



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

**ESTUDO DA LIGA NANOESTRUTURADA Cu_2Sb PRODUZIDA POR SÍNTESE
MECÂNICA**

MANAUS
2013

MADSON CANTUARIO DE ASSUNÇÃO

**ESTUDO DA LIGA NANOESTRUTURADA Cu_2Sb PRODUZIDA POR SÍNTESE
MECÂNICA**

Dissertação apresentada como requisito integrante necessário para obtenção do título de mestre em Física junto ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da UFAM.

Orientadora: Professora Dr^a. Daniela Menegon Trichês

MANAUS

2013

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Assunção, Madson Cantuario de

A851e Estudo da liga nanoestruturada Cu_2Sb produzida por síntese mecânica / Madson Cantuario de Assunção. - Manaus: UFAM, 2013.

70 f.; il. color.

Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Amazonas, 2013.

Orientadora: Prof^a. Dra. Daniela Menegon Trichês

1. Difração de Raios X 2. Espectroscopia Raman 3. Nanoestruturas I. Trichês, Daniela Menegon (Orient.) II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

CDU (2007): 53(043.3)



Programa de Pós-Graduação em Física

ATA DA 52ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA DO PPG-FIS/UFAM

MESTRANDO: Madson Cantuário de Assunção

DATA: 04/03/2013

HORÁRIO: 10:00h

LOCAL: Sala 03, Bloco de Estatística

TÍTULO: "Estudo da liga Nanoestruturada Cu₂Sb Produzida por Síntese Mecânica"

BANCA EXAMINADORA:

Profª. Drª. Daniela Menegon Trichês	- Presidente	- UFAM
Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri	- Membro	- UFAM
Prof. Dr. Antonio Augusto Malfatti Gasperini	- Membro	- LNLS

Reuniu-se a Banca Examinadora acima descrita, nas formas e termos do Art. 32 do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, para **Exame de Dissertação de Mestrado** sob o título "Estudo da liga Nanoestruturada Cu₂Sb Produzida por Síntese Mecânica", do candidato **Madson Cantuário de Assunção**. A sessão foi aberta pelo Presidente da Banca Examinadora **Profª. Drª. Daniela Menegon Trichês**. Após a explanação do candidato, o presidente passou a palavra aos componentes da Banca Examinadora. Terminada a arguição, a Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta para atribuição dos conceitos, os quais transcreveram.

Prof. Dr. Antonio Augusto Malfatti Gasperini	conceito =	<u>aprovado</u>
Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri	conceito =	<u>Aprovado</u>
Profª. Dra. Daniela Menegon Trichês	conceito =	<u>aprovado</u>

De acordo com o parágrafo 1º do Art. 33 do Regimento Interno do PPG-FIS, o candidato foi considerado: aprovado

Encerrada a sessão secreta, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão e, para constar, eu, **Daniela Menegon Trichês** lavrei a presente ata, que assino com os membros da Banca Examinadora. Manaus, 04 de Março de 2013

Profª. Drª. Daniela Menegon Trichês
Presidente
Prof. Dr. Puspitapallab Chaudhuri
Membro
Prof. Dr. Antonio Augusto Malfatti Gasperini
Membro
Profª. Drª. Angsula Ghosh
Coordenadora do PPG-FIS

Daniela Menegon Trichês
Puspitapallab Chaudhuri
Antonio Gasperini
Angsula Ghosh

*Ao meu irmão, Luís Assunção da Silva in memoriam, cujas
oportunidades lhes foram tiradas tão cedo.*

AGRADECIMENTOS

- ❖ Primeiramente a Deus por me conduzir em mais uma jornada de minha vida;
- ❖ À minha mãe por me mostrar que a “Educação” é o caminho mais saudável de se alcançar nossos objetivos e mudar as nossas condições sociais;
- ❖ Aos meus avós pelos ensinamentos de humildade, dignidade e honestidade;
- ❖ Aos meus irmãos Graciane, Fernando e Leliane que há muito não os vejo;
- ❖ Aos Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e CAPES pelo apoio financeiro;
- ❖ Aos Professores Doutores Hidembergue O. da Frota e Antonio C. Bitencourt pelo incentivo inicial de realizar uma pesquisa no Ensino de Física, a qual não foi possível;
- ❖ Ao Professor Dr. Yuri Exposito Nicot pelo início da jornada na área de Ensino de Física e por acreditar que a física apresenta uma vasta diversificação de pesquisa nesse ramo;
- ❖ Ao Prof. Msc. Lizandro Manzato (IFAM) pela permissão concedida ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais – LSCN para preparação de amostras e a realização de medidas de Difração de raios X;
- ❖ Ao Professor Dr. Eduardo Adriano Cotta, pela oportunidade de realizar medidas de espectroscopia Raman no Laboratório de óptica de Materiais – Optima do departamento de Física da UFAM;
- ❖ À Professora Dr^a Angsula Ghosh pela gestão na coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da UFAM;
- ❖ Ao estagiário-secretário da Pós Graduação por entregar as frequências em dia;
- ❖ A todos os Professores da UFAM que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação acadêmica e profissional;
- ❖ A todos os meus colegas do mestrado como: Emanuel, Carlos, Quezia, Israel, Bruno, Celso, Marla, Pimentel, Orlando, Nael, Juan, Adalberto, Anne Beatriz, Adlas, Marcílio Ramos, Cláudio e Edilson pelo comportamento a ser seguido durante os estudos na sala de mestrado e, principalmente à turma do Sheiknah por horas passadas acordadas e as amizades formadas nesta Universidade para se dedicar aos estudos de disciplinas que nunca tínhamos visto durante nossa vida

acadêmica Elcivan, Marcílio Bacry e, principalmente Querem Hapuque, a qual, incondicionalmente ajudou-me nos momentos mais importantes e complexos que vivenciamos nesta instituição;

- ❖ Aos meus colegas professores da Escola Ernesto Penafort e em especial à Fernanda da Cruz Lameira e Aparecida e D. Elvia por me incentivarem nos momentos mais difíceis;
- ❖ Apesar de todos os agradecimentos acima mencionados dedico dois especiais: o primeiro à Professora Dr^a Daniela Menegon Trichês minha orientadora, a qual apareceu em um dos primordiais momentos de minha vida acadêmica para realizarmos este trabalho e ao Professor Dr. Sérgio Michielon de Souza por nos direcionar no caminho correto de tomadas de atitudes nas atividades da pesquisa acadêmica;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama da bateria a ar tipo escada adaptada da referência [28].	16
Figura 2: Diagrama de Fase do Sistema Cu-Sb [35].	17
Figura 3: Modelo bi-dimensional de material nanométrico. Os círculos pretos e brancos representam as componentes cristalina e interfacial respectivamente [39].	20
Figura 4: Relação entre o número de átomos e o percentual de átomos na superfície [41].	22
Figura 5: Esquemática da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e forma dimensional [39].	23
Figura 6: Moinho Vibratório SPEX (modelo 8000) com cilindro fixado - LSCN - IFAM.	25
Figura 7: Esquema das fases do processo de moagem de misturas de pós dúcteis[45].	26
Figura 8: Esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem [36].	27
Figura 9: Representação geométrica da lei de Bragg [48].	36
Figura 10: Esquemas dos mecanismos de espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes.	51
Figura 11: Instrumentos Laboratoriais: À esquerda cilindro com tampas e esferas, e à direita pó sendo adicionado ao cilindro.	17
Figura 12: Glove Box - LCSN - IFAM.	55
Figura 13: Porta-amostra.	55
Figura 14: Difratômetro D2 PHASER - LSCN-IFAM.	56
Figura 15: Difractograma produzido na tela do Difratômetro D2 PHASER-LSCN-IFAM.	56
Figura 16: Padrão de difração de raio X da Liga Cu ₂ Sb.	57
Figura 17: Diagrama de blocos ilustrando o sistema de Espectroscopia Raman de bancada Jobin-Yvon iHR550-OptiMa - UFAM.	57
Figura 18: Espectrômetro Jobin-Yvon iHR550 - OptiMa - UFAM.	58
Figura 19: Célula Convencional do Cu ₂ Sb.	59
Figura 20: Gráfico dos Padrões de DRX experimental e o ajuste MR da amostra Cu ₂ Sb para 4h de moagem.	60
Figura 21: Gráfico da Largura a meia altura (FWHM) em função do ângulo de difração.	61
Figura 22: Representação Gráfica da Linearização da Equação de Williamson-Hall.	62
Figura 23: Espectro Raman do Cu ₂ Sb.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comprimentos de onda dos elementos químicos [50].....	37
Tabela 2: Posição atômica nos sítios do Cu ₂ Sb.....	60
Tabela 3: Posição dos picos (x_c) e Largura à meia altura (w) dos modos ativos Raman	64
Tabela 4: Modos vibracionais ativos Raman	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

FWHM	Full Width at Half Maximum (Largura total à meio altura);
β_t	Alargamento total dos picos medidos na largura total à meio altura (FWHM) do pico em radianos pela equação de Williamson-Hall;
DRX	Difração de Raios X;
BPR	Razão entre a massa das esferas e a massa do pó;
abc	Parâmetros de rede;
$Y_{(obs.)i}$	Intensidade observada no i-ésimo passo;
$Y_{(calc.)i}$	Intensidade calculada no i-ésimo passo;
$Y_{background}$	Contribuição de radiação de fundo;
Y_{Total}	Intensidade Total do Pico
F(hkl)	Fator de estrutura;
$f(\theta, \lambda)$	Fator de espalhamento atômico;
L_k	Fator de Lorentz, polarização e multiplicidade;
P_k	Orientação preferencial;
G	Função Gaussiana;
L	Função Lorentziana;
η	Parâmetro de mistura da função Pseudo-Voigt;
θ	Ângulo de difração de Bragg;
2θ	Deslocamento angular;
Γ	Alargamento total do perfil na difração;
Γ_g	Alargamento Gaussiano;
Γ_L	Alargamento Lorentziano;
Γ_m	Alargamento total do perfil considerando microdeformação;

Γ_{gm}	Alargamento Gaussiano por microdeformação;
Γ_{Lm}	Alargamento Lorentziano por microdeformação;
σ_s	Peso do alargamento Gaussiano por microdeformação;
γ_s	Peso do alargamento Lorentziano por microdeformação;
Γ_s	Parâmetro que fornece o peso de σ_s e γ_s
S	Parâmetro que avalia a qualidade do refinamento;
d	Tamanho médio de cristalito pela equação de Williamson-Hall;
$\langle d \rangle$	Tamanho médio de cristalito do pelo pacote GSAS;
λ	Comprimento de onda;
σ_P	Microdeformação na rede;
$R_y(\mathbf{x})$	Resíduo;
$R_{\text{pond.}}$	Refinamento ponderado;
$R_{\text{esp.}}$	Refinamento esperado;
R_p	Função das intensidades dos picos;
χ^2	Estatística;
K	Constante de Scherrer;
LX	Parâmetro de ajuste Lorentziano;
GU_0	Alargamento instrumental dos picos de DRX;
GU, GV, GW e GP	Parâmetros de ajustes Gaussianos;
\mathbf{P}	Momento de dipolo induzido;
\mathbf{q}	Coordenada generalizada da posição no Raman;
\mathbf{E}	Campo elétrico induzido;
α	Polarizabilidade elétrica da molécula;
E_0	Energia no estado fundamental;
E_1	Energia do modo normal vibracional;
E_v	Nível máximo de energia;
E_f	Energia do fóton incidente;

Γ

Representação irreduzível dos modos vibracionais Raman;

RESUMO

Uma mistura dos pós elementares Cu e Sb na proporção atômica 2:1 foi produzida por síntese mecânica. Suas propriedades estruturais e ópticas foram estudadas através das técnicas de difração de raios x (DRX), método Rietveld e espectroscopia Raman (RS). Após 4 horas de moagem, foi verificada por DRX a nucleação de uma fase nanoestruturada Cu_2Sb de estrutura tetragonal. Os parâmetros estruturais foram refinados pelo método Rietveld usando o pacote GSAS. Os valores de tamanho médio de cristalito e microdeformação também foram obtidos através do refinamento.

As medidas de espectroscopia Raman permitiram observar todos os modos vibracionais ativos para a estrutura Cu_2Sb , até então não reportados na literatura. Uma comparação com outros compostos pertencentes ao mesmo grupo espacial permitiu a identificação destes modos. As medidas de RS revelaram a presença de pequena quantidade de antimônio (Sb) cristalino não detectada pelas medidas de DRX.

Palavras-chave: Difração de Raios X, Espectroscopia Raman e o Método Rietveld.

ABSTRACT

A mixture of elemental powders of Cu and Sb in the atomic proportion 2:1 was produced by mechanical alloying. Their properties were studied using X-ray diffraction, Rietveld method and Raman spectroscopy. After 4 h of milling, the measured X-ray diffraction pattern shows the nucleation of a nanostructured tetragonal Cu_2Sb phase, The structural parameters were refined by Rietveld method using GSAS package. The values of crystallite average size and microstrain were also obtained.

The Raman spectroscopy measurements allowed observing all active modes for Cu_2Sb structure, hitherto not reported in the literature. A comparison with other compound belonging to the same space group allowed the identification of these modes. The Raman spectroscopy measures revealed the presence of small amount of crystalline antimony (Sb) undetected by X-ray diffraction.

Key-words: X-ray diffraction, Raman spectroscopy and the Rietveld method.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	9
RESUMO	12
ABSTRACT	13
SUMÁRIO	14
1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 Materiais Nanoestruturados (MNs)	19
2.2 Síntese Mecânica (SM)	24
2.2.1 Descrição das Variáveis Fundamentais sobre a Caracterização do Produto Final. 28	
2.3 Difração de Raios X (DRX)	34
2.3.1 Intensidade dos Picos – Fator de Estrutura	38
2.3.2 Aspectos Importantes da Difração de Raios X (DRX)	39
2.4 Método Rietveld (MR)	41
2.5 Espectroscopia Vibracional	45
2.5.1 Espectroscopia no Infravermelho	46
2.5.2 Teoria Clássica da Espectroscopia Raman (RS)	47
2.5.3 Teoria Quântica da Espectroscopia Raman (RS)	51
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.1 Preparação da Amostra	54
3.2 Análise da Amostra por Difração de Raios X (DRX)	55
3.3 Análise da Amostra por Espectroscopia Raman (RS)	57
3.4 Infraestrutura e Apoio Técnico para o Desenvolvimento da Pesquisa	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 Análise por DRX	59
4.2 Análise por Espectroscopia Raman	63
5 CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Os materiais nanoestruturados (MN) tem atraído a atenção da comunidade científica como um todo por apresentarem propriedades físicas muito interessantes e apropriadas ao desenvolvimento de aplicações científicas e tecnológicas em várias áreas diferentes [1-2]. Tais propriedades incluem propriedades mecânicas como dureza, resistência à fadiga e à corrosão, elasticidade, superelasticidade e memória de forma; propriedades ópticas como reflectância, fotocondutividade, valor de gap óptico e absorbância; propriedades elétricas como condutividade elétrica; propriedades magnéticas como susceptibilidade e magnetização; propriedades térmicas como difusividade, calor específico e poder termoelétrico.

Quanto às possíveis aplicações de MN's, citam-se revestimentos para blindagem contra radiações eletromagnéticas [3], desenvolvimento de fármacos para combate ao câncer via aquecimento magnético [4], fabricação de próteses ortodônticas e ósseas [5], fabricação de equipamentos cirúrgicos [6], mídia para gravação óptica em CD e DVD-RAM [7,8], elementos estruturais para construções anti-terremotos [9], memórias ópticas e dispositivos fotônicos [10], transmissão em infravermelho [11,12], xerografia, fotodetecção, LEDs e lasers de diodo [13], núcleos de transformadores [14], armazenamento de energia [15], sensores para detecção de gases [16], revestimentos contra corrosão, catalisadores, etc.

Como se vê, o número de aplicações é bastante grande, e a lista cresce dia-a-dia, tanto no que se refere a materiais nanoestruturados policristalinos quanto a MN's vítreos (ou amorfos). É importante notar que as propriedades físicas e químicas desses materiais estão intimamente ligadas a seus arranjos atômicos, de modo que o conhecimento dessas estruturas é parte importante do processo de entendimento das propriedades físicas e químicas apresentadas, bem como na manipulação e adequação dessas propriedades a aplicações específicas.

Os compostos intermetálicos contendo Sb, tais como o InSb [17-20], Cu₂Sb [21], SnSb [22-24], CoSb₃ [25], CrSb₂ [26], e Zn₄Sb₃ [27], tem sido sugeridos como eletrodos negativos de grafite em baterias de lítios recarregáveis. As baterias recarregáveis de lítio atuais são formadas por um eletrodo negativo, feito de grafite, um eletrólito orgânico e um eletrodo positivo, feito de óxido de lítio-cobalto. O lítio é retirado do composto do eletrodo positivo durante o carregamento da bateria e inserido nele quando sua energia está sendo consumida, ou seja, a capacidade de armazenamento de energia dessas baterias é limitada pelo eletrodo de óxido de lítio-cobalto (0,5 Li/Co, 130 mAhg⁻¹) conforme **Figura 1** [28].

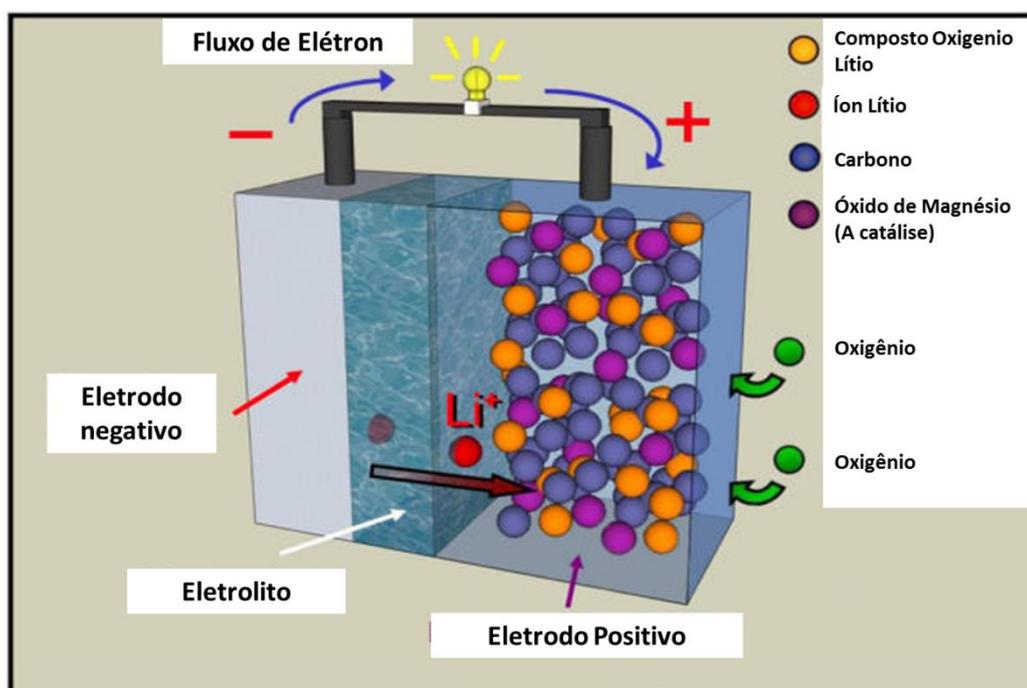


Figura 1: Diagrama da bateria a ar tipo escada adaptada da referência [28].

O eletrodo tem como objetivo proporcionar a transferência de elétrons entre meios no qual está inserido, através de uma corrente elétrica. Os materiais mais utilizados para fabricação dos conectores são Cu e as suas ligas (eletrodo intermetálico) e a grafite [28].

As principais vantagens dos eletrodos intermetálicos são: 1) a capacidade de operar em algumas centenas de milivolts acima do lítio metálico, e podem melhorar a segurança da célula; e 2) a sua elevada capacidade volumétrica, que é significativamente maior do que a do grafite (820 mAh/cm^3). Por exemplo, a capacidade teórica volumétrica de Cu_2Sb tetragonal (SG 129 P4/nmm D4H) [29,30] é 2749 mAh/cm^3 com base na sua alta densidade cristalográfica de $8,51 \text{ g/cm}^3$. Ao contrário de outros eletrodos intermetálicos, tais como InSb e SnSb, em que ambos os componentes metálicos são eletroquimicamente ativos, no caso do Cu_2Sb , apenas o átomo de Sb tem afinidade com lítio.

Recentemente, três métodos de síntese foram utilizados para preparar a liga Cu_2Sb . Fransson *et al.* em 2001 [31], relatam a preparação dessa liga através da moagem dos pós dos elementos puros na estequiometria Cu_2Sb com 5% de grafite como agente de controle de processo (ACP), que serve como um lubrificante sólido durante 17 h de moagem em atmosfera inerte, utilizando um moinho de bolas de alta energia. Outro processo é relatado por Song *et al.* em 2004 [32], no qual um filme fino em escala nanométrica de Cu_2Sb foi preparado em discos de aço inoxidável e substratos de folha de Cu utilizando um laser pulsado (PLD) à temperatura ambiente. Ren *et al.* em 2006 [33], tentaram e conseguiram um

estudo experimental foi encontrado na literatura que relate os modos Raman do composto Cu_2Sb .

A síntese mecânica (SM) tem provado ser uma técnica eficiente para sintetizar muitos materiais exclusivos, tais como ligas nanométricas e amorfas, bem como soluções sólidas metaestáveis [36]. Importantes ligas utilizadas comercialmente cujos componentes têm um alto ponto de fusão foram produzidas por (SM) [37]. Esta técnica tem muitas vantagens, incluindo o processamento a baixas temperaturas, equipamento de baixo custo e da possibilidade de produção industrial. Suas principais desvantagem são: a contaminação pelo meio de moagem, ambiente de moagem e controle da composição. Apesar da importância da SM, os mecanismos físicos envolvidos não são completamente compreendidos.

O Capítulo 2 aborda os “materiais nanoestruturados”, onde é descrito o meio de produção, a caracterização dos MNs e sua utilização para a pesquisa básica e suas aplicações tecnológicas; a Síntese Mecânica que é uma das técnicas de processo de moagem mais simples e de baixo custo para sintetizar MNs. Em seguida, é feita a “descrição das variáveis fundamentais sobre a caracterização do produto final”, a difração de raios X especificando as intensidades dos picos – fator de estrutura e os aspectos importantes da DRX na análise dos MNs, o Método de Rietveld e a espectroscopia Raman.

No Capítulo 3 é detalhado o procedimento experimental realizado nos laboratórios, onde é descrita a preparação da amostra desde sua aquisição até a produção do compósito, a análise da amostra por difração de raios X, o tratamento da análise da amostra por Espectroscopia Raman e a importância da infraestrutura e apoio técnico dos Laboratórios utilizados para a realização da pesquisa.

No Capítulo 4 são trabalhados as análises dos resultados por difração de raios X e Espectroscopia Raman. Enquanto que no Capítulo 5 são abordadas as conclusões sobre os estudos estruturais e ópticos da liga Cu_2Sb .

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS (MNs)

Os materiais nanoestruturados¹ são denominados de nanocompósitos, porque são formados pela união de dois ou mais componentes conhecidos também como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos, sendo que em um deles as suas partículas possuem dimensões da ordem de nanômetros, ou seja, são materiais que possuem graus estruturais na ordem de $10^{-9} m$ ou um nanômetro que é igual a um milionésimo de milímetro ou um bilionésimo de metro e constituídos principalmente de cristalitos. Estas dimensões aumentam a interação entre a partícula e o meio, melhorando em muito algumas propriedades do nanocompósito em relação ao componente puro.

Esses materiais têm sido estudados, em detalhes, somente a partir do final dos anos oitenta, quando técnicas experimentais foram desenvolvidas para sintetizar pós ultrafinos [38]. O controle, a manipulação e os fenômenos da matéria em escala nanométrica, cujas propriedades diferem das observadas em maior escala, são objetos de estudo da nanociência e da nanotecnologia.

De um ponto de vista estrutural, os materiais nanoestruturados são metaestáveis e formados por duas componentes: a primeira chamada de cristalina, policristalina ou amorfa, a qual contém cristalitos com dimensões da ordem de nanometro (2-100 nm) e têm a mesma estrutura do material massivo ou composto *bulk* (possuem ordem química de longo alcance), e a segunda, a componente interfacial, composta pelos átomos que restam nas regiões de interface e é formada por vários tipos de defeitos (contornos de grãos², limites de interface, luxações, etc) [39].

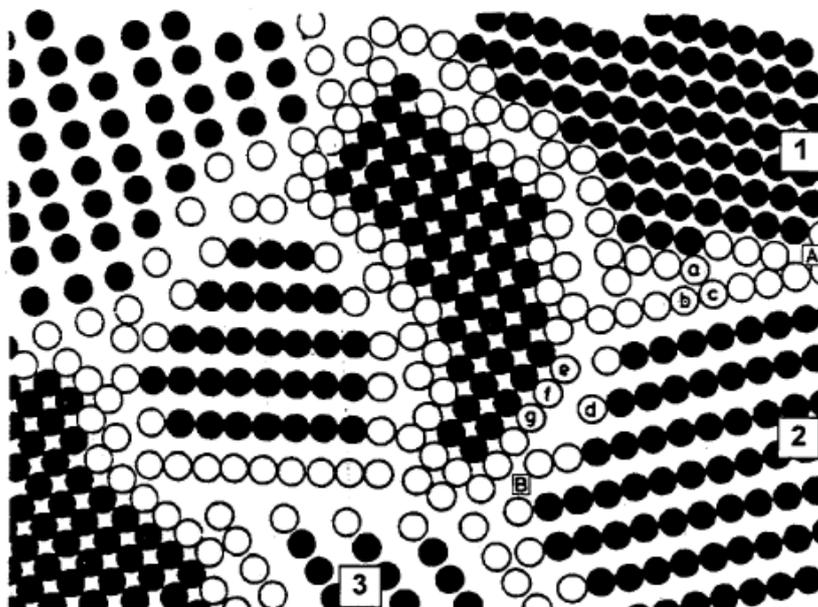
Devido a estas dimensões extremamente pequenas, os MNs são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos convencionais. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido, forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais.

Podemos representar um material nanocristalino com a ajuda do modelo de esferas rígidas baseado na suposição de que todos os átomos do material são da mesma espécie

¹ Material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) na ordem de poucos nanômetros.

² Os contornos de grãos são regiões separando cristais de diferentes orientações em um material policristalino.

química, porém com diferentes arranjos atômicos. A estrutura será constituída por *átomos com arranjo cristalino de contorno* rodeados por diferentes redes cristalinas, como pode ser observado na **Figura 3**, em relação às regiões 1, 2 e 3.



³**Figura 3:** Modelo bidimensional de um material nanométrico. Os círculos pretos e brancos representam as componentes cristalina e interfacial respectivamente [39].

Conforme a **Figura 3**, os cristais da região **1, 2 e 3**, apresentam diferenças entre si, e os átomos do contorno **A** têm diferente arranjo dos átomos do contorno **B**. Outra importante característica de materiais nanocristalino está associada aos espaços interatômicos entre os átomos do contorno **A** (que pertencem aos espaços **ab, ac**), que se diferenciam dos átomos de contorno **B** (que estão nos espaços **df, dg**).

A formação dos agregados nanocristalinos ocorre por orientação ao acaso, o mesmo acontece para todos os contornos que apresentam cerca de 10^{19} arranjos atômicos diferentes, onde os espaçamentos interatômicos não possuem ordem preferencial de formação. A componente interfacial tem arranjo com ordenamento de curto alcance, não implicando, portanto, que os átomos de contorno sejam desordenados. Por isso, supõe-se que muitos átomos possuam uma estrutura em duas dimensões com periodicidade e espaçamento interatômico que diferem de contorno para contorno [1].

³ Figura 3 – Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos escuros) e átomos com arranjos cristalino de contorno (círculos claros). Os átomos de contorno são mostrados em posições regulares da rede cristalina, porém na realidade, devem relaxar para formar diferentes arranjos atômicos.

Esses materiais nanoestruturados também apresentam elevada razão entre a área superficial dos cristalitos e o volume dos mesmos, cujo valor têm cerca de 10^{19} interfaces por cm^3 . Sendo que, com a diminuição do tamanho de cristalito, o percentual de átomos na superfície dos mesmos aumenta (ver **Figura 4**). Dessa forma, as altas frações de átomos na superfície dos cristalitos associados aos seus tamanhos e formas extremamente pequenas, fazem com que os MNs sejam diferentes do material bulk [40].

Existem ainda evidências teóricas e experimentais que a estrutura atômica destas regiões é constituída por um arranjo periódico bidimensional de átomos que não podem ser descritos como uma fina camada de átomos tendo uma estrutura do tipo vítrea [41]. O que se pode dizer, é que a estrutura atômica na região formada por centros de defeitos é um arranjo de átomos que tem sua energia minimizada no campo de potencial gerado pelos cristais adjacentes, tendo por consequência que a estrutura de contornos de grãos depende da orientação relativa destes cristais e a orientação dos grãos não somente determina a forma dos contornos de interface como também os espaçamentos interatômicos nos contornos de grãos, como estão mostrados na **Figura 3**.

A componente interfacial pode corresponder até metade do volume do material, o que pode alterar significativamente as propriedades físicas e químicas quando comparadas às dos materiais cristalinos convencionais. No entanto, pelo fato dos MNs serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação, variação do tempo, temperatura e pressão. Dependendo do método de fabricação utilizado para sintetizar MNs, diferentes tipos de defeitos podem ser introduzidos (lacunas, contorno de grão, tensões, defeitos de encaixe entre diferentes estruturas, deformações, discordâncias, linhas de defeitos, falhas de empilhamento, etc). Desta forma, a estrutura da componente interfacial também depende da técnica de produção utilizada para síntese dos mesmos [1].

Os arranjos atômicos localizados na componente interfacial podem ser modificados, por exemplo, através de tratamento térmico, permitindo produzir sólidos com novas estruturas atômicas e propriedades físicas desejadas. Logo, a possibilidade de manipulação das componentes cristalina e, principalmente, interfacial vem sendo um dos grandes atrativos dos MNs. Assim, os MNs são extremamente promissores tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico.

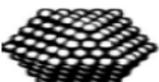
	<i>Número total de átomos</i>	<i>Átomos na superfície (%)</i>
	13	92
	55	76
	147	63
	309	52
	561	45
	1415	35

Figura 4: Relação entre o número de átomos e o percentual de átomos na superfície [40]

Os MNs podem ser divididos em três categorias:

1^a – A primeira categoria compreende a materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos. Este tipo de estrutura pode ser obtido por várias técnicas, tais como deposição química ou física de vapor, condensação de gás inerte, precipitação de vapor, líquido supersaturado ou sólido. As nanopartículas podem ser divididas em orgânicas e inorgânicas. Na literatura, encontram-se facilmente muito mais trabalhos envolvendo nanopartículas inorgânicas do que orgânicas. Exemplo disto é a aplicação das nanopartículas inorgânicas em células solares chamadas células de Gratzel [42]. As nanopartículas metálicas e óxidos são os principais representantes do grupo dos inorgânicos nanoestruturados;

2^a – A segunda categoria compreende aos materiais em que a microestrutura é limitada por uma região interfacial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, “nanoclusters” de grafite recoberto com uma camada de partículas de cobalto [43]. Esse tipo de estrutura pode-se obter por técnicas como deposição química e física de vapor e irradiação a laser. Sendo que este último procedimento é mais largamente aplicado para modificar a composição e/ou a estrutura atômica da superfície de um sólido em escala nanométrica;

3^a – A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com microestrutura na escala de nanômetros e algumas ligas metálicas destacam-se como exemplos deste tipo de material.

Neste caso, a liga Ti_5Si_3 . Existem várias técnicas para se obter este tipo de estrutura desde a mistura mecânica (moagem) até a deposição química ou física de vapor.

Como podemos observar na literatura, os materiais nanoestruturados podem ser preparados por diversas técnicas experimentais, tais como, deposição química ou física de vapor, solidificação rápida, deposição de plasma, deposição por feixe molecular epitaxial, sputtering, entre outros. Um método de fabricação muito eficiente é a Síntese Mecânica (SM).

Segundo Gleiter [39], os diversos tipos de materiais nanoestruturados podem ser classificados de acordo com a sua composição química e a forma dimensional dos cristallitos que são (elemento estrutural). Conforme a **Figura 5**, podemos observar a ilustração esquemática da classificação dos materiais nanoestruturados.

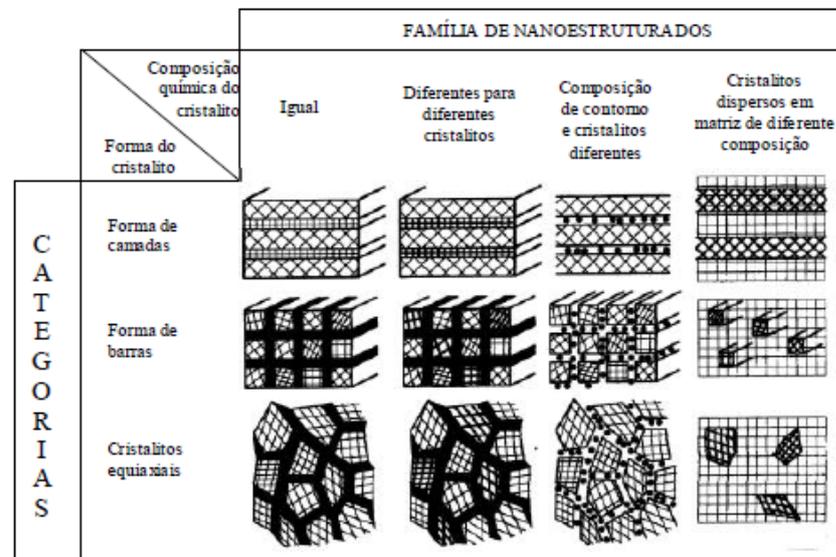


Figura 5: Esquemática da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e forma dimensional [39]

Pela forma dimensional, os materiais nanoestruturados se dividem em três classes:

- 1^a – Cristalitos em forma de camadas;
- 2^a – Cristalitos em forma de barras de seção circular, com diâmetro em dimensões nanométricas;
- 3^a – Cristalitos de forma equiaxiais.

Os materiais nanoestruturados de forma unidimensional são de grande interesse preferencialmente para estudo e aplicações na área da indústria eletrônica. Na forma bidimensional possuem uma alta densidade de contornos de grãos, com 50% dos átomos situados nestes contornos, de forma tridimensional vem sendo bastante estudados devido aos excelentes resultados no aumento das propriedades mecânicas, físicas, magnéticas e outras.

Esses materiais podem ser sintetizados em baixas temperaturas devido ao custo e processados em diferentes formas e maneiras, dando um bom desempenho de produção e permitindo que se trabalhe o material à temperatura ambiente.

O estudo de métodos alternativos de produção e caracterização de MNs tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido às possibilidades de melhoria das diversas propriedades que os materiais nanoestruturados podem ter em comparação aos materiais obtidos por processos convencionais e devido a uma série de novas aplicações tecnológicas que estes materiais possibilitam.

2.2 SÍNTESE MECÂNICA (SM)

A Síntese Mecânica (SM) é um método de processamento de pós envolvendo contínuas deformações plásticas e fraturas de suas partículas. Essa técnica é conhecida também do termo inglês *Mechanical Alloying* (MA) [36], destaca-se devido ao seu poder de produzir materiais nanocristalinos, amorfos e soluções sólidas.

Na SM o produto se forma pela transferência de energia proveniente de colisões mecânicas entre “esferas de (aço, ferro ou carbeto de tungstênio também são utilizadas)” e paredes do vaso de moagem acoplado a um motor vibratório chamado de moinho, o qual é também classificado de moinho de alta energia. Há vários tipos de moinhos e os mais utilizados são o convencional horizontal, o vertical, o vibratório e o planetário.

Neste trabalho dissertativo utilizamos o moinho SPEX (modelo 8000) conforme a **Figura 6**, cujo funcionamento do moinho vibratório está baseado no movimento oscilatório ao qual é submetido o recipiente que contém os materiais e as bolas. Este movimento vibratório é tridimensional e forma ciclos complexos. A frequência das oscilações é da ordem dos 20 Hz com amplitude de 5 cm aproximadamente. O moinho possui um movimento de vibração em que o vaso de moagem realiza movimentos em forma de “8”. A combinação da amplitude de vibração (5 cm) com velocidade de rotação (1200 rpm) atribuem altas velocidades (5 m/s) às esferas no interior do recipiente e, conseqüentemente as forças de impacto das esferas são elevadas. Portanto, esse moinho pode ser considerado de alta energia [44].

De maneira prática, a Síntese Mecânica pode ser descrita em três etapas: Etapa I - deposita-se dentro de um pote cilíndrico, também chamado de vaso de moagem (geralmente de aço inoxidável), os pós elementares de alta pureza na composição desejada e esferas maciças (geralmente também de aço inoxidável); Etapa II - fecha-se o conjunto pós + esferas

em atmosfera específica como: vácuo, Ar (Argônio) ou N₂ (gás Nitrogênio) para evitar oxidações; Etapa III – monta-se em um moinho vibratório.

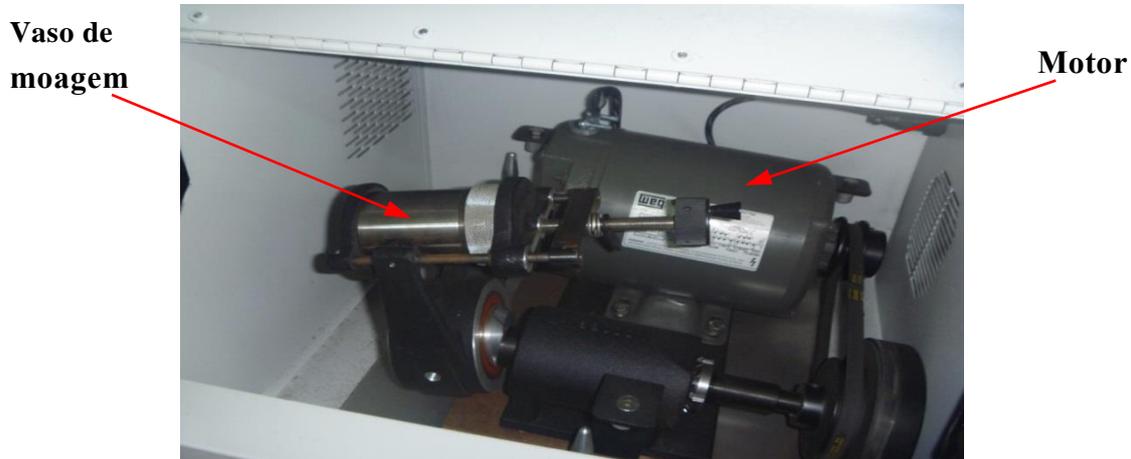


Figura 6: Moinho Vibratório SPEX (modelo 8000) com cilindro fixado – LSCN - IFAM

Fisicamente, o processo de formação de novos materiais por SM pode ser dividida em quatro fases [41], conforme ilustra a **Figura 7**:

I - Fase inicial: as partículas são deformadas plasticamente, assumindo uma forma achatada. A intensidade dessa alteração de forma depende da ductilidade do material e da energia de impacto das bolas de moagem. O aumento da área de superfície aumenta progressivamente a probabilidade de soldagem a frio dessas partículas, acarretando um aumento do tamanho médio de partícula. A segunda fase é caracterizada pela predominância do evento de soldagem entre partículas.

II – Segunda Fase: considerando a moagem de uma mistura onde ocorre a formação de partículas compósitas, denominadas de agregados, com uma distribuição simples dos materiais que constituem a mistura e com composição química heterogênea. Com o acúmulo de deformação plástica há um aumento do encruamento⁴ e da resistência mecânica das partículas, ou seja, com o aumento do tempo de moagem o número de partículas compósitas arranjadas em camadas paralelas aumenta e novas soldagens-a-frio acontecem, resultando em uma estrutura lamelar espessa e com composição mais homogênea. Portanto, essa situação aumenta a probabilidade de fratura das partículas ou agregados.

III – Terceira Fase: Com a continuação da moagem ocorre redução na espessura da estrutura lamelar de tal maneira que provoca o surgimento de “pescoços”, levando a divisão

⁴ Encruamento - é o fenômeno pelo qual um metal se torna mais duro e mais resistente à medida que é deformado plasticamente.

desta estrutura em partículas com forma equiaxial. O equilíbrio entre os processos de fratura e de soldagem modifica a dispersão dos materiais da mistura nos agregados, homogeneizando-os quimicamente.

IV – Devido às colisões realizadas pelas esferas, novas soldagens a frio das partículas ocorrem de maneira aleatória, formando novas partículas compósitas. Essa última fase é caracterizada pelo refinamento da microestrutura desses agregados, onde a distribuição de tamanho de partículas compósitas é estreita e de composição química uniforme. As partículas compósitas atingem um máximo de dureza.

Nessa fase, os elementos químicos aprisionados nas interfaces das partículas soldadas podem apresentar uma energia de mistura negativa e elevada, garantindo condições para que reações químicas no estado sólido ocorram. A estrutura de defeitos introduzida nas partículas, devido à intensa deformação mecânica realizada nos estágios anteriores, pode alterar os coeficientes de difusão dos espécimes que constituem as partículas. Assim, essas condições possibilitam a nucleação de novas fases, sejam elas amorfas ou cristalinas.

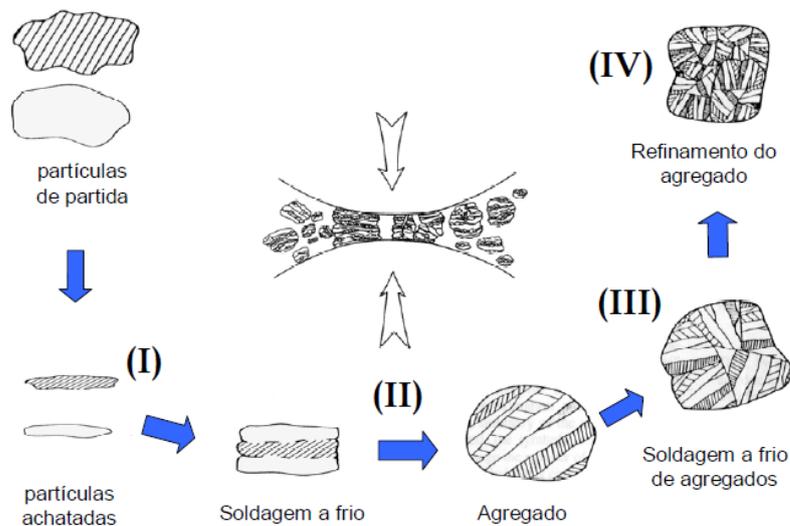


Figura 7: Esquema das fases do processo de moagem de misturas de pós dúcteis [45]

O produto final depende de algumas variáveis, como o tipo de moinho, o vaso e as esferas de moagem utilizadas, a velocidade, o tempo, o meio, a atmosfera e a temperatura de moagem assim como da razão da massa das esferas - massa do pó (BPR).

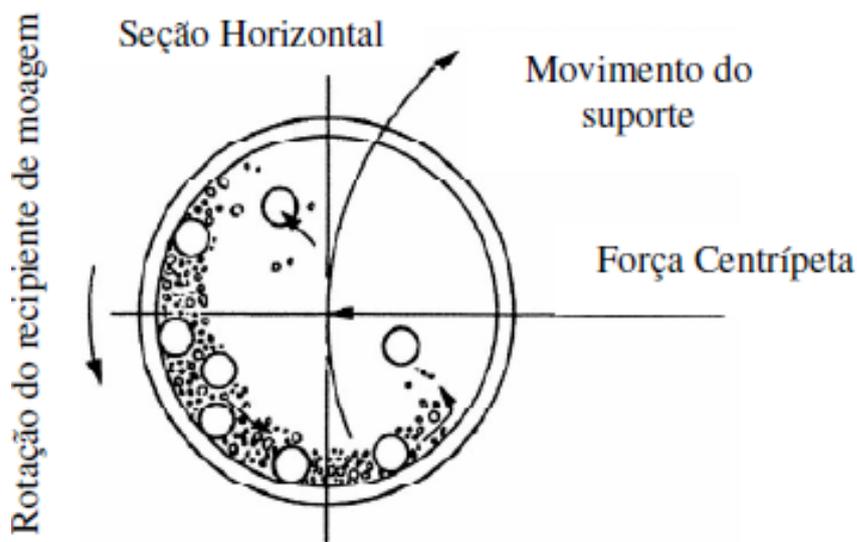


Figura 8: Esquema representativo do movimento das esferas no interior do recipiente de moagem [36]

Um dos fatores que se deve dar atenção em um procedimento de moagem é a contaminação da amostra que se dá por meio de dois fatores:

1- Ação mecânica da moagem em que bolas e o vaso se desgastam durante o processo, contaminando a amostra sob processamento. Uma solução para este fator de desgaste é a otimização da intensidade de moagem no intuito de diminuir o tempo necessário para se chegar ao resultado desejado e a utilização de vasos e bolas de material altamente resistente, como o carbeto de tungstênio. A escolha do material do vaso e das esferas de moagem pode minimizar o problema. A **Figura 8**, nos mostra um esquema representativo de como ocorre os impactos nas paredes internas do vaso durante a moagem, os quais podem incorporar à amostra pequenas quantidades do material. Tratando-se de materiais incompatíveis com o pó, a contaminação poderá também alterar a estrutura química da amostra.

2- Contaminação também se dá por reações químicas do material em pó com a atmosfera, cuja solução está na adoção de atmosferas de moagem apropriadas. Problemas como oxidações podem ser prevenidos ou minimizados na presença de um ambiente de moagem inertes tais como argônio, hélio ou nitrogênio. Cuidados com a escolha do ambiente de moagem são fundamentais, pois evitam problemas de reação indesejada no processo, como por exemplo, a incompatibilidade do uso de nitrogênio com pós metálicos, os quais reagem causando contaminação durante a moagem, a menos que a reação seja desejada [1].

É desejável, sempre que possível que o vaso de moagem e as esferas sejam feitos do mesmo material que o pó, minimizando assim a contaminação. As dimensões das esferas de moagem interferem na eficiência de moagem. Esferas grandes e de elevada densidade

otimizam o processo, desde que associadas a uma velocidade que permita a transferência da energia de impacto as partículas do pó. Tem sido relatado que a constituição final do pó é dependente do tamanho das esferas e do vaso de moagem e que um tamanho de bolas menores favorecem a formação de fases amorfas [46].

A velocidade de rotação do moinho está diretamente associada à energia aplicada através das colisões das esferas com a amostra, assim como na temperatura de processo de SM. Cada moinho possui uma velocidade crítica, que define a otimização do desempenho do processo. Desta forma, deve-se analisar o quanto pode ser vantajoso ou prejudicial uma temperatura elevada durante o processo da SM. Em alguns casos onde a difusão é exigida para promover a homogeneização e/ou a fusão dos pós pode ser vantajosa. Porém, em outros casos o aumento da temperatura pode acelerar o processo de transformação e resultar na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem, tornando-se uma desvantagem [1].

Outro fator importante é a razão entre a massa das esferas e a massa do pó (BPR). A BPR tem um efeito significativo no tempo necessário para alcançar uma fase particular no pó que esta sendo moído, contribuindo com a diminuição de uma possível contaminação. A BPR é inversamente proporcional ao tempo exigido na moagem. Contudo, BPR muito grande, podem ocorrer reações indesejáveis, como aumento na geração de calor, o que afetaria a constituição do pó. A fase amorfa formada pode cristalizar-se se o aumento de temperatura for substancial [46].

O parâmetro mais importante para a otimização do processo de SM é a determinação do tempo de execução. Normalmente, o tempo de moagem é escolhido com o propósito de conseguir um estado intermediário entre os estados de fratura e fusão a frio das partículas do pó. A determinação do tempo se dará considerando todas as variáveis mencionadas até o momento como o tipo de moinho usado, a intensidade de moagem, a razão massa da esfera - massa da amostra e a temperatura de moagem. Por isso, é importante considerar que o nível de contaminação aumenta e algumas fases indesejáveis formam-se quando o pó é moído por tempos maiores do que o necessário [47].

2.2.1 Descrição das Variáveis Fundamentais sobre a Caracterização do Produto Final

A descrição dessas variáveis é fundamental para garantir a reprodutibilidade da SM, bem como para elucidar influências que estas podem exercer sobre a caracterização do produto final.

1) Tipos de Moinhos

No processo da Síntese Mecânica, existem basicamente três tipos de moinhos: agitação, planetário e atrito. As amostras estudadas nessa dissertação foram feitas num moinho de agitação. O movimento de vibração desse moinho é tal que o movimento do pote tem a forma de “8”. A amplitude de vibração (5 cm) e a velocidade de rotação (1200 rpm) aferem altas velocidades às esferas de moagem (5 m/s) e, conseqüentemente, as forças de impacto também são altas. No moinho planetário, as velocidades lineares das esferas são ainda maiores, porém a frequência de impacto é muito menor. Por isso, os moinhos de agitação são considerados de alta energia e os moinhos planetários de baixa energia. O moinho de atrito é considerado de baixa energia e é utilizado para produção em larga escala (entre 0.5 e 100 kg).

2) Tipos de potes

O tipo de material do qual é feito o pote é um fator importante a ser considerado, pois algum material pode se desprender do mesmo e incorporar-se ao pó que se deseja sintetizar durante a moagem. Se o material do pote for diferente do pó, então poderá haver contaminação com material vindo do pote. Por outro lado, se o pó e o pote forem do mesmo material, então a composição química poderá ser alterada. Aços duros dopados com Cr e temperados, aços inoxidáveis e ligas de carbeto de tungstênio (WC-Co, WC-aço) são os materiais mais usados para fabricação de recipientes para SM. A forma do pote, especialmente o desenho interno, também é importante. Potes com fundo plano ou curvo são os mais comuns. Haringa e colaboradores [36] mostraram que a síntese da mistura de Ge-Si é menos eficiente com pote de fundo curvo.

3) Velocidade da Moagem

A velocidade de moagem é perceptível pela frequência de vibração (velocidade de rotação), pois quanto maior for a frequência de vibração, maior será a energia das ferramentas de moagem. Dependendo do tipo de moinho, altas frequências de vibração podem levar a temperatura do pote a valores altíssimos. Isso pode ser vantajoso em casos onde a difusão é requerida para promover a homogeneização do material e/ou a síntese, mas em outros pode ser uma desvantagem, pois acelera processos de transformação/decomposição de soluções sólidas supersaturadas e/ou fases meta-estáveis e pode facilitar a contaminação dos pós. No caso particular de nanocristais, o aumento de temperatura com altas intensidades de moagem

provoca recristalização (tamanho médio de cristalitos aumenta e a microdeformação diminui) [36].

A temperatura máxima alcançada depende do tipo de moinho e dos sistemas (mistura de pós). As temperaturas estimadas para os mais variados sistemas (metálicos, cerâmicos, semicondutores) são da ordem de 50 °C visando o uso de moinhos de agitação. Porém, alguns estudos usando moinhos planetários sugerem temperaturas superiores a 600 °C como a única alternativa para justificar a formação de fases polimórficas de altas-temperaturas pelo processo de Síntese Mecânica [36]. Outro estudo mostra que a fase cúbica (pirita) de alta pressão (≈ 6 GPa) do calcogênio CuSe₂ pode ser obtida utilizando um moinho planetário a 2800 rpm [48]. Esse resultado sugere que, mesmo que o pote de moagem possua valores de pressões e temperaturas próximos às de CNTP, a SM envolve condições termodinâmicas extremas.

4) Tempo de Moagem

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes da SM. Normalmente, o tempo é escolhido de modo a alcançar um estado estacionário entre os mecanismos de fratura e solda-a-frio das partículas de pós. O tempo requerido varia dependendo do tipo de moinho, da intensidade de moagem, da *BPR* e da temperatura da moagem. Escolher o tempo de moagem para cada sistema (mistura de pós) combinado e os parâmetros mencionados acima é uma tarefa difícil. Além disso, não é trivial saber acima de que tempo de moagem o nível de contaminação torna-se preocupante. Portanto, estudos estruturais sistemáticos em função do tempo de moagem são muito importantes para analisar o comportamento da formação de fases do material em observação, se está livre ou não de impurezas.

5) Meio de Moagem

A densidade do meio de moagem deve ser alta o suficiente para que as esferas criem forças de impacto sobre os pós. É desejável, sempre que possível, que o pote e as esferas sejam do mesmo tipo de material dos pós, a fim de evitar contaminações. O tamanho do meio de moagem também tem influência na eficiência da moagem. Normalmente, elementos grandes e de alta densidade transferirão mais energia de impacto às partículas do pó. A literatura mostra que a constituição final do pó depende do tamanho das esferas usadas. Por exemplo, moer uma mistura de pós de Ti-Al com esferas de 15 mm de diâmetro gera solução sólida de alumínio e titânio, já com esferas de 20 e 25 mm observa-se somente uma mistura

das fases de alumínio em titânio e em outro caso, foi reportado que (sistema Pd-Si), esferas de diâmetros pequenos favorecem a formação de fase amorfa e isso sugere que condições suaves de moagem (tamanho de esferas pequenas, baixa energia e baixa *BPR*) favorecem a amorfização ou a formação de fases metaestáveis [36].

Energias de colisões mais altas podem ser alcançadas quando esferas de diâmetros diferentes são usadas [36]. No estágio inicial da moagem, pós ficam grudados nas superfícies do meio de moagem (pote + esferas) e também se soldam-a-frio. Isso é vantajoso, uma vez que evita o desgaste excessivo do meio de moagem, evitando também a contaminação proveniente de partículas que se desprendem do meio de moagem. Entretanto, para evitar a formação de um produto final heterogêneo, a espessura da camada (devido aos pós grudados) no meio de moagem deve ser mínima. Uma desvantagem é que esta camada dificulta o desprendimento do pó do meio de moagem, diminuindo a eficiência do processo.

A combinação de esferas de diâmetros grandes e pequenos durante a moagem minimiza a quantidade de (soldagens-a-frio)⁵ bem como a quantidade de pós grudados no meio de moagem [36]. Embora nenhuma explicação é dada para o melhoramento da produtividade nessas condições, é possível que esferas de tamanhos diferentes produzam forças de ruptura que podem ajudar a soltar os pós das superfícies do meio de moagem. Portanto, o uso de esferas de mesmo tamanho ou bitola em potes com fundo plano ou curvo pode acarretar na formação de trilhos, trajetórias bem definidas, ao invés de chocarem-se aleatoriamente com o fundo e paredes do pote.

6) Razão entre a massa das esferas e a massa do pó (BPR)

A *BPR* (*ball-to-powder weight ratio*), também chamada de razão de carga (*CR- charge ratio*), é uma importante variável para o processo da SM. Valores tão baixos quanto 1:1 e tão altos quanto 220:1 são utilizados. Em moinhos de produção em baixa escala, como no caso do SPEX 8000, a *BPR* mais usada é de 10:1 [36]. A razão entre a massa das esferas e a massa do pó tem efeito significativo no tempo de obtenção de uma determinada fase. Pois, quanto maior a *BPR*, menor será o tempo requerido, porque aumenta o número de colisões por unidade de tempo, e conseqüentemente, mais energia é transferida para as partículas do pó.

⁵ Soldagem a frio, também conhecida como soldagem de pressão à frio em condições normais de ambiente, baseia-se na destruição da superfície dos materiais, abrindo as camadas oxidadas e contaminadas na área de contato.

As condições “suaves” de moagem (baixos valores de BPR, baixas frequências de vibração, esferas de diâmetro pequeno, etc.) produzem fases metaestáveis, enquanto que condições “abruptas” produzem fases em equilíbrio. Este efeito foi claramente demonstrado para o caso do sistema Zr-Co. Resultados similares também são reportados para o sistema Cu-In-Ga-Se, que apresenta a formação da fase metaestável cúbica para baixos valores de BPR e a fase de equilíbrio tetragonal para valores altos [36].

7) Grau de Preenchimento do Pote

O grau de preenchimento do pote leva em conta como a síntese entre as partículas do pó ocorre devido às forças de impactos exercidas sobre as mesmas, pois é necessário que exista espaço suficiente dentro do pote para que as esferas possam se mover livremente. Visto que, se o pote estiver pouco preenchido a síntese ocorrerá rapidamente. Caso contrário, a energia do impacto será menor e a síntese, se ocorrer, será mais lenta e como pelo menos 50% do espaço do pote deve estar vazio o processo da Síntese Mecânica deve ocorrer.

8) Atmosfera de Moagem

O efeito mais indesejado da atmosfera de moagem é a contaminação. Assim, os pós são moídos em potes evacuados ou preenchidos com gás inerte. Argônio de alta pureza é comumente utilizado para evitar oxidações e/ou contaminações dos pós. Outros gases como hélio, oxigênio e nitrogênio também são usados.

O fechamento do pote é feito dentro de uma atmosfera controlada de gás (argônio, oxigênio, hélio, nitrogênio, etc.) limitada por uma bolsa plástica (*glove Box*), tem como objetivo evitar contaminações oriundas do ar e dependendo do tipo de proposta, diferentes atmosferas de moagem são utilizadas. Sendo que para produzir nitretos, usa-se uma atmosfera de nitrogênio, já para a produção de hidretos, usa-se uma atmosfera de hidrogênio [36]. A vedação do pote torna-se vital no controle da atmosfera de moagem. A verificação/substituição dos anéis de vedação deve ser um procedimento de rotina antes de iniciar o processo da SM. Entretanto, nem sempre é evidente constatar contaminações, principalmente quando decorrem de falhas na vedação do pote.

O tipo de atmosfera de moagem também parece influenciar no tipo de estrutura do produto final. Por exemplo, quando uma mistura de pós de Fe-Cr é moída em diferentes atmosferas a constituição final do pó é diferente [36]. Quando os pós foram moídos em atmosfera de argônio não foi observada formação de fase amorfa, mas quando os pós foram

moídos em atmosferas de ar contendo argônio ou nitrogênio o pó tornou-se completamente amorfo. Outro caso interessante mostra que o oxigênio aumenta a cinética de amorfização no sistema Ni-Nb [49]. Goodwin e colaboradores [36] reportaram um fato curioso que mostra uma oxidação maior da liga $Ti_{48}Al_2W_{50}$ quando moída em atmosfera de nitrogênio obteve o valor (+4,7% do peso de O) e quando moída em atmosfera de oxigênio tem-se (+1,5% do peso de O) depois de 20 h de moagem.

9) Agentes de Controle do Processo

Os agentes de controle do processo (ACPs), chamados também de lubrificantes, são adicionados a mistura de pós para diminuir a soldagem-a-frio durante a moagem. Os lubrificantes são na maioria orgânicos, podendo estar nas formas sólida, líquida ou gasosa. Eles atuam na superfície das partículas interferindo na soldagem-a-frio (especialmente se elas forem dúcteis) e diminuindo a tensão superficial do material.

Na prática uma ampla variedade de lubrificantes é usada numa escala de até 5% da carga de pós, entre eles: ácido esteárico, hexano, metanol e etanol. Não existe um lubrificante universal e o mesmo influencia diretamente na SM. O tipo e a quantidade de lubrificante usada na SM dependem das características de soldagem-a-frio das partículas, da estabilidade térmica e química do lubrificante, da natureza e da quantidade de pó utilizados na moagem, do meio de moagem e da possibilidade de interação/reação entre os componentes do lubrificante e dos pós [36].

10) Temperatura da Moagem

A temperatura da moagem é uma das variáveis cujo processo de difusão regem a formação de soluções sólidas, fases nanocristalinas e amorfas pela SM. É esperado que a temperatura da moagem tenha efeito significativo em qualquer tipo de sistema. Existem poucas investigações reportadas onde a temperatura de moagem foi variada intencionalmente e estas foram executadas para estudar o efeito da temperatura de moagem na variação do nível de solubilidade, ou para estudar a formação de fases amorfas ou nanocristalinas. A microdeformação (σ_p) menor e o tamanho médio de cristalitos (d) maior para nanocristais produzidos a temperaturas superiores que a ambiente pode ser explicado com base no aumento da difusividade [36].

Em altas temperaturas de moagem a cinética de amorfização pode aumentar. A moagem da mistura $Ni_{50}Zr_{50}$ num moinho planetário por 15 h na temperatura do nitrogênio líquido não

apresentou nenhuma fase amorfa, porém quando a moagem foi feita a 200 °C uma fase completamente amorfa foi obtida no mesmo intervalo tempo [36].

2.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Em 1912, o físico alemão Max Von Laue descobriu que os sólidos cristalinos poderiam constituir redes de difração tridimensionais para raios x, por isto em 1914, Laue foi laureado ao prêmio Nobel de Física. Posteriormente, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg ganharam o prêmio Nobel de Física pela formulação da chamada lei de Bragg que prevê em que condições os raios X podem ser difratados por um sólido cristalino.

A difração de raios X (DRX) é uma poderosa técnica utilizada, primeiramente, para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais, pois cada sólido cristalino tem o seu padrão único de difração de raios X que pode ser usado como uma “impressão digital” para a sua identificação e investigação da estrutura de materiais, distinção entre estados cristalinos e amorfos, identificação de soluções sólidas, análise de microestrutura (tamanho médio de cristalitos, tensões, falha de empilhamento, etc). É de grande utilidade na análise quantitativa de fases, isomorfismo, polimorfismo, medidas de parâmetros de rede e expansão térmica, orientação preferencial, acompanhamento de reações de estados sólido, estudos *in situ* de materiais em condições de temperatura e pressão.

A DRX permite obter informações acerca do grupo espacial, parâmetros de rede, posição de átomos dentro da célula unitária, distribuição angular, distância entre os primeiros vizinhos, etc. [50]. A difração de raios X, também é usada para determinação da espessura de filmes finos e multicamadas e arranjos atômicos em materiais amorfos e em interfaces, às quais podemos acompanhar eventuais transições de fases cristalinas para amorfos e vice-versa. O padrão de difração de raios X típico consiste numa série de picos caracterizados pelas suas posições, intensidade, larguras, etc.

Os raios X são suficientemente energéticos para penetrarem nos sólidos. Logo são apropriados para investigarem sua estrutura interna. Uma fonte convencional desta radiação consiste de um alvo metálico bombardeado por um feixe de elétrons, resultando numa emissão contínua de raios X. Neste processo, cada elétron que colide com um átomo alvo é desacelerado e um fóton de energia na região X é produzido. Outra maneira de gerar esta radiação é excitando os átomos do alvo. Este processo fornece linhas acentuadas no espectro [50].

O processo físico de espalhamento de difração de raios X é o espalhamento elástico dos fótons desta radiação pelos átomos do material analisado que estão dispostos na rede cristalina e isso ocorre quando, o feixe de raios X atinge os planos atômicos de um sólido cristalino em um determinado ângulo, uma porção da radiação é espalhada pela camada de átomos superficiais. A porção não espalhada do feixe penetra na segunda camada dos átomos, onde uma outra fração é espalhada e o restante passa para a terceira camada como está representado na **Figura 9** [50].

A teoria básica que define o estudo de materiais cristalinos por difração de raios X baseia-se no fato de que as distribuições espaciais dos elétrons no material definem diferentes planos atômicos. Estes planos atômicos espalham os raios X (visto como ondas) causando interferência construtiva e destrutiva, as quais se manifestam no padrão de difração de raios X como máximos e mínimos, respectivamente. Para explicar a ocorrência desses máximos e mínimos escolheu-se a Lei de Bragg, a qual pode ser explicada da seguinte maneira: consideremos uma dada família de planos ($h k l$) de um material, espaçados por uma distância denotada por d_{hkl} .

De modo mais simples, a difração de raios X é um fenômeno de interferência que aparece quando as ondas passam através de um objeto de dimensões similares ao comprimento de onda, a qual é descrita através de que se um feixe de raios X com uma determinada frequência (ou comprimento de onda) incidir sobre um átomo isolado, os elétrons desse átomo serão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando, emitirão raios X em todas as direções e com a mesma frequência do feixe incidente, ou seja, o átomo isolado espalha (*espalhamento de raios X*), o feixe incidente de raios X em todas as direções.

Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros.

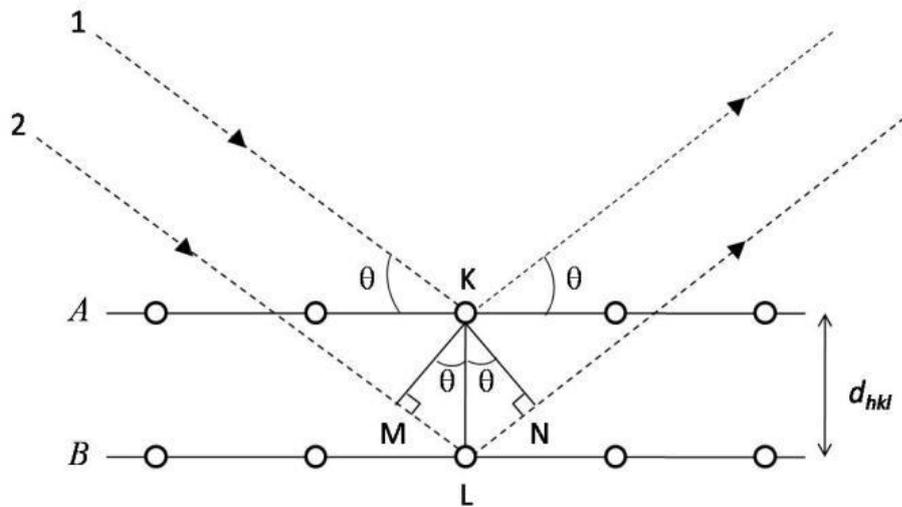


Figura 9: Representação geométrica da lei de Bragg [50]

Sobre estes planos cristalinos incide um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , fazendo um ângulo θ em um conjunto desses planos cristalinos com espaçamento d_{hkl} , como ilustrado na **Figura 9**. Parte do feixe incidente reflete-se no primeiro daqueles planos, enquanto o restante penetra na estrutura e é refletido nos sucessivos planos subsequentes. Os ângulos entre os feixes difratados e o feixe incidente são determinados pela Lei de Bragg conforme **Eq. (1)** [50].

$$2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda do cobre $\text{Cu } K_{\alpha 1}$, conforme a **Tabela 1**, θ é o ângulo de incidência entre o feixe e os planos cristalinos atômicos de Bragg e d_{hkl} são os espaçamentos dos planos cristalinos com $h k l$ chamados de (índices de Miller) e n é um número inteiro (1,2,3,...). Sendo que, o d_{hkl} depende de valores de (hkl) e dos parâmetros de rede a , b e c . Como se pode notar, os comprimentos de onda mais utilizados na técnica de DRX estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares dos cristais, para que possa ocorrer interferência.

Tabela 1: Comprimentos de onda dos elementos químicos [50]

Elemento	K_{α}^*	$K_{\alpha 2}$ (forte)	$K_{\alpha 1}$ (muito forte)	$K_{\beta 1}$ (Fraca)
Cr	2,291000	2,293606	2,289700	2,084870
Fe	1,937355	1,939980	1,936042	1,756610
Co	1,790260	1,792850	1,788965	1,620750
Cu	1,541838	1,544390	1,540562	1,392218
Mo	0,710730	0,713590	0,709300	0,632288

*Média ponderada entre $K_{\alpha 1}$ (peso 2) e $K_{\alpha 2}$ (peso 1)

É interessante observar, no entanto, que verificar a equação de Bragg é necessária, mas não suficiente para garantir a difração em materiais cristalinos cuja célula unitária possua átomos situados em outras posições além dos vértices da célula convencional, isto é, ao longo das arestas, nas faces ou no seu interior.

O estudo da direção e da intensidade do feixe difratado é importante, pois permite obter conclusões sobre o fator de estrutura de materiais cristalinos e de materiais amorfos. As intensidades relativas da difração de estruturas cristalinas dependem do conteúdo da célula unitária da seguinte maneira: números de elétrons nos átomos, posições atômicas e da distribuição eletrônica nos átomos. Temos então o fator de estrutura, $F(hkl)$, o qual está diretamente relacionado com a intensidade das ondas espalhadas no fenômeno de difração em materiais.

Para materiais cristalinos, $F(hkl)$ depende do número de átomos na célula, do fator de espalhamento atômico, das posições atômicas dos átomos e dos índices de Müller dos planos atômicos. A expressão para $F(hkl)$ é escrita conforme a **Eq. (2)**:

$$F(hkl) = \sum_j f_j \exp[-2\pi i(u_j h + v_j k + w_j l)] \quad (2)$$

onde u_j , v_j e w_j são as coordenadas da posição atômica do j -ésimo átomo na célula; h , k e l são os Índices de Müller dos planos atômicos e, f_j é o fator de espalhamento atômico do j -

átomo [50]. A análise da expressão (2) permite associar os picos de difração presentes nos padrões DRXs a tipos de estruturas atômicas bem determinadas.

Na DRX, os raios difratados são captados pelo detector e dependendo do tipo de detector utilizado (filmes fotográficos ou contadores) serão obtidos os padrões de difração do material na forma de pontos brilhantes no filme ou de picos no “espectro”. Geralmente, usa-se “espectro” para espectroscopias, onde os experimentos envolvem variações de energia na variável “x”. Na DRX, o espalhamento é elástico (não há variação de energia), portanto se usa padrão ou “difratograma” de raios X, ao invés de espectros. A partir da difração de raios X e do modelo estrutural do material, faz-se o refinamento da estrutura através do Método de Rietveld [51], o qual fornece os parâmetros de rede refinados, densidade e percentual de fases presentes.

2.3.1 Intensidade dos Picos – Fator de Estrutura

Além das informações sobre distâncias interplanares decorrentes das posições dos picos de difração, descritos pela Lei de Bragg, a intensidade e o perfil dos picos de difração carregam informações importantes a respeito da posição e da amplitude de vibração dos átomos e da composição química do material. A intensidade total é dada pela **Eq. (3)** [52].

$$Y_{Total} = Y_{Background} + S \sum_{ph=1}^n S_{ph} Y_{ph} \quad (3)$$

onde, S é um fator de ponderação global, S_{ph} é um fator de ponderação associado à ph -ésima fase cristalina e Y_{ph} é a intensidade de Bragg dada por:

$$Y_{ph} = F_{ph}^2 H_{ph} K_{ph} \quad (4)$$

Na **Eq. (4)**, K_{ph} está relacionado a fatores que são dependentes da amostra (orientação preferencial, absorção, etc.), fatores geométricos relacionados às condições experimentais de medida e do tipo de radiação utilizada, H_{ph} está relacionado ao perfil (forma) dos picos de difração e F_{ph} é o fator de estrutura da ph -ésima fase cristalina descrita como:

$$F_{ph} = \sum_j f(\theta, \lambda)_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (5)$$

onde o somatório é feito sobre os j -ésimos átomos da célula unitária situados em $(x_j, y_j e z_j)$ e $f(\theta, \lambda)$, é o fator de espalhamento atômico do átomo j que descreve a eficiência com que um tipo de átomo espalha raios X numa dada direção. Em geral F_{hkl} é um número complexo que expressa a amplitude e a fase da onda resultante espalhada, cujo valor absoluto da amplitude $|F_{hkl}|$ é uma relação entre a amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária e a amplitude da onda espalhada por um único elétron [53]. Dessa forma, tem-se que o fator de espalhamento atômico pode ser escrito como a soma de três contribuições [54],

$$f(\theta, \lambda) = f_0(\theta) + f'(\lambda) + if''(\lambda) \quad (6)$$

onde o fator $f_0(\theta)$ é calculado através do coeficiente obtido numericamente usando funções de onda de Hartree-Fock [55]. $f'(\lambda)$ e $f''(\lambda)$ são os termos que levam em conta o efeito de dispersão anômala, cujos valores podem ser obtidos na referência [56] para qualquer elemento químico da tabela periódica. O $f(\theta, \lambda)$ também é modificado pela amplitude de vibração dos átomos causada principalmente pela temperatura.

2.3.2 Aspectos Importantes da Difração de Raios X (DRX)

Alguns aspectos devem ser observados na execução e interpretação de espectros de DRX, a saber:

- A amostra a ser examinada deve ser representativa do material que está sendo investigado e deve-se lembrar que o método de preparo do pó para análise não deve ocasionar a distorção do reticulado. O tipo mais comum de amostra é aquela que pelo seu caráter frágil pode ser facilmente pulverizada por processo de moagem/trituração. Materiais que ocorrem na forma de particulado fino e que sejam suaves ao tato não necessitam qualquer tipo de tratamento enquanto que o particulado grosseiro deve ser triturado. A redução do tamanho do material é importante, pois aumenta a reprodutibilidade das intensidades difratadas e diminui o efeito da orientação preferencial (também conhecida como textura, é encontrada em grande parte dos materiais e corresponde a ausência de uma orientação aleatória para os cristais presentes na amostra);

- Os espectros com o resultado de um experimento são fornecidos relacionando os valores do ângulo de difração (2θ) com a sua intensidade (contagens). A partir dos valores do

comprimento de onda dos raios-X utilizado, (normalmente utiliza-se o cobre cujo comprimento de onda de $K_{\alpha 1}$ é 1,5406 Å), e resolvendo a equação de Bragg para $n = 1$, podem ser obtidos os valores de d_{hkl} correspondentes. Na maioria dos equipamentos atuais, entretanto, este trabalho é desnecessário, pois estes valores já são calculados e fornecidos juntamente com as intensidades relativas dos picos que são indicadas em relação ao pico mais intenso;

- As fases cristalinas presentes em um espectro de DRX são identificadas pela comparação dos espectros obtidos nos ensaios com fichas de padrões, que inclusive já estão disponíveis em programas de computadores. Na ficha é possível obter diversas informações: tipo de célula unitária e parâmetros do reticulado, as distâncias interplanares com as intensidades relativas e os índices de Miller dos planos correspondentes, a radiação utilizada para a obtenção do espectro, bem como de onde foi obtida a referência dentre outras informações. De modo geral, para um material inicialmente desconhecido, as tentativas de identificação devem ser feitas na busca de um padrão que verifique para os três picos mais intensos o valor de d e as intensidades relativas dos picos correspondentes;

- Em um espectro de difração de um material policristalino será verificada a superposição dos padrões de cada uma das fases cristalinas presentes de modo que poderão ocorrer superposições de picos. Neste sentido, existem tratamentos auxiliares específicos para os diversos sistemas que podem ser realizadas de modo a permitir a eliminação de uma das fases ou provocar alterações nas distâncias interplanares dos materiais favorecendo a interpretação dos resultados;

- Os materiais sólidos não cristalinos e líquidos apresentam uma estrutura caracterizada por uma quase completa ausência de periodicidade, uma certa ordem apenas a pequenas distâncias e uma preferência estatística para uma particular distância interatômica. Como consequência, os espectros tendem a possuir apenas um ou dois picos alargados.

- O espectro de DRX permite uma análise quantitativa do material, pois a intensidade do pico do componente é proporcional à sua quantidade na amostra (devendo ser corrigida, apenas, devido à absorção). Considera-se como uma grande vantagem a possibilidade de identificação da quantidade das espécies químicas presentes e não apenas dos elementos químicos, o que não é possível através da análise química via úmida. Além disso, o espalhamento de fundo do espectro (background) fornece informação sobre a quantidade de fase não cristalina presente.

2.4 MÉTODO DE RIETVELD (MR)

O Método de Rietveld (MR) é um método utilizado para obter informações cristalográficas de estruturas cristalinas através de refinamentos e/ou ajustes a partir de modelos teóricos (um para cada fase identificada) e de padrões de DRX (ou nêutrons) experimentais. Além da caracterização quantitativa de estruturas cristalinas presentes nas amostras o MR permite determinar orientações preferenciais (textura) e, em alguns casos, obter o tamanho médio e a microdeformação de cristalitos. Existem diversos programas computacionais que usam o MR. Nessa dissertação utilizou-se o pacote de programas GSAS (Sistema de Análise de Estrutura Geral) + EXPGUI [52,57] pelo fato de ser um *software* livre com ótima interface gráfica e grande número de usuários no mundo.

Através da interface gráfica EXPGUI efetua-se um processo de cálculo computacional iterativo que ajusta o padrão DRX teórico ao experimental pelo método dos mínimos quadrados, partindo de parâmetros estruturais iniciais (banco de dados cristalográficos ICSD [58]) e de informações sobre o difratômetro de raios X usado (comprimento de onda, fator de polarização, largura de linha instrumental, etc.). Sendo assim, para cada um dos n pontos do difratograma é calculada uma intensidade $y_{(calc)i}$ a qual deve ser comparada com a intensidade observada $y_{(obs)i}$. As variações nos parâmetros do difratograma podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. Haja vista que, o método de Rietveld realiza a variação dos parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada ($\varepsilon_i = y_{(obs)i} - y_{(calc)i}$) atinja um valor mínimo, ou seja, os parâmetros que são analisados pelo método de Rietveld é realizada através de ajustes dos dados de difração por um modelo matemático fenomenológico conforme (Eq. 7), que utiliza o método dos mínimos quadrados visando a minimização do Resíduo $R_y(\mathbf{x})$, dado por:

$$R_y(\mathbf{x}) = \sum_i w_i (y_{(obs)i} - y_{(calc)i})^2 \quad (7)$$

onde $w_i = \left(\frac{1}{y_i}\right)$; $y_{(obs)i}$ e $y_{(calc)i}$ são respectivamente as intensidades observadas e calculadas (Eq. 3), respectivamente, para o i -ésimo passo (posição angular de 2θ), w_i é um fator de peso da distribuição para cada ponto medido (os quais refletem apenas o erro da contagem aleatória nas intensidades observadas, são sendo considerado erro nas intensidades calculadas) e \mathbf{x} é o vetor e n – é dimensional cujas coordenadas são os parâmetros a serem refinados. Para

verificar se o refinamento ponderado está convergindo observa-se o fator expresso na (Eq. 8). Então, se no refinamento ponderado constata-se que está diminuindo, é porque o refinamento está sendo bem sucedido e não deverá mais variar, o que significa que o mínimo foi atingido ou estabelecido. No entanto, se refinamento ponderado estiver aumentando, então alguns parâmetros devem estar divergindo do valor real, ou seja, estão afastando-se do valor que fornece o mínimo de $R_y(\mathbf{x})$ (Eq. 7). Dessa forma, o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais minuciosa dos parâmetros refinados.

$$R_{pond.}(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{oi})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}} \quad (8)$$

Esses detalhes devem ser analisados com mais precisão pelo usuário ao avaliar a qualidade refinamento. Entretanto, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma e o modelo estrutural deve ser avaliado pelo cálculo do fator da reflexão de Bragg (R_{Bragg}), a qual é descrita pela função das intensidades integradas dos picos.

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i |I_i - I_{ci}|^2}{\sum_i I_i} \quad (9)$$

onde I_i é a intensidade atribuída a i-ésima reflexão de Bragg, calculada a partir da intensidade total, e relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos).

O programa que fizemos uso, GSAS [52], para aplicar o Método de Rietveld pode ser adquirido gratuitamente no site <http://www.ccp14.ac.uk/> e vem sido amplamente usado por pesquisadores no mundo todo. Os refinamentos no GSAS são acompanhados por índices de confiabilidade para julgar a qualidade dos mesmos. Esses índices são: R ponderado ($R_{pond.}$), o *goodness of fit* (χ^2), o $R_{esperado}$ e o R_{pico} . O $R_{ponderado}$, o χ^2 e o $R_{esperado}$ estão relacionados apenas com o perfil dos difratogramas, enquanto o R_{pico} é descrito como uma função das intensidades dos picos e está relacionada com a estrutura cristalina (tipo de átomos, posições e deslocamentos atômicos) [52].

O valor ideal para o χ^2 é 1 e ele representa a fração $R_{ponderado}/R_{esperado}$, onde o $R_{ponderado}$ é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo (para bons

refinamentos seu valor deve ser menor do que 10%) e o R_{esperado} é o valor estatisticamente esperado para o $R_{\text{ponderado}}$.

Esse método de refinamento de estruturas cristalinas, que se faz uso de dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó foi criado por Hugo Rietveld (1967, 1969) [59,60]. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime o melhor possível do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante e pelo menos 10 pontos de medida acima a largura de linha total a meia altura do pico (*Full Width at Half Maximum - FWHM*) [61].

Para descrever o formato dos picos de DRX, utilizou-se a função perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada ($pV - TCHZ$), a qual é descrita pela convolução entre uma função pseudo-Voigt e uma função que considera assimetria nos picos de difração devido à divergência axial do feixe de raios X. A função pseudo-Voigt (pV) é definida pela combinação linear de uma função lorentziana (L) e uma função gaussiana (G) conforme a **Eq. (10)**:

$$pV - TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (10)$$

onde $\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3$ é chamado de Fração Lorentziana e $q = \gamma/\Gamma_L$. Onde Γ_L e γ são respectivamente a largura de linha a meia altura (*FWHM-full width at half maximum*) do pico e o coeficiente Lorentziano definido conforme as **Eq. (11)** e **Eq. (12)**:

$$\Gamma_m = \sqrt[5]{\Gamma_{gm}^5 + 2.69269\Gamma_{gm}^4\gamma + 242843\Gamma_{gm}^3\gamma^2 + 4.47163\Gamma_{gm}^2\gamma^3 + 0.07842\Gamma_{gm}\gamma^4 + \gamma^5} \quad (11)$$

com,

$$\gamma = \frac{LX}{\cos\theta} + LYtg\theta \quad (12)$$

e $\Gamma_g = [(8\ln 2)\sigma^2]^{1/2}$ é a contribuição gaussiana (modificada por Young e Desai em 1989) para FWHM e σ é a variância do pico dado pela **Eq. (13)**:

$$\sigma = GU\text{tg}^2\theta + GV\text{tg}\theta + GW + \frac{GP}{\cos^2\theta} \quad (13)$$

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

Como estamos utilizando a função perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting modificada, temos a adição de um parâmetro GP para prover uma componente em d na FWHM da gaussiana da mesma forma que o LX na FWHM da Lorentziana [62]. Os parâmetros GP e LX, que variam com $\left(\frac{1}{\cos^2\theta}\right)$, podem ser relacionados com o tamanho de cristalito conforme **Eq. (14)**, através da equação de Scherrer (onde K foi assumido como sendo 0,91) e os parâmetros GU e LY que variam com a $\text{tg}\theta$, podem ser relacionados com a microdeformação da rede **Eq. (15)**.

$$\langle d \rangle = \frac{(18000K\lambda)}{LX \cdot \pi} \quad (14)$$

e

$$\sigma_p = \frac{\pi}{18000} \sqrt{8 \ln 2 (GU - GU_0)} \cdot 100\% \quad (15)$$

onde GU_0 é um dos termos que define o alargamento instrumental dos picos de difração de DRX. O alargamento instrumental é obtido através de um ajuste Rietveld (ou Le Bail) do difractograma de uma amostra padrão. Os valores obtidos para a amostra padrão são considerados como iniciais para parâmetros ajustáveis e mantidos fixos para os demais durante o ajuste de difractogramas de amostras em estudo.

O tamanho médio dos cristalitos também pode ser estimado a partir do padrão de DRX simulado tendo em conta o alargamento causado pelo tamanho de cristalito e pela tensão através da relação de Williamson-Hall [63].

$$\left(\frac{\beta_t \cos \theta}{K\lambda}\right)^2 = \frac{1}{d^2} + \sigma_p^2 \left(\frac{\sin \theta}{K\lambda}\right)^2 \quad (16)$$

onde θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda de raios-X, β_t é o alargamento total dos picos medidos na largura total à meio altura (FWHM) do pico em radianos, d é o tamanho de cristalito, σ_p é a microdeformação.

2.5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Praticamente tudo que conhecemos sobre a matéria vem de sua interação com a radiação eletromagnética. Quando se incide radiação eletromagnética em uma molécula pode ocorrer absorção ou espalhamento dessa radiação. A espectroscopia vibracional estuda o comportamento das vibrações moleculares observando-se a absorção ou espalhamento dessa radiação. A absorção infravermelho e espalhamento Raman são ambas espectroscopias vibracionais, mas envolvem interações diferentes (e regras de seleção diferentes). Enquanto que, a vibração é Raman ativa se ela causa mudança na polarizabilidade e a vibração é infravermelho ativa se existir mudança no momento de dipolo durante a vibração.

Como será discutido na seção 2.5.2, o espalhamento de uma radiação monocromática na molécula pode ser elástico ou inelástico, o espectro Raman é devido ao espalhamento inelástico dessa radiação.

Os átomos em uma molécula nunca estão imóveis, mesmo a baixas temperaturas. É fato que em um sólido em baixas temperaturas (próximo ao zero absoluto), os átomos estão vibrando em torno de suas posições de equilíbrio. A amplitude das oscilações é apenas da ordem de 10^{-11} a 10^{-12} metros, enquanto suas frequências vibracionais correspondem à região das radiações infravermelhas.

Os microscópios ópticos podem agora ser combinados com espectrômetros de infravermelho e Raman, permitindo assim a obtenção de espectros vibracionais de espécies tão pequenas quanto células biológicas individuais. As técnicas da *microscopia vibracional* fornecem detalhes dos processos celulares que não podem ser observados com a microscopia eletrônica ou óptica tradicional [64].

Os princípios que fundamentam a operação dos microscópios de infravermelho e Raman são simples: a radiação ilumina uma pequena área da amostra, e a luz transmitida, refletida ou espalhada é inicialmente coletada por um microscópio e depois analisada por um espectrômetro. A amostra é então deslocada muito suavemente ao longo de um plano perpendicular à direção de iluminação e o processo é repetido até que os espectros vibracionais de todas as seções da amostra sejam obtidos.

O tamanho da amostra que pode ser estudada por microscopia vibracional depende de vários fatores, como a área de iluminação, a excitância e o comprimento de onda da radiação incidente. Até um certo ponto, quanto menor a área iluminada, menor a área a partir da qual se pode obter um espectro. É necessária uma alta excitância para aumentar a velocidade de chegada de fótons no detector quando a área iluminada é pequena. Por esta razão, lasers e radiação síncrotron são fontes preferidas de radiação.

O uso da teoria dos grupos, em Física, é bastante extenso. Hoje, sem sombra de dúvida, deparamo-nos com situações nas quais existem inúmeros estudos realizados que tem como base considerações rigorosas sobre simetria. Assim, fica clara a importância consagrada pelo físico moderno à Teoria dos Grupos, quer no estudo das reações químicas, nas espectroscopias (infravermelho, Raman, eletrônica), nos estudo dos orbitais moleculares, que na cristalografia para ficarmos com os mais evidentes [64].

As operações de simetria podem ser efetuadas a fim de identificar os orbitais de uma molécula diatômicas ou poliatômicas e cada molécula pode ser atribuída a um grupo de ponto ou pontual, considerando-se o elemento de simetria que possui.

Conhecendo o grupo pontual podemos relacioná-lo com o comportamento de Simetria dos graus de liberdade. Esses graus de liberdade estão associados a tipos de vetores cuja característica de simetria pode ser elucidada através da Teoria dos Grupos, e com isso é possível identificar as espécies de simetria desse orbital. A teoria dos grupos dispõe de formalismos que permite combinações com certos tipos específicos de simetria a partir de uma base arbitrária de conjuntos arbitrários de orbitais atômicos [64]. Essas combinações são chamadas de combinações lineares adaptadas à simetria (SALC). Essa teoria é bastante longa e muito cheia de regras, portanto por conveniência optou-se em utilizar o desenvolvimento do trabalho de Rulmont (1974) [65] quando o mesmo descreve sobre o PbFCl que também pertence ao grupo pontual D_{4h} semelhante ao Cu_2Sb estudado neste trabalho.

2.5.1 Espectroscopia no Infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho é uma poderosa ferramenta para obtenção das propriedades ópticas e dielétricas de um sólido, líquido ou gás. Esta consiste em se aplicar a uma amostra uma radiação cujo número de onda está na região do infravermelho, normalmente, na faixa de $10 - 14000 \text{ cm}^{-1}$. Se a frequência de vibração da radiação coincidir com a frequência de um modo normal de vibração, essa componente da radiação

será absorvida, transferindo sua energia para a molécula que passa a vibrar. Dizemos nesse caso que os modos são infravermelho ativo.

Entretanto, para um modo ser infravermelho ativo, não basta apenas que a radiação incidente tenha a mesma frequência da vibração molecular. Para haver absorção, além dessa coincidência de frequências, é necessário que ocorra uma variação do momento de dipolo elétrico induzido pelo campo elétrico na molécula. Esta condição representa uma regra de seleção para espectroscopia do infravermelho [66 e 67] e é escrita na seguinte forma:

$$P_k = P_0 + \left(\frac{\partial P}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial q_k^2} \right)_0 q_k^2 + \dots \quad (17)$$

onde P_k e q_k representam respectivamente o momento de dipolo e a coordenada do normal do k -ésimo modo normal de vibração.

Existe uma série de formas que o espectro infravermelho pode ser obtido a fim de se extrair propriedades físicas importantes, tais como: transmitância, refletância, e absorbância da amostra. Estas expressam, respectivamente, a capacidade do material em transmitir, refletir e absorver a luz incidida sobre ele.

2.5.2 Teoria Clássica da Espectroscopia Raman (RS)

Muitos fenômenos resultam da simples incidência de luz na superfície de um material. Parte da luz é absorvida, parte é refletida e parte transmitida, seguindo as regras de reflexão e refração. Porém, existem ainda alguns fenômenos mais raros que, devido à baixa eficiência destes, apresentam dificuldades de serem detectados. Um bom exemplo é o espalhamento de luz, que pode ocorrer sem mudança na energia (elástico) ou com a mudança de energia dos fótons espalhados pela matéria (inelástico).

Em 1928, Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia, observou experimentalmente o fenômeno chamado efeito Raman. Conhecida também como espectroscopia Raman (RS), essa é uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz que, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando fótons de mesma energia ou de energia diferente do incidente. No primeiro caso, os fótons espalhados têm mesma energia, mesma frequência e comprimento de onda que os fótons incidentes, o espalhamento é chamado de elástico (Rayleigh) e não é de interesse aqui. No segundo caso, a luz é espalhada com frequência diferente, que pode ser maior ou menor que a da luz incidente (espalhamento inelástico). Um gráfico da intensidade

da luz espalhada versus a diferença de energia é um espectro Raman⁶, e com a análise do mesmo é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto.

O efeito Raman surge quando a radiação incidente em uma molécula interage com o dipolo elétrico da mesma. Nesse caso, o momento de dipolo da molécula pode ser gerado ou modificado pelo campo elétrico da radiação.

Classicamente quando uma radiação monocromática de frequência ν_1 incide sobre uma molécula, ocorre interação do campo eletromagnético com a nuvem eletrônica dos átomos desta molécula. Esse campo elétrico incidente pode induzir um momento de dipolo na molécula, que pode ser decomposto em componentes que oscilam com a mesma frequência do campo elétrico incidente. Nosso objetivo é o de calcular a dependência que o vetor momento de dipolo induzido, em primeira ordem, tem com a frequência ν_1 . O momento de dipolo induzido é proporcional ao campo aplicado, ou seja, classicamente, quanto maior o campo, maior o momento de dipolo [68], e pode ser representado, por:

$$\mathbf{P}^{(1)} = \alpha \mathbf{E} \quad (18)$$

onde \mathbf{E} é o vetor campo elétrico da radiação monocromática incidente e α é o tensor polarizabilidade de segunda ordem da molécula.

A fim de descrever quantitativamente este momento dipolo, as componentes do vetor campo elétrico são dadas por: E_x , E_y e E_z para uma molécula fixa no sistema de coordenada cartesiana. O campo elétrico gera um momento de dipolo induzido \mathbf{P} descrito pelas componentes:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (19)$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (20)$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (21)$$

Todos os α_{ij} são componentes do tensor α , que projeta o vetor campo elétrico \mathbf{E} , para produzir um novo vetor \mathbf{P} . Isto pode ser representado na forma matricial como:

⁶ Espectros Raman – embora sejam normalmente observados para transições vibracional e rotacional, é possível observar espectros Raman de transições eletrônicas entre os estados fundamental e estados excitados de baixa energia.

$$\begin{bmatrix} \mathbf{P}_x \\ \mathbf{P}_y \\ \mathbf{P}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{E}_x \\ \mathbf{E}_y \\ \mathbf{E}_z \end{bmatrix} \quad (22)$$

O momento de dipolo elétrico induzido \mathbf{P} está relacionado diretamente com a radiação eletromagnética, e as componentes do tensor mostram o quanto à nuvem eletrônica do átomo se deforma na presença de um campo elétrico.

Vamos considerar que o nosso sistema é representado por uma molécula que é livre para vibrar, mas não rotaciona, ou seja, a molécula é um espaço fixo na configuração de equilíbrio, mas os núcleos podem vibrar em torno de suas posições de equilíbrio. Sendo assim, é conveniente nos expressarmos à variação da polarizabilidade com a vibração da molécula como um desenvolvimento em série de Taylor de cada componente α_{ij} do tensor polarizabilidade com respeito à coordenada normal de vibração q_k , ou seja, a polarizabilidade da molécula mede a disposição da molécula a ter momento de dipolo. Em geral, a polarizabilidade depende da coordenada generalizada q_k de um determinado modo normal de vibração. Portanto, a polarizabilidade pode ser descrita por um desenvolvimento em série de Taylor da coordenada generalizada da posição q_k , ou seja, como segue:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,1} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial q_k \partial q_1} \right)_0 q_k q_1 + \dots \quad (23)$$

onde $(\alpha_{ij})_0$ corresponde ao valor de na configuração de equilíbrio, q_k , q_1 , ... são as coordenadas normais de vibração, associadas com as frequências de vibração molecular ν_k, ν_1, \dots . O subscrito "0" nas derivadas indica que estas estão sendo tomadas no equilíbrio.

A harmonicidade mecânica em vibrações moleculares ocorre quando a força restauradora é proporcional a primeira potência da coordenada normal de vibração q_k . De forma análoga, a harmonicidade elétrica, significa que a variação da polarizabilidade em uma vibração molecular é proporcional a primeira potência de q_k . Dessa forma, se negligenciarmos na (Eq. 23) os termos que envolvem altas potências em q_k , teremos então uma aproximação do tipo elétrico harmônica, que poderá ser escrita como:

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \quad (24)$$

ou simplesmente,

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_o + (\alpha'_{ij})_k q_k \quad (25)$$

onde $(\alpha'_{jk})_k$ representam as componentes do novo tensor (α'_k) que chamamos de tensor polarizabilidade derivado. A **Eq. (25)** pode também ser representada pela expressão a seguir:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k \cdot q_k \quad (26)$$

Se os átomos vibram em movimento harmônico simples, a dependência temporal de q_k é expressa por:

$$q_k = q_{k_0} \cos(v_k t + \delta_k) \quad (27)$$

onde q_{k_0} é a amplitude da coordenada normal, v_k é a frequência de vibração molecular e δ um fator de fase. Substituindo a **Eq. (27)** na **(26)** obtemos:

$$\alpha_k = \alpha_0 + \alpha'_k q_{k_0} \cos(v_k t + \delta_k) \quad (28)$$

Como foi dito anteriormente o campo **E** incidente tem frequência angular v_1 . Sendo assim podemos explicitar este campo agora como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(v_1 t) \quad (29)$$

Substituindo as **Eqs. (28)** e **(29)** na **(18)** obtemos a seguinte expressão:

$$P^{(1)} = \alpha_0 \cos(v_1 t) + \frac{1}{2} \alpha'_k \mathbf{E}_0 q_{k_0} [\cos(v_1 t + v_k t + \delta) + \cos(v_1 t - v_k t - \delta)] \quad (30)$$

Podemos observar na **Eq. (30)** que o primeiro termo contém apenas a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico). Nesse caso, o momento de dipolo da molécula oscila com a mesma frequência da radiação incidente. Por outro lado, o segundo termo da **Eq. (30)**, possui frequências que são diferentes da frequência do campo incidente, ou seja, nesse termo aparecem as frequências que dão origem ao espalhamento Raman (espalhamento inelástico). Isso ocorre, uma vez que a frequência do momento de dipolo é modulada pela frequência de vibração da molécula. No segundo termo aparecem radiações espalhadas com frequência $v_1 - v_k$ (espalhamento Raman Stokes) e $v_1 + v_k$ (espalhamento Raman Anti-Stokes). A condição necessária para que seja observado

espalhamento Raman é que, ou seja, deve haver variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada q_k .

A regra de seleção para espectroscopia Raman de uma vibração molecular, é de que pelo menos uma das componentes do tensor polarizabilidade derivado seja diferente de zero, ou seja, para que os dois últimos termos tenham contribuição. então, para que aconteça o espalhamento Raman é necessário que $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k}\right)_0 \neq 0$, em outras palavras, é necessário que a polarizabilidade da molécula espalhadora varie com o pequeno deslocamento da coordenada q em torno da posição de equilíbrio. No espectro Raman, teremos então, simetricamente em relação ao pico de espalhamento elástico, picos com frequências mais baixas, espalhamento Raman Stokes, e picos com frequências mais altas, espalhamento Raman anti-Stokes. As distâncias destes picos ao pico de espalhamento elástico correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material.

2.5.3 Teoria Quântica do Espalhamento Raman (RS)

Do ponto de vista quântico o espalhamento Raman pode ser explicado como um processo de absorção de um fóton de luz por um elétron da matéria, o qual é excitado até um nível eletrônico virtual e depois decai emitindo um fóton com energia ligeiramente diferente da incidência. De acordo com as leis da conservação do momento e energia, a diferença de energia entre o fóton incidente e o espalhado está associada com a energia de vibração (fônons) da matéria [68]. Os mecanismos de espalhamento podem ser representados pelos esquemas da **Figura 10**.

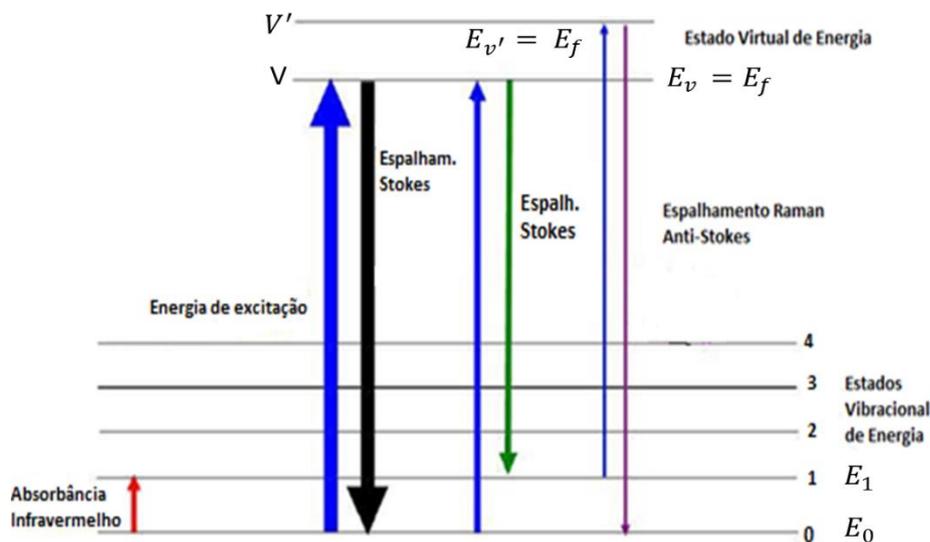


Figura 10: Esquemas dos mecanismos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Anti-Stokes.

De acordo com a **Figura 10**, tem-se que E_f é a energia do fóton incidente, E_0 o nível de energia da molécula em seu estado fundamental (quando hipoteticamente está parada, sem vibrar), E_1 o nível de energia da molécula quando está vibrando em um de seus modos normais e E_v o nível máximo de energia que a molécula poderia atingir após ser excitada pelo fóton. Para que ocorra o espalhamento Raman, é preciso que o fóton incidente tenha uma energia muito maior que a energia do modo normal, ou seja, $E_f \gg E_1$. Ao incidir sobre a molécula, o fóton pode excitá-la a um estado virtual cuja energia E_v é muito maior que a energia E_1 do modo normal de vibração. A molécula pode, por exemplo, voltar ao estado fundamental de energia E_0 , re-emitindo um fóton com a mesma energia do fóton incidente, em uma direção que pode ser diferente da direção do fóton incidente. Para todos os efeitos, o fóton incidente foi simplesmente espalhado, sem perder nada de sua energia inicial. Esse é o espalhamento Rayleigh.

No espalhamento Raman Stokes, a molécula não retorna ao estado fundamental. Depois de decair, ela fica no estado vibracional de energia E_1 . Nesse caso, o fóton que é espalhado terá sua energia diminuída para $E_f - E_1$. Então, o fóton incidente depois de ser espalhado gera um fônon óptico e passa a possuir uma frequência menor do que a do fóton incidente. No espalhamento Raman anti-Stokes, a molécula já está vibrando com energia E_1 , quando o fóton incide sobre ela, levando-a a uma energia bem mais alta E_v' . Desse estado V' a molécula decai, só que agora para o estado fundamental (0). No processo, um fóton de energia $E_f + E_1$ é emitido. Então, o fóton espalhado passa a possuir uma frequência maior do que a do fóton incidente. Este esquema é útil para visualizar o espalhamento Raman, mostrando que além dos estados inicial e final da molécula também comparece o estado intermediário.

O modelo clássico fornece um bom resultado para as frequências do espectro Raman. O mesmo não pode ser dito para a relação de intensidades dos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, que classicamente deveriam ter mesma intensidade. Porém, observa-se que as linhas referentes ao espalhamento Stokes são mais intensas do que a anti-Stokes. A população dos estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, então, em uma amostra a temperatura ambiente, o número de moléculas que estão no estado fundamental é muito maior que o de moléculas já excitadas termicamente. Portanto, o número de processos do tipo Stokes é maior que o número de processos anti-Stokes, então os picos anti-Stokes têm menor intensidade.

A frequência dos modos de vibração Raman (Stokes e anti-Stokes) está diretamente relacionada às forças restauradoras e, portanto aos potenciais interatômicos, ou seja, a

frequência dos modos vibracionais medidos fornece indicações sobre as forças interatômicas envolvidas em uma dada vibração. Uma vez que o vetor de onda da luz incidente é muito pequeno quando comparado às dimensões da zona de Brillouin, a luz irá interagir somente com modos na primeira zona de Brillouin. O número de modos observados depende do número de átomos na célula unitária e da simetria do cristal. É possível prever quais modos de vibração serão ativados pela incidência de um feixe de radiação sobre uma amostra orientada. As relações de simetria representadas por um tensor Raman e as polarizações da radiação incidente e espalhada denominam-se regras de seleção e permitem deduzir os resultados experimentais.

As análises dos espectros Raman experimentais permitem identificar modos vibracionais de fases cristalinas e identificar material não reagido ou presença de óxidos. Além disso, qualquer efeito que altere o espaçamento de rede (expansão ou contração devido às tensões e/ou tratamentos térmicos) resultará em mudanças nas frequências onde os modos Raman ocorrem [69].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

O cobre adquirido da empresa Alfa Aesar, na forma de pó, com alta pureza de 99,9%, e o antimônio Sb da empresa Aldrich com 99,999% de alta pureza, foram utilizados na proporção atômica de 2:1 e foram colocados em conjunto com várias esferas de aço de 11,0 mm de diâmetro em um vaso cilíndrico de aço (**Figura 11**). A proporção em peso de esferas para pó (BPR) foi de 7:1.

A vedação do cilindro com a amostra foi realizado dentro de um *Glove Box* sob atmosfera de Argônio (Ar). O *Glove Box* (**Figura 12**) é um equipamento utilizado no laboratório com o objetivo de evitar a contaminação da amostra dentro do vaso de moagem. Sendo que a manipulação ocorre da seguinte maneira:

- ❖ Inserir o vaso de moagem dentro do glove box;
- ❖ Ligar o equipamento e deixá-lo a gás inerte, argônio (Ar);
- ❖ Tampar o vaso de moagem com a amostra sob as condições atmosféricas determinadas;
- ❖ Retirar o vaso de moagem do glove box e fixá-lo ao moinho.

O vaso foi então montado num moinho misturador SPEX, modelo 8000. A temperatura foi mantida próxima da temperatura ambiente por um sistema de arrefecimento. Após 4h de moagem, retirou-se do moinho o vaso de moagem para coletar o compósito moído. Em seguida, colocou-se o composto no porta-amostra (**Figura 13**), compactando-o em toda a superfície do recipiente. Feito isso, o próximo passo foi levá-lo ao difratômetro para análise de DRX. O padrão de DRX medido foi indexado à fase tetragonal Cu_2Sb , e o processo de moagem foi encerrado.



Figura 11: À esquerda cilindro com tampa e esferas, e à direita pó sendo adicionado ao cilindro.



Figura 12: Glove Box – LSCN – IFAM

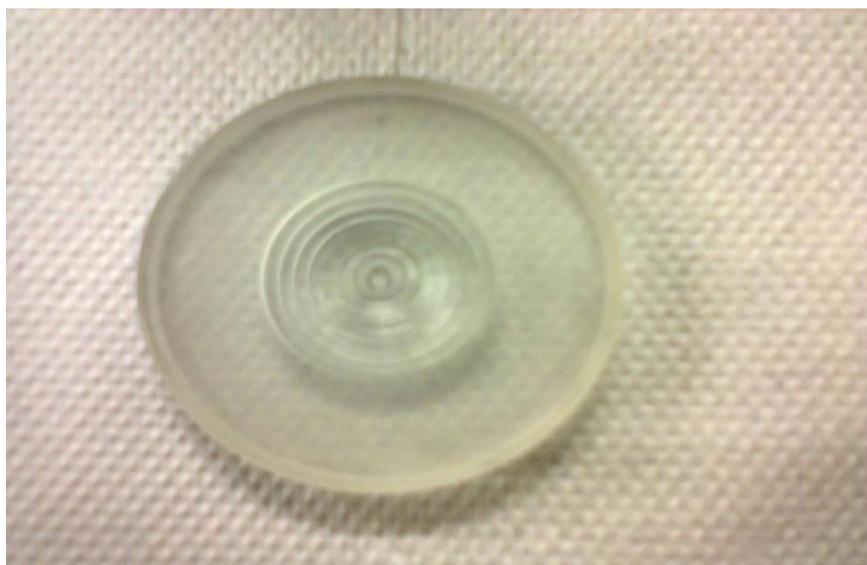


Figura 13: Porta- amostra

3.2 ANÁLISE DA AMOSTRA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O difratômetro de raios X utilizado para análise foi um D2 PHASER, modelo Bruker, equipado com radiação $\text{CuK}\alpha_1$ (1,5406 Å) e filtro de Ni (ver **Figuras 14 e 15**).

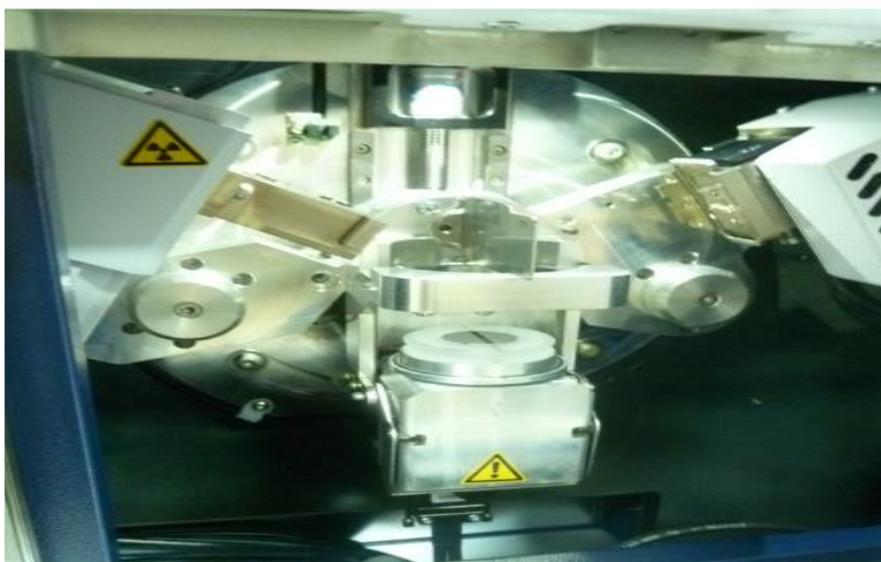


Figura 14: Esquema Interno do Difrator D2 PHASER – LSCN - IFAM

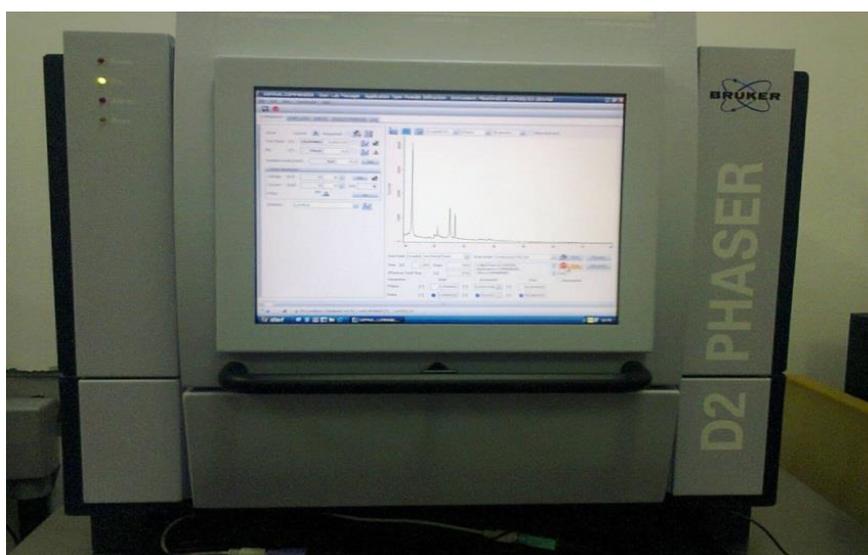


Figura 15: Difrátograma produzido na Tela do Difrator D2 PHASER BRUKER – LSCN - IFAM

A identificação das fases cristalinas presentes na amostra tiveram por base as posição dos picos e suas comparações com a ficha-padrão de diferentes compostos (arquivos JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [70]. Através do GSAS e o método de Rietveld foram feitos refinamentos dos parâmetros estruturais dos padrões de difração de raios X, seguindo as orientações recomendadas pelos IUCr (*International Union of Crystallography*) [71]. Para considerar efeitos instrumentais usamos uma amostra padrão de silício livres de defeitos. Na **Figura 16** pode-se observar que os picos do padrão experimental coincidem com aqueles constantes no banco de dados ICSD [58] para o composto Cu_2Sb tetragonal (ICSD código 16843).

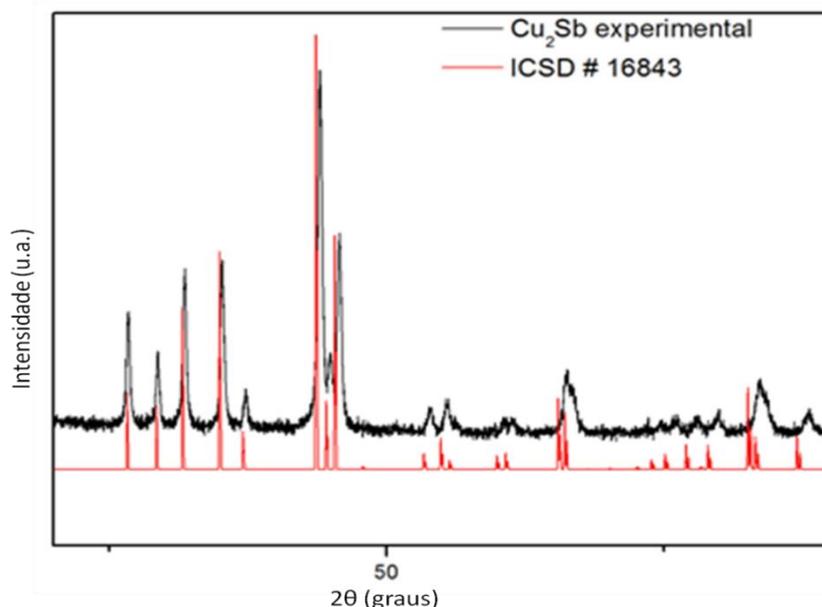


Figura 16: Padrão de difração de raio X da Liga Cu₂Sb

3.3 ANÁLISE DA AMOSTRA POR ESPECTROSCOPIA RAMAN (RS)

O espectro de Raman foi registrado por meio de um espectrômetro Jobin-Yvon iHR550 com resolução de $0,5 \text{ cm}^{-1}$, acoplado a um detector CCD resfriado termoeletricamente. O comprimento de onda do laser He-Ne de excitação foi $632,8 \text{ nm}$. A ampliação da objectiva do microscópio (**Figura 17**) foi 50x (cinquenta vezes) e o tempo de exposição foi de $5 \times 100 \text{ s}$. A intensidade do feixe de laser foi de $100 \mu\text{W}$.

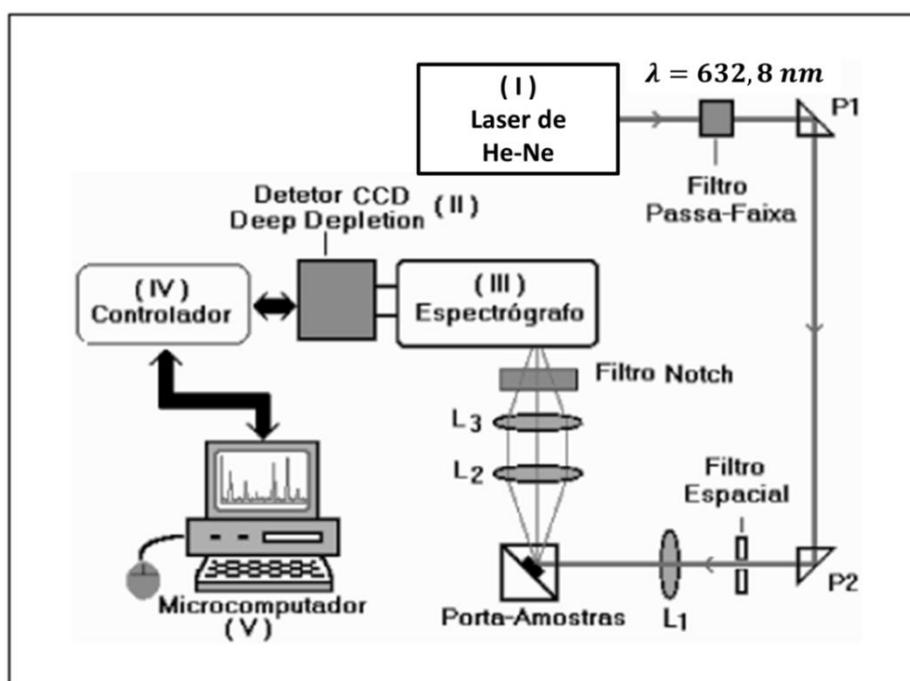


Figura 17: Diagrama de blocos ilustrando o sistema de Espectroscopia Raman de bancada Jobin-Yvon iHR550-OptiMa – UFAM.

As frequências dos modos Raman foram determinadas a partir de um ajuste dos picos a um perfil de Lorentziana. A calibração do espectrômetro foi realizada usando uma placa de silício, fixando o pico em 521.6 cm^{-1} conforme a (Figura 18). A precisão foi melhor do que 1 cm^{-1} .

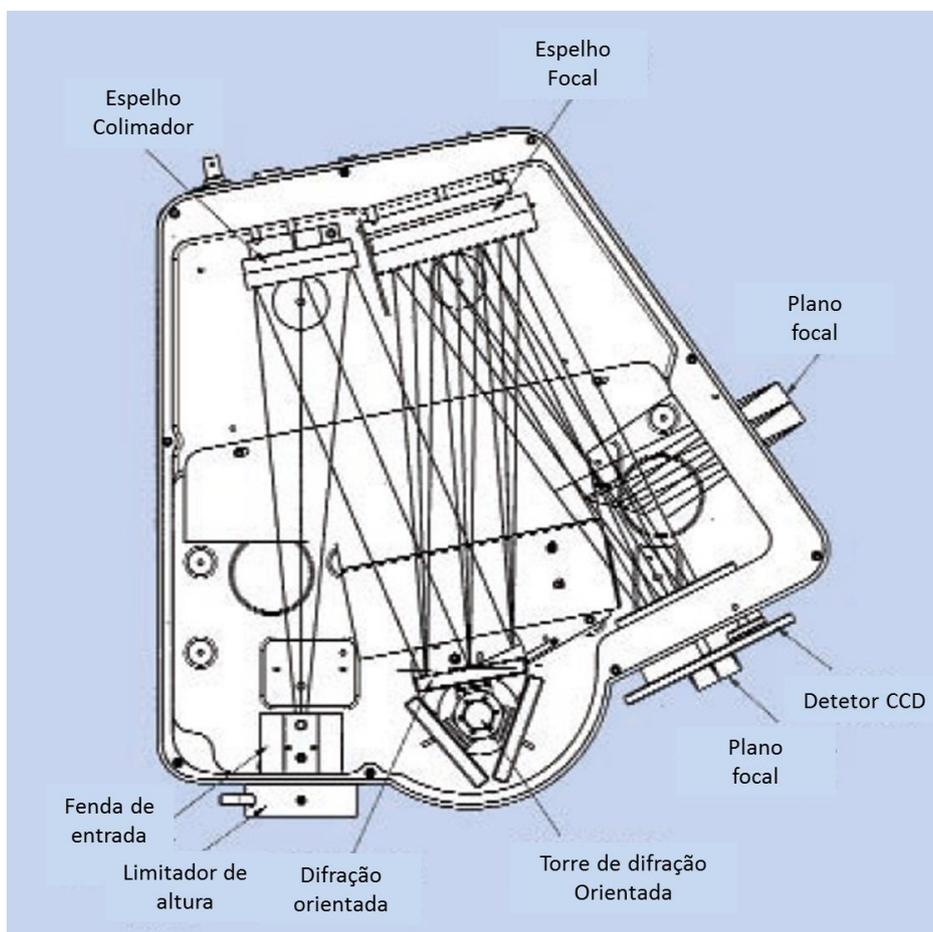


Figura 18: Espectrômetro Jobin-Yvon iHR550 – OptiMa - UFAM

3.4 INFRAESTRUTURA E APOIO TÉCNICO PARA O DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

Para realização deste trabalho dissertativo contou-se com a infraestrutura de dois laboratórios de pesquisas: o **OptiMa** – UFAM coordenado pelo Prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta, onde realizou-se as medidas de espectroscopia Raman e o Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (**LSCN**) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas – IFAM, coordenado pelo Prof. Lizandro Manzato, onde a amostra foi produzida e coletadas as medidas de difração de raios X.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE POR DRX

Os padrões de difração de raios X foram refinados pelo método de Rietveld fazendo uso do programa GSAS. Dentre as funções disponíveis para ajustar o *background* foi escolhido um polinômio de Chebyshev de sexta ordem. Para ajustar o perfil do difractograma foi escolhida a função Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting modificada.

O composto Cu_2Sb se cristaliza em uma estrutura tetragonal $P4/nmn$ (grupo espacial 129) (**Figura 19**), com os átomos de Cu_1 na posição 2a Wyckoff (0, 0, 0) e Cu_2 e Sb na posição 2c (0,5, 0, z) com $Z_{\text{Cu}} = 0,27$ e $Z_{\text{Sb}} = 0,7$. A **Figura 20** mostra o padrão de DRX da amostra Cu_2Sb após 4 h de moagem. Uma comparação desse padrão com os dados no banco de dados ICSD [58] para o sistema Cu-Sb mostra uma excelente concordância com o padrão do Cu_2Sb tetragonal (ICSD código 16843). O padrão foi simulado através do procedimento de refinamento estrutural utilizando o Método de Rietveld, através do código GSAS, e os dados indicados no código ICSD. No entanto, uma boa simulação do padrão foi obtida apenas escolhendo a origem 2 dada nas Tabelas Internacionais para cristalografia [72]. A **tabela 2** apresenta as coordenadas atômicas fracionais e a ocupação dos átomos nos sítios usados no refinamento.

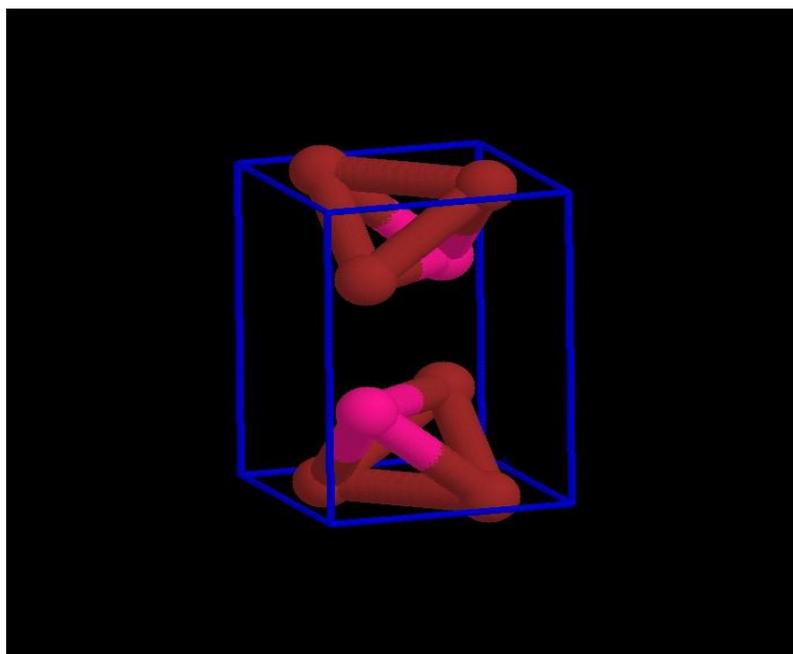


Figura 19: Célula Convencional do Cu_2Sb

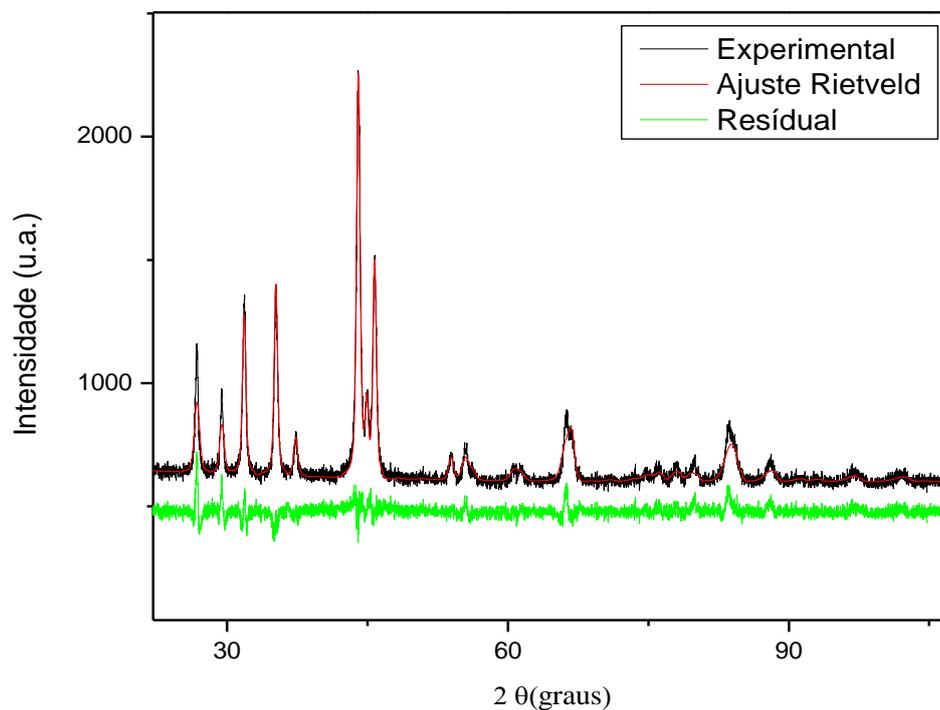


Figura 20 - Padrões DRX experimental e o ajuste MR da amostra Cu_2Sb para 4h de moagem

O melhor ajuste foi alcançado considerando os parâmetros de rede: $a = b = 0.4040 \text{ nm}$ (0.4000 nm) e $c = 0.6109 \text{ nm}$ ($0,6103 \text{ nm}$). Os valores entre parênteses são os dados pelo código ICSD. O padrão simulado é também mostrado na (**Figura 20**), onde a linha preta corresponde ao padrão experimental, a linha vermelha é o refinado pelo MR e a curva abaixo (na cor verde) corresponde à diferença entre os dados experimentais e os refinados, que demonstra um excelente acordo entre eles.

Tabela 2: Posição Atômica nos Sítios do Cu_2Sb

Nome	Tipo	Sítio	Coordenadas Fracionárias			Multiplicidade	Ocupação
			X	Y	Z		
Cu_1	Cu	2c	0,25	-0,25	0	2	1.0000
Cu_2	Cu	2 ^a	0,25	0,25	0,27	2	1.0000
Sb_1	Sb	2c	0,25	0,25	-0,30	2	1.0000

Todos os picos no padrão de DRX experimental mostrado na **Figura 20** são alargados, indicando que o composto Cu_2Sb possui uma estrutura nanométrica. O tamanho médio dos cristalitos pode ser estimado a partir do padrão de DRX simulado levando em conta o alargamento dos picos causado pelo tamanho de cristalito reduzido e pela deformação na rede cristalina através da equação de Williamson-Hall **Eq. (16)** [63].

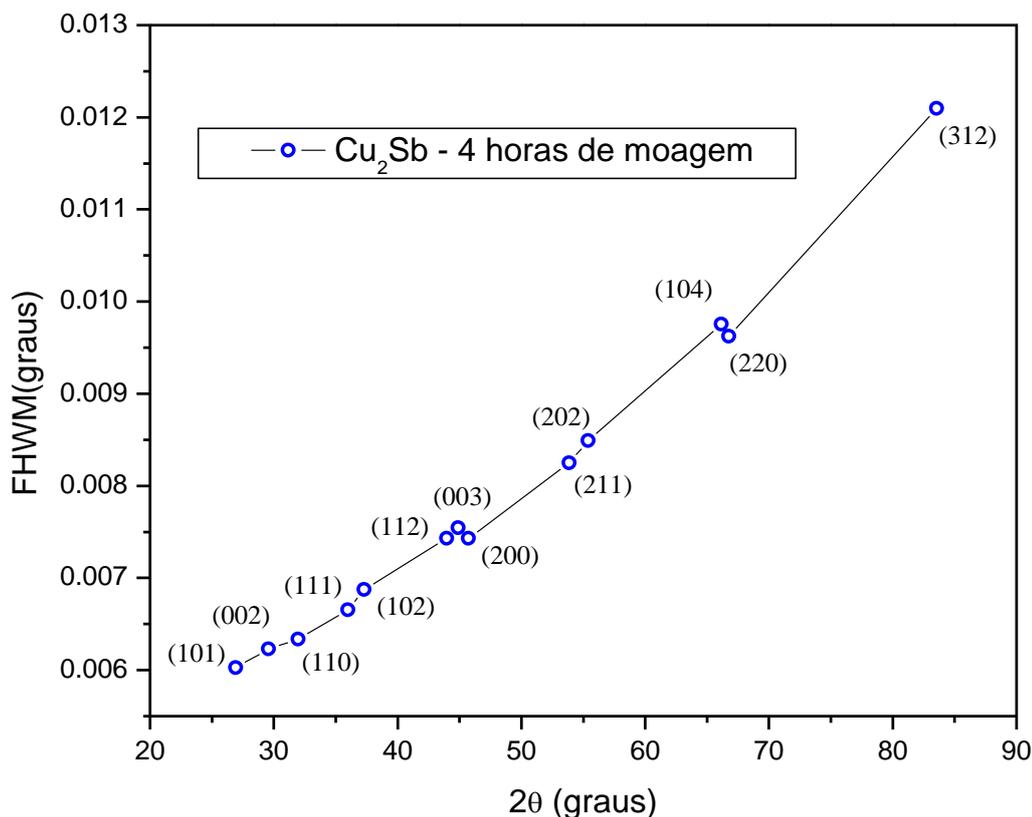


Figura 21 - Largura a meia altura (FWHM) em função do ângulo de difração

Do refinamento, foram obtidas as larguras a meia altura (FWHM) dos picos de difração, os quais estão mostrados na (**Figura 21**) em função da posição (2θ) em graus, onde podemos observar um perfil de alargamento isotrópico.

A **Figura 22** representa a Linearização gráfica da relação de Williamson-Hall conforme a **Eq. (16)**, isto é, da qual podemos extrair o tamanho médio de cristalito livres de efeitos de tensão a partir dos valores da intercepção da linha reta obtida, bem como a microdeformação, onde o cálculo do tamanho de cristalito (valor médio) e a microdeformação na rede ocorre através da escolha dos picos mais intensos. Neste caso, escolhemos os 13 (treze) principais picos do padrão de DRX, os quais correspondem aos seguintes planos cristalinos (hkl) selecionados e representados na **Figura 16**: (101), (002), (110), (111), (102), (112), (003),

(200), (211), (202), (104), (220), (312), onde o parâmetro para o tamanho de cristalito é $A = 1/d^2$ e o da microdeformação do cristalito na rede é $\sigma_p = \sqrt{B}$. Com isso chegamos aos seguintes resultados: $\langle d \rangle = 25,91\text{nm}$ e $\sigma_p = 1,1\%$.

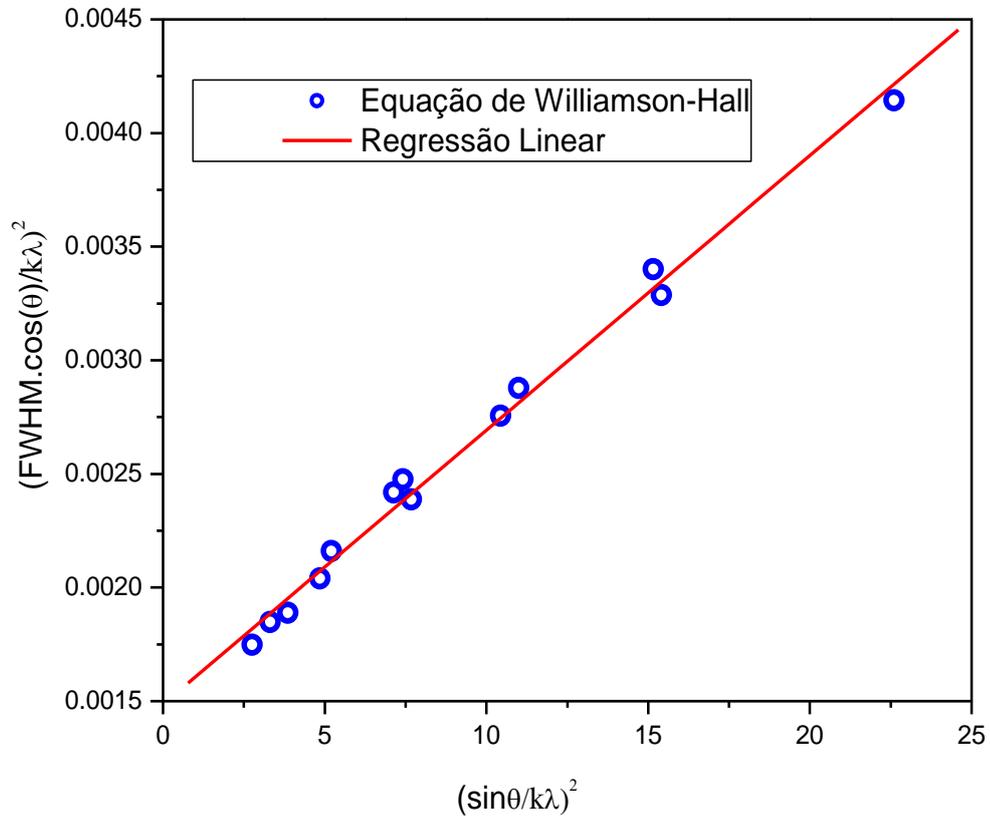


Figura 22 – Representação gráfica da linearização da equação de Williamson-Hall

O código GSAS ajusta os valores de βt e 2θ para todos os picos simulados usando as **Eq. (14)** e **(15)**. Para o uso da **Eq. (14)**, tem-se que o tamanho médio da parte cristalina dos grãos é na ordem de aproximadamente $d \approx 30,00\text{ nm}$, sendo que o valor do parâmetro obtido do refinamento é de $LX = 0.264836 \times 10^2$. Utilizando a **Eq. (15)** o valor da microdeformação foi de $\sigma_p \approx 0,9\%$.

Os diferentes valores obtidos do tamanho médio de cristalito e da microdeformação através das **Eq. (14)** e **(15)** gerado pelo GSAS e **Eq. (16)** de Williamson-Hall ocorre porque as **Eq. (14)** e **(15)** levam em conta todos os picos presentes no padrão de DRX. Enquanto que na relação de Williamson-Hall foi feita a escolha dos 13 (treze) picos mais intensos para a realização do cálculo.

4.2 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A **Figura 23**, mostra o espectro Raman do Cu_2Sb nanoestruturado (linha preta). Todos os picos ativos do Raman são alargados. De acordo com Lucazeau [72], o alargamento dos picos Raman está associado com a presença de defeitos (planos deslizantes), às vezes até de amorfização, e alargamento intrínseco quando os processos anarmônicos estão envolvidos. Devido às deformações impostas pelas colisões mecânicas com as bolas de aço durante o processo de SM, todas as características acima mencionadas por Lucazeau são encontradas em materiais nanoestruturados.

Na célula unitária tetragonal, existem 2 unidades Cu_2Sb , isto é, 6 átomos e 18 graus de liberdade. A análise de teoria de grupo aplicada ao grupo pontual $P4/nmm (D_{4h}^7)$ prevê a seguinte representação irreduzível no ponto Γ da zona de Brillouin [65,73].

$$\Gamma = 2A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + 3E_g(R) + 2A_{2u}(i.r) + 2E_u(i.r) \quad (31)$$

Para moléculas com centro de inversão, como é o presente caso, não é possível observar modos Raman e infravermelho na mesma frequência. O espectro Raman foi medido e todos os 6 modos previstos são observados no Cu_2Sb nanoestruturado como pode ser visto na **Figura 23**. O espectro mostrado é uma média de quatro medições feitas em diferentes regiões da amostra a fim de verificar a sua homogeneidade e confirmar a presença de todos os modos Raman. Nesta **Figura 23**, está também mostrado o espectro Raman do Cu_2Sb dado no banco de dados RRUFF [74], o qual não apresenta os modos de baixa frequência.

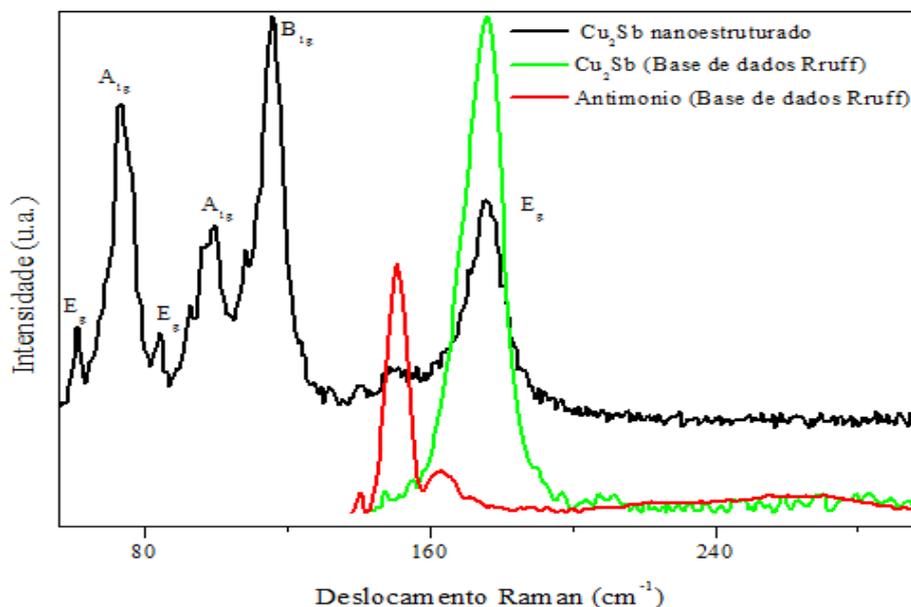


Figura 23: Espectro Raman do Cu_2Sb

O modo vibracional localizado em 176 cm^{-1} foi associado à liga Cu_2Sb , de acordo com os resultados encontrados no banco de dados de Ruff Database (cor verde).

A **Figura 23**, mostra também os outros modos vibracionais Raman ativos localizados em 115 cm^{-1} , 98 cm^{-1} , 74 cm^{-1} , 84 cm^{-1} e 61 cm^{-1} e que ainda não foram relatados nos bancos de dados Ruff Database e nem na literatura vigente.

A presença de antimônio (Sb) cristalino é confirmada pelo fraco pico em torno de 150 cm^{-1} observado na **Figura 23**. A quantidade de antimônio presente na amostra é muito pequena para ser detectada por DRX, mas a espectroscopia Raman é suficientemente sensível para detectá-la.

Os modos Raman foram ajustados a lorentzianas para correta obtenção das posições dos picos Raman e suas respectivas larguras à meia altura. A **tabela 3** apresenta os resultados dos ajustes.

Tabela 3: Posição (x_c) e largura à meia altura (w) dos modos ativos Raman para a liga Cu_2Sb , em cm^{-1}

x_c	176	115	99	84	74	61
w	12	8	11	5	8	3

A **tabela 4** apresenta os modos vibracionais Raman ativos para as ligas semicondutoras PbFCl, BaFCl e Cu_2Sb , as quais pertencem ao mesmo grupo espacial ($129, P4/nmm, D_{4h}^7$) e, portanto, possuem a mesma representação irreduzível na **Eq. (31)**. Em vista disto, podemos identificar os modos Raman do Cu_2Sb por comparação com os modos do PbFCl e BaFCl, para estes 3 (três) compostos.

Tabela 4: Modos Vibracionais Ativos Raman

Grupo Pontual	Grupo espacial	Modos			Vibracionais (cm^{-1})		
		E_g	B_{1g}	A_{1g}	E_g	A_{1g}	E_g
D_{4h}^7	129						
Nome							
PbFCl	Monocristal	240,00	226,50	164,50	134,50	105,50	43,50
BaFCl	Monocristal	253,00	208,00	160,00	136,00	125,00	78,00
Cu_2Sb	Nanoestruturado	175,57	115,44	98,63	83,95	73,89	61,20

5 CONCLUSÕES

Utilizando a Síntese Mecânica, produzimos a liga Cu_2Sb nanoestruturada após 4 h ininterruptas de moagem sem adição de ACP, e as suas propriedades estruturais e ópticas foram investigadas através de DRX e RS. O refinamento estrutural pelo método de Rietveld usando o código GSAS forneceu o tamanho médio da parte cristalina dos grãos como sendo da ordem de $d \approx 30,00 \text{ nm}$, e a microdeformação em $\sigma_p \approx 0,9\%$. Enquanto que, através da Equação de Williamson-Hall o tamanho de cristalito e a microdeformação na rede foram $\langle d \rangle = 25,91 \text{ nm}$ e $\sigma_p = 1,1\%$.

Na análise de resultados por espectroscopia Raman detectamos um dos modos vibracionais ativos Raman localizado em 176 cm^{-1} que foi associado à liga Cu_2Sb , conforme registro encontrado no banco de dados de Ruff Database. Os modos ativos Raman de baixa frequência ainda não foram relatados nos bancos de dados Ruff Database e nem na literatura vigente. Os modos Raman foram identificados a partir da comparação com os modos dos compostos PbFCl e BaFCl que pertencem ao mesmo grupo espacial que o Cu_2Sb .

Como perspectivas de trabalhos futuros, ficam em aberto as análises da liga nanoestruturada Cu_2Sb através de outras técnicas como: medidas de calorimetria diferencial de varredura para caracterização térmica, tratamento térmico; Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS) para calcular a difusividade térmica, além da possibilidade de refazer a moagem fazendo acompanhamento do tempo para otimização do processo de obtenção do Cu_2Sb .

REFERÊNCIAS

- [1] H. Gleiter, *Nanostructured Materials*, *Acta Mater.* vol. 48, p. 1 (2000).
- [2] N. Nyshiyama, K. Amiya, A. Inoue, *J. Non-Cryst. Solids*, *Corrosion and Electrochemical Properties of Bulk Metallic Glasses*, 353, 3615, (2007).
- [3] Y. Yang, M. C. Gupta, K. L. Dudley, *Nanotechnology*, vol. 18, p. 345701, (2007).
- [4] M. Veverka, P. Veverka, O. Kaman, A. Lančok, K. Závěta, E. Pollert, K. Knížek, J. Boháček, M. Beneš, P. Kašpar, E. Duguet, S. Vasseur, *Nanotechnology*, vol. 18, p. 345704 (2007).
- [5] I. P. Lipscomb, L D. M. Nokes, *The Application of Shape Memory Alloys in Medicine*, *Mechanical Engineering Publications Limited*, Suffolk, Inglaterra, 1996.
- [6] S. A. Shabalovskaya, *Bio. Med. Mater. Eng.* 6 (1996) 267.
- [7] J. Tominaga, T. Kikukawa, M. Takahashi, T. Kato, T. Aoi, *Transient Optical Properties of the Mask Layer*, *Jpn. J. Appl. Phys. Part I*, 36 (1997) 3598.
- [8] M. Ichinose, T. Ishida, Y. Takagai, M. Ito, S. Ohara, I. Satoh, Y. Okazaki, R. Imanaka, *Jpn. J. Appl. Phys., Part I*, 32 (1993) 5320.
- [9] R. DesRoches, J. McCormick, M. Delemont, *J. of Structural Eng.* 130 (2004) 38.
- [10] Z. Ling, H. Ling, Z. C. Shan, *J. Non-Cryst. Solids* 184 (1995) 1.
- [11] A. Znobrik, J. Stetzif, I. Kavich, V. Osipenko, I. Zachko, N. Balota, O. Jakivchuck, *Ukr. Phys. J.* 26 (1981) 212.
- [12] L. Petit, N. Carlie, K. Richardson, Y. Guo, A. Schulte, B. Campbell, B. Ferreira, S. Martin, *J. Phys. Chem. Sol.* 66 (2005) 1788.
- [13] S. Nakamura, *Science* 281 (1998) 956.
- [14] H. Koshiba, A. Inoue, *Mater. Trans. J. Inst. Metall.* 42 (2001) 2572.
- [15] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nature Materials* 4 (2005) 365.
- [16] Z. H. Chen, J. S. Jie, L. B. Luo, H. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, *Nanotechnology* 18 (2007) 345502.
- [17] J. T. Vaughey, J. O'Hara and M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid State Chem.*, 3, 13 (2000).
- [18] C. S. Jonhson, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, T. Sarakonsri, S. A. Hackney, L. Fransson, K. Edström and J. O. Thomas, *Electrochem. Commun.*, 2, 595 (2000).
- [19] K. C. Hewitt, L. Y. Beaulieu and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A 402 (2001).

- [20] J. T. Vaughey, C. S. Johnson, A. J. Kropf, R. Benedek, M. M. Thackeray, H. Tostmann and T. Sarakonsri, *J. Power Sources*, 97-98, 194 (2001).
- [21] L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, R. Benedek, K. Edström, J. O. Thomas and M. M. Thackeray, *Electrochem. Commun.*, 3, 317 (2001).
- [22] J. Yang, M. Winter and J. O. Besenhard, *Solid State Ionics*, 90, 281 (1996).
- [23] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanish and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 146,4009 (1999).
- [24] H. Li, L. Shi, W. Lu, X. Huang and L. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A915 (2001).
- [25] R. Alcântara, F. J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, J. L. Tirado, J.C. Jumas and J. Olivier-Fourcade, *J. Mater. Chem.*, 9, 2517 (1999).
- [26] F. J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, C. Pérez-Vicente and J. L. Tirado, *J. Electroanal. Chem.*, 501, 205 (2001).
- [27] X. B. Zhao, G. S. Cao, C. P. Lv, L.J. Zhang, S. H. Hu, T. J. Zhu and B. C. Zhou, *J. Alloys and Compounds*, 315, 265 (2001).
- [28] http://nowiresblog.blogspot.com.br/2009_05_01_archive.html, acessado em: 19 jul 2012.
- [29] W. B. Pearson, *Solid State Physics – Electrons in Metals*, v.1, *Can. J. Phys.*, 42, 519 (1964).
- [30] W. B. Pearson, *Z. Kristall, News Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion*, 171, 23 (1985).
- [31] L.M.L. Fransson, J.T. Vaughey, R. Benedek, *Electrochem. Commun.* 3(2001) 317.
- [32] S.W. Song, R.P. Reade, E.J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1012.
- [33] J. Ren, Xiangming He, Weihua Pu, Chang Yin Jiang, Chunrong Wan, Chemical reduction of nano-scale Cu_2Sb powders as anode materials for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*. 52, 1538-1541, 2006.
- [34] J. Chen, Zongyou Yin, Daohao Sim, Yee Yan Tay, Hua Zhang, Jam Ma, Huey Hoon Hng and Qingyu Yan, Controlled CVD growth of Cu-Sb alloy nanostructures, *Iopscience, Nanotechnology*, 22, 2011.
- [35] X.J. Liu, C.P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, Thermodynamic Assessment of the Phase Diagrams of the Cu-Sb and Sb-Zn Systems, *Journal of Phase Equilibria*. Vol. 21, No. 5 2000.
- [36] C. Suryanayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.*, v.46, p. 1-184, 2001.
- [37] S. K. Kang and R. C. Benn, *Metallurgical Transactions*, 18A, 747 (1987).

- [38] P. Moriarty, Nanostructured Materials, Rep. Prog. Phys. 64 (2001) 297.
- [39] H. Gleiter, Nanocrystalline Materials, Prog. Mat. Sci., v. 33, p. 223-315, 1989.
- [40] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter, Phys. Rev. B. 35 (1987) 9085.
- [41] J. N. Freitas, A.F Nogueira, Aplicações de nanopartículas inorgânicas em células solares hídras com diferentes arquiteturas. Laboratório de Nanotecnologia e Energia Solar, Instituto de Química - UNICAMP, 2010.
- [42] S.C.Tjong, Haydn Chen, Mat.Sci.Eng.R.45 (2004) 1.
- [43] J. Jiao, S. Seraphin, Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods, (J. Phys. Chem. Solids, v.61, p.1055-1067, 2001).
- [44] K. L. Silva, Estudos Difratométricos de Combustível Nuclear $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ preparado por Moagem de Alta Rotação. [Dissertação de Mestrado em Física]. Universidade Estadual de Maringá, 2007.
- [45] P.W. Stephens, J. Appl. Cryst. 32 (1999) 281.
- [46] M.S. Toprak, C. Stiewe, D.Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Muller, C. Gatti, Y. Zhang, M.Rowe, M. Muhammed, Adv. Fuct. Mater. 14 (2004) 1189.
- [47] F.M.T. Mendes, Introdução à Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por raios X (XPS), Synergia: FAPERJ (2011).
- [48] T. Ohtani, M. Motoki, K. Koh, K. Ohshima, Mater. Res. Bull. 30 (1995) 1495.
- [49] P.Y. Yu, M. Cardona, “*Fundamentals of Semiconductors*”, Springer-Verlag Berlin, Heildberg New York: Academic Press, 2nd Edition (1999).
- [50] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed., (John Wiley, 2005).
- [51] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Crystallogr., v. 2, p. 65-71, 1969.
- [52] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, GSAS Manual. Rep. LAUR 86-748, Los Alamos Natl Lab., Los Alamos, 1988.
- [53] A. Guinier, “*X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*”, Dover publication, Inc. New York, 1994.
- [54] B.D. Cullity, in: Addison-Wesley (Ed), “*Elements of X-Ray diffraction*”, Massachusetts, 1978, p. 285.
- [55] D.T. Cromer, J.B. Mann, Acta Cryst. A24, 321,(1968).
- [56] R. B. von Dreele, “*Program FPrime for Windows 1.0 for calculating real and anomalous x-ray dispersion coefficients*”, 1994.

- [57] B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* 34, 210-21 (2001).
- [58] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), GmchIn-Institute für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, 1995.
- [59] M. S. Toprak, C. Stiewe, D. Platzek, S. Williams, L. Bertini, E. Müller, C. Gatti, Y. Zhang, M. Rowe, M. Muhammed, ‘*The impact of Nanostructuring on the Thermal Conductivity of Thermoelectric CoSb₃*, *Adv. Funct. Mater.* 14, 1189-1196 (2004).
- [60] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Geminium, (New York, pp. 773-774, 1985).
- [61] C.O. Paiva-Santos, *Aplicações do Método de Rietveld*, Instituto de Química da UNESP, (2001).
- [62] Z.Strnad, *Glass–Ceramic Materials*, *Glass Science and Technology Vol.8*, Elsevier, Amsterdam, 1986, p. 161.
- [63] P. W. Atkins; J. Paula, *Físico-química*, v. 1, tradução Silva, Edilson Clemente... [et al.]. – 8. ed. – [Reimpr.] – Rio de Janeiro: LTC, 2010.
- [64] A. Rulmont; *Spectres infrarouges et Raman des fluorohalogenures de plomb PbFX (X = Cl, Br, I)*; *Spectrochimic Acta*, Vol. 30 A, pp. 161 to 168. Pergamon Press 1974. Printed in Northern Ireland.
- [65] O. SALA, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo, Editora Unesp, 1996.
- [66]] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, 2004).
- [67] B. P. Coleman, *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis* Flórida, 1993).
- [68] M.R. ABEL, *Thermal metrology of polysilicon mems using raman spectroscopy*. 2005. 109 f. Thesis (Master of Science in Mechanical Engineering). The Academic Faculty – Georgia Institute of Technology, Georgia, 2005.
- [69] JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (Philadephia, 1994).
- [70] L. B. McCusker, R. B. von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* 32, 36 (1999).
- [71] *International Tables for X-ray Crystallography*, IUCr (The Kynoch Press – Birmingham, England) 1969.
- [72] G. Lucazeau, *J. Ramans Spectrosc.*; 34, 478 (2003).

[73] M. Mérawa, Y. Noël, B. Civalleri, R. Brown, R. Dovesi; Raman and infrared vibrational frequencies and elastic properties of solid BaFCl calculated with various Hamiltonians: an *ab initio* study; J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 535-548.

[74] RRUFF Database, available on the internet at the site <http://rruff.info> 18/10/12