROMER AND LIBERMANS' METHOD.pdf, *KEK Rep.* 88–14 (1989) 1–136. doi:16082412.
- [111] G. Pálincás, Analytic approximations for the incoherent X-ray intensities of the atoms from Ca to Am, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 29 (1973) 10–12. doi:10.1107/S0567739473000021.

- [112] O.P. Rachek, X-ray diffraction study of amorphous alloys Al-Ni-Ce-Sc with using Ehrenfest's formula, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 3781–3786. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.031.
- [113] M. Yashima, D. Ishimura, Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi₂O₃, *Chem. Phys. Lett.* 378 (2003) 395–399. doi:10.1016/j.cplett.2003.07.014.
- [114] G. De Flor, E.S. Tasci, D. Orobengoa, M.I. Aroyo, *Crystallography online by the Bilbao Crystallographic Server*, 1 (2011) 48080.
- [115] E.Y. Cheung, K.D.M. Harris, Molecular crystal structures from powder X-ray diffraction techniques, *Zeitschrift Fur Krist. Suppl.* 1 (2006) 15–20. doi:10.1524/zkri.2006.221.1.15.
- [116] H. Sözeri, L. Dorosinskii, U. Topal, I. Ercan, Paramagnetic Meissner effect in MgB₂, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 408–410 (2004) 109–110. doi:10.1016/j.physc.2004.02.167.
- [117] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. Van De Streek, P.A. Wood, Mercury CSD 2.0 - New features for the visualization and investigation of crystal structures, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 466–470. doi:10.1107/S0021889807067908.
- [118] and T.V.R. P. W. Anderson, K. A. Muttalib, Theory of the “universal” degradation of T_c in high-temperature superconductors, *Phys. Rev. B.* 28 (1983) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.28.117.
- [119] V. Siva, D.P. Datta, S. Chatterjee, S. Varma, D. Kanjilal, P.K. Sahoo, Synthesis of sponge-like hydrophobic NiBi₃ surface by 200 keV Ar ion implantation, *Appl. Surf. Sci.* 410 (2017) 519–524. doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.056.
- [120] Y. Zhou, B. Zhang, X. Chen, C. Gu, C. An, Y. Zhou, K. Cai, Y. Yuan, C. Chen, H. Wu, R. Zhang, C. Park, Y. Xiong, X. Zhang, K. Wang, Z. Yang, Pressure-Induced Metallization and Robust Superconductivity in Pristine 1T-SnSe₂, *Adv. Electron. Mater.* 4 (2018). doi:10.1002/aelm.201800155.
- [121] P.W. Stephens, Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 281–289. doi:10.1107/S0021889898006001.
- [122] M.L. Takeno, G.A. da Silva, D.M. Trichês, A. Ghosh, S.M. de Souza, Structural studies of the layered SnSe produced by mechanical alloying and melting technique, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 489–495. doi:10.1016/j.jallcom.2017.11.159.
- [123] R.J. Angel, J. Gonzalez-Platas, M. Alvaro, EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations, *Zeitschrift Fur Krist.* 229 (2014) 405–419. doi:10.1515/zkri-2013-1711.
- [124] L. Kang, S. Li, B. Wang, X. Li, The effect of high pressure on the structure and stability of sodium formate: Probed by in situ synchrotron X-ray diffraction technique, *Solid State Commun.* 289 (2019) 67–70.

doi:10.1016/j.ssc.2018.12.009.

- [125] V. Cristiglio, G.J. Cuello, A.A. Piarristeguy, A. Pradel, The coordination number calculation from total structure factor measurements, *J. Non. Cryst. Solids.* 355 (2009) 1811–1814. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2008.12.027.
- [126] J.C. de Lima, Z.V. Borges, D.M. Trichês, R.S. de Biasi, S.M. de souza, T.P.O. Nogueira, C.M. Poffo, L. Manzato, Study of structural, optical and thermal properties of nanostructured SnSe₂ prepared by mechanical alloying, *Mater. Chem. Phys.* (2015). doi:10.1016/j.matchemphys.2015.11.026.
- [127] R.F.W. Bader, H. Essén, The characterization of atomic interactions The characterization of atomic interactions, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1943–1960. doi:10.1063/1.446956.
- [128] T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitza, D. Köhler, R. Boldt, M. Ruck, Structure-induced coexistence of ferromagnetic and superconducting states of single-phase Bi₃Ni seen via magnetization and resistance measurements, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011). doi:10.1103/PhysRevB.83.140501.

Lista de Softwares

Anexo A: Lista de softwares e equipamentos

Softwares	Utilidade
Origin 2016	Representação gráficas dos dados gerados
Vesta	Visualização de arquivos CIF e mapas de Fourier
Mercury	Estudo da estrutura a partir de arquivos CIF
Eosfit7Gui	Construção de curvas de estado usando a equação de Birch-Murnagan
CrysTBox	análise de difração de elétrons
ImageJ	tratamento de imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão
GSAS-EXPEGUI	Refinamento Rietveld e mapas de fourier
FIT2D	Integração dos padrões 2D de DRX
X'pert HighScore Plus	Identificação de fases cristalinas
Cristal Office 98	Construção de estrutura em camadas
FinDit	Investigação e ajuste de arquivos CIF
PDF	Programas na linguagem Fortran desenvolvidos pelo Prof João Cardoso de Lima (UFSC)
Mendeley	Plataforma de referências bibliográficas

Lista de Equipamentos

Equipamento	Utilidade	Instituição a que pertence
Moinho de bolas Emax da Retsch	síntese da amostra	IFAM
Microscópio FEI Inspect F50	microimagens MEV	LIEC/UFFSCAR
Microscópio FEI TECNAI F20	microimagens TEM	LIEC/UFFSCAR
Micro-Raman Confocal Bruker Senterra	Espectroscopia Raman	LIEC/UFFSCAR
PPMS (Physical Property Measurement System) da Quantum Design	Medidas magnéticas	UFSC
Difratômetro PANalitical (Modelo Empyrian)	Medidas de DRX	UFAM

Anexo B: Lista de Publicações

2019

1. MELQUÍADES, M. O.; DE OLIVEIRA, L. S.; **REBELO, Q. H. F.** ; CHAUDHURI, P. ; LEITE, E. R. ; TRICHÊS, D. M.; MICHIELON DE SOUZA, S. *Structural and optical properties of a mechanically alloyed thermoelectric lamellar SnSeS solid solution*. JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, v. 126, p. 135707, 2019.
2. SCHLEDER, GABRIEL RAVANHANI ; AZEVEDO, GUSTAVO M.; NOGUEIRA, IÇAMIRA COSTA ; **REBELO, QUEREM H. F.** ; BETTINI, JEFFERSON ; FAZZIO, ADALBERTO ; LEITE, EDSON ROBERTO. *Decreasing Nanocrystals Structural Disorder by Ligand Exchange: An Experimental and Theoretical Analysis*. Journal of Physical Chemistry Letters, v. 10, p. 1471-1476, 2019.
3. CAVALCANTE, L.A.; AUM, Y.K.P.G.; **REBELO, Q.H.F.**; POCRIFKA, LEANDRO APARECIDO. *Evaluation of ZnO synthesized by pechini method in the degradation of blue methylene*. Brazilian Journal of Development, v. 5, p. 3619, 2019.
4. DA SILVA MARQUES, LARISSA; DE OLIVEIRA FERREIRA, JOELMA MARIA; **REBELO, QUEREM HAPUQUE FÉLIX** ; GHOSH, ANSULA ; TRICHÊS, DANIELA MENEGON ; DE SOUZA, SÉRGIO MICHIELON . *High-pressure study of a nanostructured SnSe_{1-x}S_x (x=0-0.5) solid solution by in-situ X-ray diffraction and ab-initio calculations*. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, v. 792, p. 536-542, 2019.

2018

1. **REBELO, QUEREM H. F.**; FERREIRA, CARLOS S. ; SANTOS, PAMYLA L. ; BONACIN, JULIANO A. ; PASSOS, RAIMUNDO R. ; POCRIFKA, LEANDRO A. ; PAULA, MARCOS M. S. . *Synthesis and characterization of a nanocomposite NiO/SiO₂ from a sustainable source of SiO₂*. PARTICULATE SCIENCE AND TECHNOLOGY, v. 1, p. 1-5, 2018.
2. LIMA-TENÓRIO, MICHELE KAROLINE ; FERREIRA, CARLOS SERGIO ; **REBELO, QUEREM HAPUQUE FELIX** ; SOUZA, RODRIGO FERNANDO BRAMBILLA DE ; PASSOS, RAIMUNDO RIBEIRO ; PINEDA, EDGARDO ALFONSO GÓMES ; POCRIFKA, LEANDRO APARECIDO . *Pseudocapacitance Properties of Co₃O₄ Nanoparticles Synthesized Using a Modified Sol-Gel Method*. MATERIALS RESEARCH, v. 21, p. 01, 2018.

2017

1. **REBELO, Q.H.F.**; DE SOUZA, S.M.; TRICHÊS, D.M.; PEREIRA, A.F.F.F. AND DE LIMA, J.C. *High pressure x-ray diffraction studies of the nanostructured $Ge_{34}Sb_{66}$ solid solution produced by mechanical alloying.* Journal of Alloys and Compounds 722 (2017) 131-137.

Artigos finalizados para Submissão

2019

- **REBELO, Q.H.F.**; DE OLIVEIRA, A.E.S.; TRICHÊS, D.M.; FAITA, F.L. AND DE SOUZA, S.M. *Structural and magnetic properties of superconductor $Bi_3Ni/\alpha-Bi_2O$ synthesized by high energy milling.* Journal of Alloys and Compounds.
- **REBELO, Q.H.F.**; BORGES, Z.V.; PEREIRA, A.F.F.F.; GHOSH, A.; DE LIMA, J.C. AND DE SOUZA, S.M. *High-pressure structural behavior of Bi_3Ni : Combined XRD experiments and ab initio calculations.* Journal of Applied Physics.