



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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DA DINÂMICA DE  
NUCLEAÇÃO DO ÓXIDO DE COBRE NANOESTRUTURADO PRODUZIDO  
POR MECANO-SÍNTESE**

MANAUS – AM

2014

**MARCÍLIO DA COSTA RAMOS**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DA DINÂMICA DE  
NUCLEAÇÃO DO ÓXIDO DE COBRE NANOESTRUTURADO PRODUZIDO  
POR MECANO-SÍNTESE**

Dissertação apresentada como integrante dos requisitos necessários para obtenção do título de mestre junto ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas.

Orientadora: Daniela Menegon Trichês

MANAUS – AM

2014

## AGRADECIMENTOS

- A Prof. Dra. Daniela Trichês pela ajuda dada e pela paciência em me orientar durante este trabalho de mestrado.
- A Fundação de Amparo a Pesquisa e Ensino no Amazonas – FAPEAM pelo apoio financeiro.
- Ao prof. Lizandro Manzato (IFAM) pela assistência dada quanto ao uso do laboratório de síntese e caracterização de nanomateriais – LSCN, usado durando a preparação da amostra e nas medidas de DRX, e ao prof. Sérgio Michielson (UFAM) pelas instruções e apoio no aprendizado das técnicas usadas neste trabalho.
- Ao prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta por ter cedido o laboratório de óptica de materiais – Optima para a medida de Raman, e por ter me ajudado durante o início do mestrado, dando-me suporte e aconselhamento.
- A prof. Dra. Angsula Ghosh, pelo trabalho realizado na coordenação da pós-graduação em física.
- Ao meu grande amigo Cláudio Natálio Lima, cuja ajuda foi indispensável para que eu terminasse este trabalho, sempre me ajudando e incentivando a estudar mais e manter o foco.
- Ao meu amigo e irmão William Santos da Costa, sempre disposto a me ouvir e aconselhar.
- Aos meus amigos e colegas de mestrado: Kadu, Katrine , Edieliton, Lilian, e Cleverton.
- Aos meus pais, Marcos Antônio Ramos de Souza e Márcia Maria da Costa Ramos.
- A Deus, por me permitir chegar até onde cheguei, com suas bênçãos e iluminações.

## Sumário

Agradecimentos.....	3
Resumo.....	5
Abstract.....	6
1. Introdução.....	9
1.1. Motivação Científica.....	9
1.2. Óxido de cobre.....	10
1.3. Objetivos.....	11
2. Fundamentação teórica.....	12
2.1. Dos materiais nanoestruurados.....	12
2.2. Síntese mecânica.....	15
2.3. Difração de Raios X.....	18
2.4. Espectroscopia Raman.....	24
2.5. Método de Rietveld.....	26
2.6. Modelo de Johnson-Mehl-Avrami.....	33
3. Procedimento experimental.....	36
3.1. Fabricação da amostra.....	36
3.2. Difração de raios X.....	37
3.3. Espectroscopia Raman.....	37
4. Resultados.....	39
5. Conclusões.....	54
6. Referências bibliográficas.....	55

## Resumo

A partir de uma amostra de cobre metálico, foi produzido  $Cu_2O$  através de mecano-síntese. A evolução das propriedades estruturais da amostra foi estudada através de difração de raios X (DRX), fazendo-se uma medida de DRX da amostra para cada duas horas de moagem durante vinte e quatro horas, em um processo passo a passo. A amostra final foi também analisada por espectroscopia micro-Raman ( $\mu RE$ ). A evolução das propriedades estruturais da amostra com o tempo foi observada refinando-se os difratogramas pelo método de Rietveld. O método Williamson-Hall foi utilizado para obter a microdeformação e o tamanho de cristalito das fases presentes na amostra. A dinâmica de nucleação da fase de  $Cu_2O$  foi estudada e descrita com o método de Johnson-Mehl-Avrami. Após um tempo, a amostra guardada continuou o processo de oxidação, fazendo surgir a fase de óxido cúprico ( $CuO$ ).

## Abstract

Using a sample of metallic copper,  $Cu_2O$  was produced by mechanical alloying. The evolution of the structural properties of the sample was studied by x-ray diffraction (XRD), by making one XRD measurement after every two hours of milling during twenty four hours, in a step by step process. The final sample was analyzed by micro-Raman spectroscopy ( $\mu RE$ ). The time evolution of the structural properties of the samples was observed by refining the XRD diffractograms using the Rietveld method. The Williamson-Hall method was used in order to obtain the values of the microstrain and the crystallite size for the phases present in the sample. The nucleation dynamics of the  $Cu_2O$  phase was studied and described by the method of Johnson-Mehl-Avrami. After some time, the sample continued oxidation, making the phase of cupric oxide ( $CuO$ ) to appear.

## Lista de figuras

Figura 1 - Diagrama de fase para o sistema binário de cobre e oxigênio [18].....	11
Figura 2 – esquematização de um nanocristal bidimensional. As cores branca e preta representam as componentes interfacial e cristalina, respectivamente.[1].....	14
Figura 3 – Fases do processo de moagem [22].....	16
Figura 4 – espectro eletromagnético. Fronteiras entre as regiões são arbitrárias, já que não é possível delimitar limites inferiores e superiores bem definidos [25].....	19
Figura 5 – esquema de uma reflexão especular em planos paralelos de uma rede cristalina.....	20
Figura 6 – moinho vibratório SPEX (modelo 8000) com cilindro fixado.....	36
Figura 7 - Espectrômetro Jobin Yvon iHR550.....	38
Figura 8 – Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX para a amostra, medida a cada duas horas de moagem.....	40
Figura 9 – Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 2 horas de moagem.....	41
Figura 10 - Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 8 horas de moagem.....	41
Figura 11 - Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 14 horas de moagem.....	42
Figura 12 - Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 20 horas de moagem.....	42
Figura 13 – Imagem de MEV para a amostra a zero horas.....	43
Figura 14 – Imagem de MEV para a amostra após 24 horas de moagem.....	44

Figura 15 – microdeformação do cobre presente na amostra em função do tempo de moagem.....	45
Figura 16 – Microdeformação do óxido cuproso em função do tempo de moagem.....	45
Figura 17 – Tamanho de cristalito do $Cu_2O$ em função do tempo de moagem.....	47
Figura 18 – tamanho de cristalito do cobre metálico em função do tempo de moagem.....	47
Figura 19 – Fração de massa do cobre (vermelho) e do óxido cuproso (preto) em comparação. A unidade usada é a porcentagem, de forma que a soma das parcelas de cada fase a qualquer instante é igual a 100%.....	49
Figura 20 – Ajuste linear referente ao método de JMAK para os dados da fração de massa do $Cu_2O$ .....	49
Figura 21 – comparação entre os dados obtidos no GSAS (pontos pretos) e a exponencial para eles calculada pelo método de JMAK (linha azul) referentes a fração de massa do $Cu_2O$ .....	50
Figura 22 – Espectro Raman para a amostra, mostrando apenas picos do $CuO$ .....	51
Figura 23 – Figura 23 – Comparação entre os difratogramas paraa amostra após 24 horas de moagem (preto), 3 meses após o fim da moagem (vermelho) e dez meses após o fim da moagem (azul).....	52
Figura 24 – Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de óxido de cobre após 10 meses.....	53

## 1. Introdução

### 1.1. Motivação Científica

A atenção da comunidade científica sobre nanomateriais (NM) tem crescido nas últimas décadas devido a suas propriedades interessantes e a sua grande possibilidade de aplicações [1,2]. O interesse nas propriedades apresentadas pelos NM reside no fato de, devido a suas dimensões reduzidas, surgirem divergências em relação as dos materiais com estruturas de ordem maior. Estas diferenças podem conduzir a novas propriedades mecânicas e estruturais, elétricas, ópticas, térmicas, etc, dando a estes materiais um grande potencial de aplicação em diversas áreas da ciência e tecnologia. Desta forma, NM apresentam usos em diversas áreas, como engenharia de materiais, medicina, farmácia, química e física. Como exemplo disso, podemos citar o uso de nanomateriais na detecção e tratamento de células cancerígenas [3], como transportadores de remédios [4], na construção de detectores de infravermelho [5], em células solares [6], como detectores eletroquímicos de metais pesados [7], em LEDs, lasers, diodos [8], etc. Desta forma, vê-se a importância de se estudar as propriedades destes materiais, com o objetivo de entender melhor suas aplicações e desenvolver novas tecnologias. Para tal, o entendimento da estrutura e arranjo atômico dos NM é indispensável, dado que suas propriedades dependem fortemente de sua estrutura.

O passo inicial para o estudo de nanomateriais é a sua produção, sendo uma rota possível a da mecano-síntese (MS), uma técnica que tem se mostrado capaz de produzir muitos materiais exclusivos, como ligas nanométricas e amorfas, soluções sólidas metaestáveis, também usada em reações mecanoquímicas [9]. As principais vantagens desta técnica são o seu baixo custo em relação aos equipamentos, processamento a baixas temperaturas, além da possibilidade de produção industrial. Apesar de sua importância, os mecanismos físicos ainda não são completamente entendidos. Para se obter um entendimento melhor sobre a natureza de reações mecanoquímicas durante o processo de moagem, é necessário observar e descrever as mudanças físicas e químicas sofridas pela amostra em reação. Tentativas de fazer tal tarefa geralmente envolvem a paralisação frequente do processo de moagem para que se faça a monitoramento passo a passo [10,11],

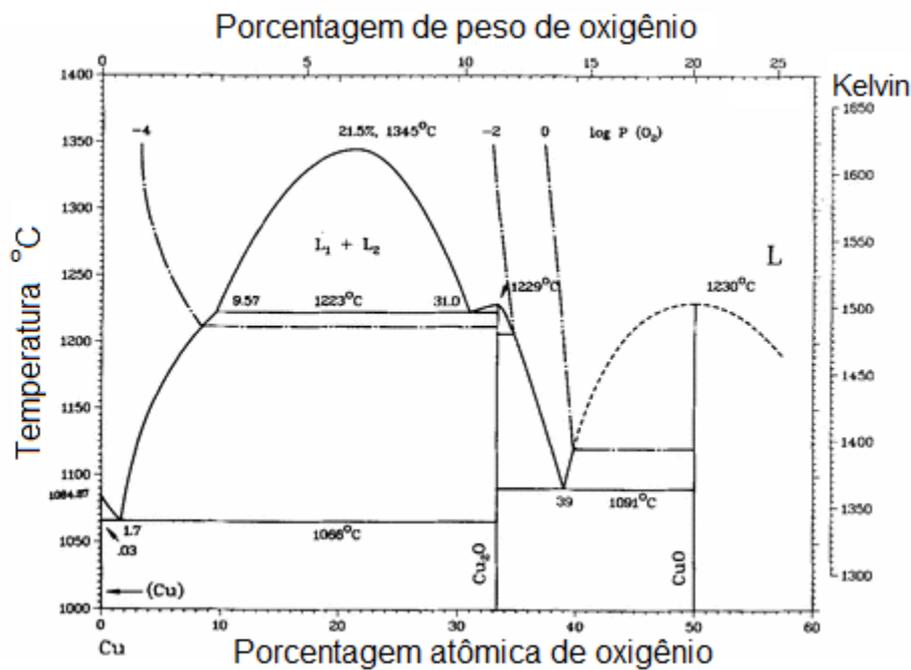
mas trabalhos de medidas *in situ* também tem sido propostos [12]. Monitoramento feito com paralizações é muito mais fácil de se executar, devido a dificuldade de se estudar a estrutura por difração de raios X ou alguma técnica de espectroscopia em um moinho em movimento, porém ela também introduz algumas variáveis ao problema, como a duração do intervalo de pausa, a forma do intervalo de pausa, entre outros, parâmetros que em geral são de difícil controle [13,14]. Além disso, a paralização da moagem pode causar alterações nos resultados de amostras que necessitem ser moídas continuamente, sensíveis a contato com a atmosfera, porosas, que apresentem evaporação, etc. Entretanto, apesar destes detalhes, o uso de paralizações frequentes para uma monitorização passo a passo ainda é uma boa escolha para o estudo da dinâmica da reação de uma amostra devido a sua facilidade de aplicação muito maior, se comparado com técnicas de monitoramento *in situ*.

Neste trabalho foi estudada a nucleação o óxido de cobre nanoestruturado, produzido por mecano-síntese a partir de cobre metálico em pó. A reação foi monitorada por um processo passo a passo, e as propriedades estruturais da amostra em reação foram analisadas por difração de raios X (DRX) e pela técnica de espectroscopia micro-Raman para um estudo dos modos vibracionais da amostra. Os difratogramas foram refinados pelo método de Rietveld, e a dinâmica de nucleação do óxido de cobre foi analisada pelo método de Johnson-Mehl-Avrami-Komolgorov (JMAK), fazendo-se assim um estudo completo da evolução das propriedades da amostra em reação.

## 1.2. Óxido de cobre

O cobre apresenta três fases binárias de óxidos, o óxido cuproso  $Cu_2O$ , óxido cúprico  $CuO$ , e paramelaconita  $Cu_3O_4$ . A possível aplicação em campos de optoeletrônica e em tecnologia solar despertou o interesse a cerca desses materiais, que são semicondutores do tipo p [15,16]. As propriedades do óxido cuproso foram estudadas a fundo teórica e experimentalmente. Um interesse especial reside sobre as fases  $CuO$  e  $Cu_4O_3$ , sendo a última uma fase rara que apresenta tanto íons de  $Cu^{2+}$  quanto de  $Cu^{1+}$ . Além disso, estudos tem

mostrado que a paramelaconita parece não ser uma fase termodinamicamente estável [17].



**Figura 1 - Diagrama de fase para o sistema binário de cobre e oxigênio [18].**

Na figura 1 é possível ver o diagrama de fase de compostos binários formados por cobre e oxigênio. A fase  $Cu_4O_3$  está ausente no diagrama, pois suas propriedades termodinâmicas ainda não são completamente conhecidas, o que não permite encontrar sua região de estabilidade [18].

### 1.3. Objetivo

O Objetivo deste trabalho de mestrado é estudar a dinâmica de nucleação do óxido de cobre produzido por mecano-síntese. Como objetivos específicos podemos citar:

- Por difração de raios X e método de Rietveld, determinar as fases de óxido de cobre que surgem durante a oxidação da amostra, assim como seus parâmetros estruturais e como eles evoluem no tempo;

- Por difração de raios X e método de Rietveld, obter os tamanhos médios de cristalito e a microdeformação das fases presentes na amostra, e determinar sua evolução no tempo;
- Pelo método de Johnson-Mehl-Avrami, caracterizar a dinâmica de nucleação das fases nucleantes na amostra em reação, inferindo também sua geometria de transformação;
- Através espectroscopia micro-Raman, determinar os modos vibracionais das fases obtidas após o processo de oxidação;

## 2. Fundamentação teórica

A seguir será feita uma breve exposição dos fundamentos teóricos, das técnicas experimentais e dos modelos e métodos usados na obtenção e na análise dos dados referentes a amostra.

### 2.1. Dos materiais nanoestruturados

Materiais nanoestruturados, ou nanomateriais (NM) são a base da nanociência e da nanotecnologia. O entendimento e a aplicação das nanoestruturas é uma área ampla, envolvendo vários ramos de pesquisa, e tem crescido consideravelmente ao redor do mundo nos últimos anos. Esta área possui o potencial de revolucionar a maneira que materiais são criados, além de ampliar o alcance e natureza de suas aplicações e funcionalidades. Os NM já estão mostrando um significativo impacto nas atividades comerciais, que certamente aumentará no futuro.

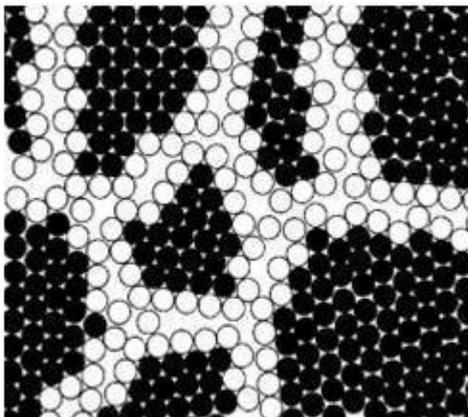
Um material é dito ser um NM quando pelo menos uma de suas dimensões apresenta um comprimento menor que 100 nanômetros [1]. Esses materiais têm sido estudados, em detalhes, somente a partir do final dos anos oitenta, quando técnicas experimentais foram desenvolvidas para sintetizar pós ultrafinos [19]. Eles apresentam uma estrutura cristalina, isto é, os elementos que constituem estes materiais estão organizados numa rede ordenada, cuja estrutura se repete por uma região maior que os primeiros vizinhos, assim

como muitos materiais sólidos normais (*bulk*), mas uma das dimensões dos NM deve satisfazer a condição de estar na casa das dezenas de nanômetros (de 10nm a 100nm). Nesta escala começam a surgir desvios das propriedades e fenômenos físicos em relação às conhecidas para os materiais cristalinos com dimensões de ordens maiores associados à estrutura da matéria, podendo apresentar novas e únicas características ópticas, magnéticas, elétricas etc. Assim, existe um crescente interesse no estudo de NM, pois as propriedades que emergem devido a estas dimensões reduzidas possuem o potencial de serem aplicadas em diversas áreas. Por exemplo, como em novos dispositivos eletrônicos para células solares [20], ou em medicina, onde podem ser usados para entregar remédios numa célula dentre outras coisas [21].

Os NM podem ser classificados em três grupos diferentes, dependendo do número de dimensões espaciais que sejam menores que 100nm. Eles podem apresentar uma dimensão na ordem das dezenas de nanômetros (laminar), duas dimensões (filamentar), ou três dimensões (nanopartícula). Além disso, eles podem existir solitariamente, fundidos, agregados ou aglomerados em várias formas, como em formas esféricas, tubulares, ou irregulares. Alguns tipos comuns de NM são os nanotubos, pontos quânticos, fulerenos, etc [1].

Em geral, os NMs apresentam duas componentes: Uma componente cristalina e outra interfacial. A componente cristalina apresenta a mesma estrutura de uma *bulk*, com ordem de longo alcance, enquanto que a interfacial é a composta pelos elementos do cristal que a contornam, na região de interface. MNs a 20 nm possuem aproximadamente 50 % do átomos na superfície de contorno de grãos e interface, sendo essa uma de suas características marcantes, a elevada razão entre a área superficial dos materiais e o volume dos mesmos. Com a diminuição do tamanho da partícula, o percentual de átomos na superfície dos mesmos aumenta, o que pode aumentar sua reatividade química e alterar sua dureza. Além disso, com o aumento da parcela de átomos localizados na região de interface, propriedades controladas por esta parte tornam-se mais significantes. Outra mudança que surge devido ao tamanho reduzido é a sofrida pela estrutura de banda, que

pode se tornar bem diferente, alterando assim as propriedades elétricas e ópticas do material.



**Figura 2 – esquematização de um nanocristal bidimensional. As cores branca e preta representam as componentes interfacial e cristalina, respectivamente.[1]**

Os NM apresentam uma descrição um tanto estreita, devendo estar na ordem das dezenas de nanômetros. Devido a isto, é possível pensar em duas maneiras de se sintetizar materiais deste tipo, uma seria juntar átomos um a um até termos um material na escala desejada (chamada *bottom-up*, “da base para cima”), e a outra seria pegar um sólido cristalino com dimensões de escala maior (*bulk*) e ir quebrando ou corroendo sua estrutura até que ela seja formada por apenas alguns átomos, chegando também à escala desejada (chamado *top-down*, “do topo para baixo”).

Existem várias maneiras de se implementar essas idéias, sendo esta pluralidade de formas uma amostra da interdisciplinaridade presente no estudo dos NM, fazendo uso de áreas como física, química, engenharia de materiais etc. Alguns métodos são:

- Síntese mecânica, que foi utilizado neste trabalho. Um método top-down que produz NM ao produzir colisões entre um material bulk e esferas metálicas.

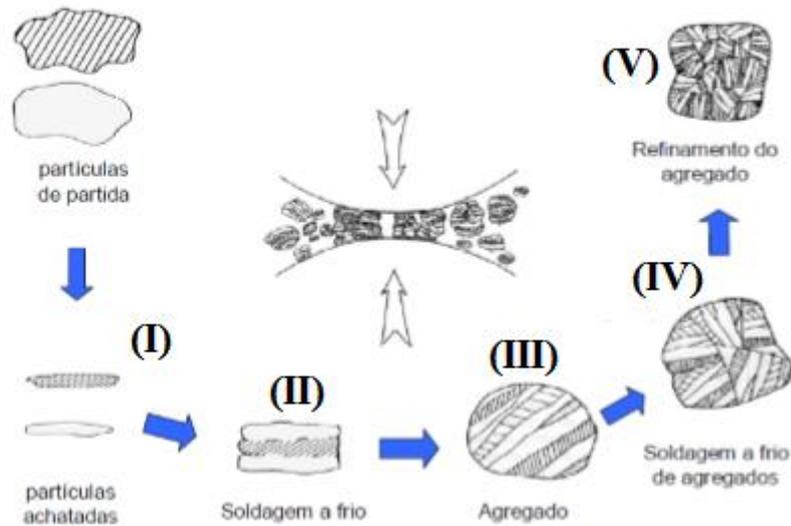
- Métodos de síntese química em soluções. Exemplos destes métodos são o método Sol-Gel, precipitação, etc.
- Síntese gasosa de nanomateriais. Estes métodos são comuns na produção de filmes finos, alguns exemplos são condensação de gás (GPC), condesação química de vapor (CVC), entre outros.

Outros métodos também existem, assim como outros que usam variações dos tipos acima citados.

## 2.2. Síntese mecânica

A síntese mecânica, ou mecanossíntese (do inglês, *mechanical alloying*) é um método para produção de um pó composto de metais com uma microestrutura controlada. Ele é um processo inteiramente de estado sólido, uma característica única, permitindo a dispersão de fases insolúveis tais como a de óxidos refratários assim como a adição de ligas de elementos reativos como alumínio e titânio. A dispersão entre os metais que compõem o processo ocorre fazendo-se repetidas soldagens a frio, seguidas de fraturas das partículas do pó livre [22]. Esta técnica pode ser usada com objetivos variados, como por exemplo, na produção de ligas metálicas, soluções sólidas saturadas, na produção de metais puros através de processos de oxirredução, assim como também na síntese de NMs [9].

Uma maneira de se acompanhar o processo de moagem é considerá-lo como uma sequência de períodos caracterizados pela ocorrência de eventos importantes ou por propriedades do pó. Estes períodos podem ser agrupados em cinco intervalos diferentes [23]:



**Figura 3 – Fases do processo de moagem [22]**

I) Período inicial: Este momento inicial é caracterizado pelo achatamento em forma de placas das partículas do pó inicial. Estas partículas iniciais são em geral equiaxiais, ou seja, possuem aproximadamente o mesmo tamanho em todas as direções. Uma cama fina, de espessura de uma ou duas partículas é soldada ao redor das bolas.

II) Período de predominância de soldagens: Nesta etapa, as partículas do pó livre, devido ao processo de soldagem, empilham-se formando uma estrutura de pó composto de muitas camadas em forma de placas. Cada placa vem de uma partícula inicial do pó, mas agora com o volume bem reduzido. A camada soldada ao redor das bolas mostra uma estrutura semelhante, indicando que ou ocorre uma troca entre esta e aquela das partículas livres, ou que ambas se desenvolvem de maneira semelhante.

III) Período da formação de partículas equiaxiais: Este processo é caracterizado pela rápida diminuição de partículas grossas em forma de placas, surgindo uma tendência para a formação de agregados de forma equiaxial. Uma mudança semelhante ocorre nas camadas soldadas sobre as bolas. Esta mudança nas dimensões é provavelmente uma consequência da diminuição da

ductibilidade das partículas compósitas devido elas terem alcançado uma alta dureza.

IV) Início de soldagem com orientação aleatória: Neste período da moagem, as partes livres do pó e as soldadas à superfície das bolas começam a mudar de estrutura, ficando com menos placas paralelas e passando a apresentar camadas mais enroladas. Isso acontece devido à soldagem entre as partículas equiaxiais, que ocorre sem nenhuma preferência de orientação. Durante este período ocorre uma subsequente diminuição da ductibilidade das partículas e um aumento de sua dureza, o que favorece a diminuição do tamanho das partículas que compõem o pó.

V) Refinamento. Para este último período, o produto é caracterizado pelo aumento da homogeneidade interna do tamanho das partículas. O tamanho das partículas do pó alcança uma distribuição final estacionária que depende do tipo de materiais usados e de alguns parâmetros que controlam o processo, parâmetros estes que serão abordados mais a frente. Ocorre por fim uma saturação da dureza do pó e uma diminuição da camada de material soldado à superfície das bolas.

Vemos assim que estes períodos são caracterizados pela estrutura das partículas do pó e na superfície das bolas, pelo tamanho e formas das partículas, pela dureza do material, e pela quantidade de material que fica livre ou soldados as bolas. Também é importante notar que a transição de material dúctil para um pó duro é importante para a diminuição do tamanho das partículas. Desta forma, para se obter um bom processo de moagem e um resultado satisfatório, é necessário que se mantenha um equilíbrio entre a quebra da estrutura cristalina e a soldagem. Este equilíbrio pode ser alcançado com a introdução na mistura de compostos que têm por trabalho controlar estes dois processos. Estes materiais são chamados de agente de controle do processo (*process control agente, PCA*), também conhecido como lubrificantes. Durante a moagem, o lubrificante envolve a superfície externa das partículas, minimizando assim o efeito de soldagem a frio sofrido por elas. Podendo ser um gás, líquido ou sólido, são geralmente compostos orgânicos. [9]

A síntese mecânica pode ser usada em uma série de tarefas diferentes, como processos de oxirredução, na produção de óxidos ou metais puros, na produção de soluções sólidas, na mudança de fase estrutural de compostos, na produção de ligas metálicas, etc. Essa versatilidade e sua relativamente simples implementação que tornam o processo de moagem mecânica uma técnica poderosa para ser utilizada na produção de materiais nanoestruturados.

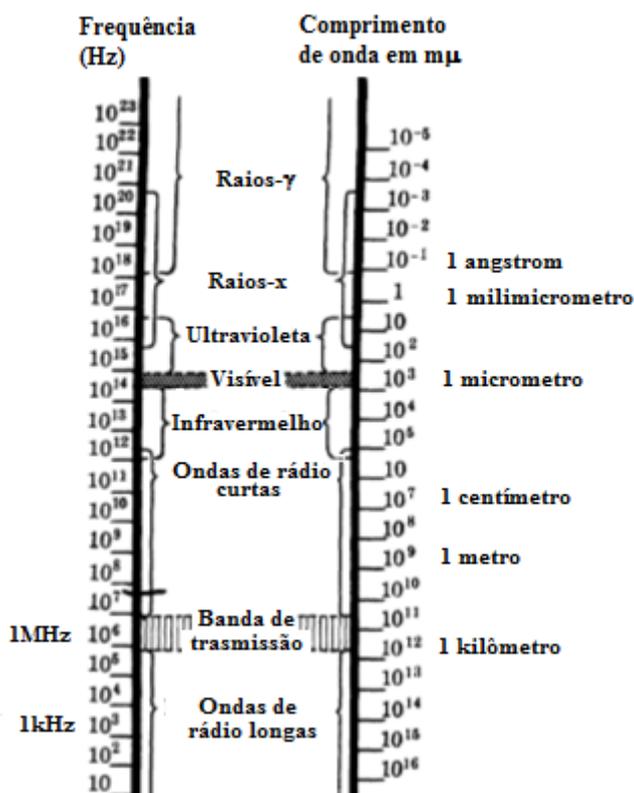
Entretanto, apesar de sua implementação ser simples, o mesmo não pode dizer sobre o controle das variáveis que influenciam nos resultados do experimento. Sendo um processo controlado por até dez variáveis, ainda não existe uma descrição de como elas interagem e influenciam o experimento. Além disso, elas não são completamente independentes [9]. As variáveis são:

- Tipo de moinho,
- Recipiente de moagem,
- Velocidade de moagem,
- Tempo de moagem,
- Tamanho, tipo e distribuição do meio de moagem (bolas metálicas),
- Razão entre as massas do pó e das massas,
- Grau de preenchimento do cilindro,
- Atmosfera de moagem,
- Agentes de controle do processo, e
- Temperatura de moagem.

### 2.3. Difração de raios x (DRX)

A estrutura de um sólido cristalino é estudada, dentre outros métodos, através da difração de fótons pelo cristal. O resultado da difração depende da estrutura do cristal e do comprimento de onda do raio incidente. A comprimentos ópticos de  $5000\text{Å}$  as superposição de ondas espalhadas elasticamente pelos átomos individuais de uma rede cristalina resulta numa refração normal. Entretanto, quando o comprimento de onda do raio incidente é comparável o mesmo menor que os parâmetros de rede do cristal, é possível

ver raios difratados a direções muito diferentes da do raio incidente. Os raios X usados em difração apresentam comprimentos de onda que vão de  $0,5 - 2,5\text{\AA}$ , sendo então a escolha ideal de fótons para estudar a estrutura de cristais [24,25].



**Figura 4 – espectro eletromagnético. Fronteiras entre as regiões são arbitrários, já que não é possível delimitar limites inferiores e superiores bem definidos [25].**

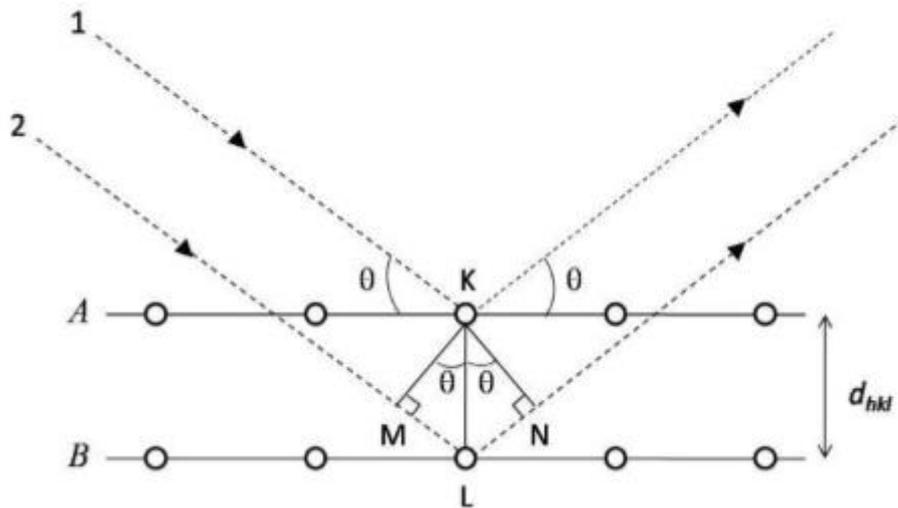
A produção de raios x é feita ao se bombardear um metal com um feixe de elétrons acelerados. Tanto elétrons desacelerando ao se chocarem contra o metal, quanto elétrons do metal excitados e depois retornando a sua posição produzem raios x. A diferença está que no primeiro caso os comprimentos de onda produzidos são uma distribuição larga e contínua, enquanto que o segundo produz uma fina faixa de emissão. Um alvo de cobre possui uma faixa forte de emissão  $CuK\alpha$  de  $1,5418\text{\AA}$  quando bombardeado por elétrons [24].

W. L. Bragg apresentou uma explicação simples para raios difratados em cristais. Para tal, assume-se que as ondas incidentes sofrem reflexões

especulares de planos paralelos no cristal, com cada plano refletindo apenas uma parcela da radiação, como um fraco espelho prateado.

Quando as ondas incidem sobre a rede cristalina, alguns feixes são refletidos ao se chocarem contra os átomos de um plano. Observando a figura 5 é possível ver que os raios refletidos por planos paralelos apresentarão uma diferença de caminho óptico dado por

$$2\pi \frac{ML + LN}{\lambda} = \Delta\varphi \quad (1)$$



**Figura 5 – esquema de uma reflexão especular em planos paralelos de uma rede cristalina.**

Quando a diferença de caminho óptico for um múltiplo par de  $\pi$  ( $2\pi, 4\pi, 6\pi \dots$ ) teremos uma interferência construtiva, e conseqüentemente um pico será notado na intensidade dosaios refletidos para esse ângulo de incidência. As duas partes adicionais percorridas pela onda refletida no plano mais inferior,  $ML$  e  $LN$ , por se tratar de uma reflexão especular, possuem o mesmo valor, sendo iguais a  $d_{hkl} \text{sen}\theta$ , onde  $d_{hkl}$  é a distância entre dois planos de índices  $hkl$  e  $\theta$  o ângulo de incidência. Desta forma, levando em conta as considerações acima é possível mostrar que

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

Esta equação é conhecida como lei de Bragg, e implica que apenas os ângulos que satisfazem esta condição apresentarão picos em uma DRX. A posição de cada pico é uma propriedade da estrutura do material, uma assinatura que depende do tipo de rede que ele se organiza, implicado pela posição relativa dos picos num gráfico de Intensidade pelo ângulo  $2\theta$ , e também depende das distâncias interplanares, que variam dependendo da família  $hkl$  de planos do cristal. Os resultados de um DRX podem então ser usados para se descobrir estas informações estruturais de um material.

Entretanto, para determinar a intensidade da radiação espalhada numa difração por uma distribuição espacial de elétrons em cada célula é necessário fazer uma análise mais profunda. A densidade de elétrons em um cristal é representada por  $n$ , podendo ser representada como uma série de Fourier. A intensidade de uma onda espalhada na direção  $\vec{k}'$  é proporcional a integral a sobre a densidade  $n(\vec{r})dV$  multiplicada por um fator de fase

$$\vec{a} = \int dV n(\vec{r}) \exp[-i(\Delta\vec{k}) \cdot \vec{r}] \quad (3)$$

Onde  $\Delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}'$  é o quanto o vetor de onda variou durante a reflexão. Na dedução da lei de Bragg, é considerado que os fótons são refletidos elasticamente, ao passo que aqui vemos uma consideração mais geral. Acontece que é possível mostrar que segue da eq. 4 que apenas para  $\Delta\vec{k}$  iguais a um vetor da rede recíproca ocorrerá uma interferência construtiva, o que por sua vez acaba sendo uma maneira alternativa de se chegar ao resultado de Bragg da eq. 2 [24].

Quando a condição de difração da eq. 3 é satisfeita, a intensidade da onda espalhada para um cristal de  $N$  células é dado por

$$\vec{a}_G = N \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) = NS_G \quad (4)$$

Onde

$$S_G = \int dV n(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (5)$$

A quantidade  $S_G$  é conhecida como fator de estrutura, definida como uma integral sobre uma célula apenas, com  $\vec{r} = 0$  em uma das pontas. É útil o fator de estrutura em termos de integrais sobre cada átomo  $j$  da célula

$$S_G = \sum_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) \quad (6)$$

Onde  $\vec{\rho} = \vec{r} - \vec{r}_j$ . A integral dentro da somatória é chamada de fator de forma atômica.

$$f_j = \int dV n_j(\vec{\rho}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{\rho}) \quad (7)$$

Assim, podemos escrever o fator de estrutura como

$$S_G = \sum_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) f_j \quad (8)$$

O resultado usual é obtido ao se escrever  $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$ , onde os vetores são os vetores da base, e escrevendo  $\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$ , e os vetores são os vetores da base da rede recíproca. Fazendo o produto interno, usando as propriedades dos vetores das rede cristalina e da rede recíproca, teremos então

$$S_G = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] \quad (9)$$

O fator de estrutura tem importância direta na intensidade final da onda espalhado elasticamente pela estrutura cristalina, sendo uma das consequências o possível cancelamento de uma reflexão permitida pela lei de Bragg [24]. Apesar de ele poder ser um número complexo, quando se faz o cálculo da intensidade da luz, que é proporcional à norma quadrada do vetor de onda, um termo do tipo  $S^*S$  aparece, onde o asterisco representa o complexo conjugado. O valor absoluto do fator de estrutura nos dá a amplitude da onda resultante em termos de ondas espalhadas por um elétron apenas [25].

Numa difração de raio X cujo o resultado da medida é mostrado como um gráfico da intensidade da onda difratada em função do dobro do ângulo de incidência, conhecido como difratograma, o perfil deste gráfico é analisado usando-se o fator de estrutura e, conseqüentemente o fator de forma atômica, com a equação [26]

$$I_{total} = I_{fundo} + P \sum_{fase=1} P_{fase} I_{fase} \quad (10)$$

Onde  $I_{total}$  é a intensidade total,  $I_{fundo}$  é a intensidade de fundo,  $P$  é um fator de ponderação global,  $P_{fase}$  é um fator de ponderação associado a cada fase da amostra, e  $I_{fase}$  é a intensidade da onda refratada por cada uma das fases da amostra, dada por

$$I_{fase} = |S_{fase}|^2 H_{fase} K_{fase} \quad (10)$$

Na equação 10, o termo  $S_{fase}$  é o fator de estrutura associado a uma fase. O termo  $H_{fase}$  está associado com a forma dos picos, e o termo  $K_{fase}$  é um termo que está relacionado a propriedades da amostra, a fatores geométricos relacionados a condições experimentais e ao tipo de radiação utilizada. Estes termos, assim como a análise mais profunda da intensidade da onda difratada feita pelas equações acima são parte do método de refinamento de resultados de difração em materiais sólidos conhecido como método de Rietveld, que será exposta detalhadamente mais a frente.

#### 2.4. Espectroscopia Raman

Quando um fóton de luz incide sobre um material sólido, ele pode ser espalhado elástica e inelasticamente. Quando ele é espalhado elasticamente, isto é, o fóton espalhado possui mesma energia que o incidente, dizemos que ele sofreu um espalhamento Rayleigh. Quando, porém, o fóton emitido possui energia diferente do fóton incidente, este sofreu um espalhamento raman.

Do ponto de vista da mecânica quântica, o espalhamento ocorre pois, ao atingir a molécula do material, o fóton de luz excita-a de um estado de energia inicial para um nível de energia virtual maior. A molécula logo em seguida libera a energia excedente na forma de um fóton de luz. Quando o fóton espalhado possui uma energia menor que a do incidente devido à molécula ter terminado o processo num estado de energia maior que o original, tendo assim uma frequência menor, o fóton sofreu um espalhamento Stokes. Se a energia final da molécula for menor que a original, a energia e a frequência do fóton são então aumentadas, caracterizando um espalhamento anti-Stokes.

Apesar de sua natureza quântica, podemos fazer uso de uma aproximação clássica deste fenômeno para descrevê-lo. Para isso, dizemos que ao interagir com a molécula do material, a onda eletromagnética da luz causa uma perturbação na nuvem eletrônica e surgindo uma polarização induzida na molécula dada por

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (11)$$

Onde  $\vec{P}$  é a polarização da molécula,  $\chi$  é a suscetibilidade elétrica e  $\vec{E}$  o campo elétrico da onda. A suscetibilidade por sua vez, pode ser considerada como variável com a posição relativa  $Q$  da molécula com a nuvem eletrônica, o que se expandimos em uma série de Taylor em torno do ponto de equilíbrio  $Q = 0$ , teremos

$$\chi = \chi_o + \left( \frac{d\chi}{dQ} \right)_o Q + \dots \quad (12)$$

Da mesma forma, devido à ação do campo elétrico da onda incidente, a molécula passa a descrever um movimento harmônico simples de frequência  $\omega$  onde  $\omega = 2\pi\nu$

$$Q = Q_m \cos(\omega t) \quad (13)$$

E sendo o campo elétrico da onda incidente sobre a molécula oscilando com frequência  $\omega_o = 2\pi\nu_o$ , temos

$$E = E_o \cos(\omega_o t) \quad (14)$$

Desta forma, se substituirmos tudo na equação da polarização, teremos

$$\vec{P} = \left[ \chi_o + \left( \frac{d\chi}{dQ} \right)_o Q_m \cos(\omega t) + \dots \right] E_o \cos(\omega_o t) \quad (15)$$

Podemos organizar o produto acima de forma que, até a primeira ordem da posição relativa  $Q$ , a polarização seja dada por

$$\vec{P} = \chi_o E_o \cos(\omega_o t) + \frac{1}{2} \left( \frac{d\chi}{dQ} \right)_o E_o Q_m [\cos(\omega_o - \omega)t + \cos(\omega + \omega_o)t] + \dots \quad (16)$$

Cada termo acima na polarização representa uma das três formas de espalhamento sofrida pela luz incidente. O primeiro, onde a frequência angular é  $\omega_o$ , a mesma da luz incidente, representa o espalhamento Rayleigh. O segundo, onde a frequência angular é menor dada por  $\omega_o - \omega$ , o que resulta numa frequência  $\nu' = \nu_o - \nu$  também menor que a da luz incidente, temos um espalhamento Stokes, e no terceiro termo com frequência angular  $\omega_o + \omega$ , que resulta numa frequência maior também, temos um espalhamento anti-Stokes. Os dois termos de frequência diferente da original correspondem ao espalhamento inelástico ou Raman, e são condicionados a derivada  $\left( \frac{d\chi}{dQ} \right)_o$  ser diferente de zero, ou seja, que a suscetibilidade varie com a posição.

Além disso, a frequência  $\nu$  do material está associada com os modos de vibração normal dele, pode ser aferida com uma medição do espectro Raman do material.

## 2.5. Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de dados obtidos por difração em pó, sendo usado tanto para difração de raios X (DRX) quanto de nêutrons. Através do uso de modelos teóricos, um perfil teórico da difração é calculado e comparado com o perfil experimental, refinando as variáveis para os valores calculados e utilizando uma técnica de mínimos quadrados até que os dois perfis batam um com o outro. Desta forma, é possível se obter informações importantes sobre as propriedades estruturais de uma amostra, como seus parâmetros de rede, quantidade relativa de cada fase, etc. Neste trabalho foi escolhido para a implementação do método de Rietveld o pacote de programas GSAS (*General Structure Analysis System*) e EXPEGUI [27,28], a interface gráfica. Este pacote, dentre suas vantagens, também é um *software* livre.

Antes de se iniciar o refinamento, algumas informações devem ser inseridas no programa. Deve-se inserir um arquivo contendo os dados experimentais da difração, que no caso da DRX são os valores da intensidade da onda refletida em função do dobro do ângulo de incidência. Além disso, também são necessárias as informações cristalográficas referentes às fases que compõem a amostra, obtidas através de bancos de dado cristalográficos [29]. Com estes dados em mãos, um padrão teórico da amostra é gerado, seguindo o mesmo esquema do resultado experimental, para cada ângulo  $2\theta$  é calculado a intensidade da onda refletida, e através de um processo iterativo é feito um refinamento deste para que ele se aproxime do resultado experimental. Para se fazer esse ajuste é feito tentando minimizar o resíduo  $S'$

$$S' = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (17)$$

Onde  $y_i$  e  $y_{ci}$  são as intensidades experimental e teórica calculada, respectivamente, para um ponto  $i$  do gráfico, e  $\omega_i = 1/y_i$  é um fator de peso.

Para verificar a convergência do refinamento, observa-se a seguinte função

$$R_{pond}(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum \omega_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum \omega_i (y_i)^2}} \quad (18)$$

Porém, outro índice é observado quando se deseja obter informações sobre a qualidade do modelo refinado da estrutura. Este índice é o seguinte fator

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum |I_i - I_{ci}|^2}{\sum I_i} \quad (19)$$

Onde  $I_i$  é a intensidade atribuída a  $i$ -ésima reflexão de Bragg, e  $I_{ci}$  a respectiva intensidade calculada pelo modelo.

Para a aplicação do método de Rietveld deve-se satisfazer a condição de se ter no mínimo 10 pontos medidos acima da meia altura de um pico e se ter um passo  $\Delta 2\theta$  constante [30]. Além disso, a distância entre os dois pontos de um pico situados a meia altura é chamada de largura a meia altura (do inglês *full width half maximum –FWHM*). A função utilizada pelo método para descrever os picos de um perfil de DRX é uma função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting Modificada (pV-TCHM), que corresponde a uma convolução entre uma função pseudo-Voigt e uma função que considera as assimetrias nos picos de difração devido a divergência axial dos feixes de raios X. A função pseudo-Voigt  $P$  é dada pela combinação linear de uma Gaussiana  $G$  e uma Lorentziana  $L$  da seguinte maneira

$$P = \eta L + (1 - \eta)G \quad (20)$$

onde

$$\eta = 1,36603 \left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right) - 0,47719 \left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right)^2 + 0,11116 \left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right)^3 \quad (21)$$

Sendo  $\Gamma$  e  $\gamma$  a FWHM e o coeficiente lorentziano, respectivamente. Estes termos são dados por

$$\Gamma = \sqrt[5]{\Gamma_g^5 + 2,69269\Gamma_g^4\gamma + 2,42843\Gamma_g^3\gamma^2 + 4,47163\Gamma_g^2\gamma^3 + 0,07842\Gamma_g\gamma^4 + \gamma^5} \quad (22)$$

$$\gamma = \frac{L_x}{\cos\theta} + L_y \operatorname{tg}\theta \quad (23)$$

Os outros fatores são o tamanho do cristalito e a microdeformação das fases que compõem a amostra.

Defeitos extensos no cristal desarrumam a estrutura cristalina ao longo de um plano de duas dimensões. Estes defeitos efetivamente exterminam a ordem cristalográfica do cristal. Desta forma, para uma análise de DRX tem-se praticamente dois cristais diferentes separados pelo defeito. O tamanho de cristalito é então a medida estimada dos intervalos entre estes defeitos, ou seja, o tamanho da região de ordem de longo alcance da amostra.

A microdeformação é a medida de quanto o cristal está deformado em relação a sua forma ideal. Um conceito comum em engenharia de materiais, nesta área a deformação de uma estrutura é calculada como a porcentagem do tamanho de uma estrutura que se alterou devido à aplicação de uma tensão. Da mesma maneira, um material nanocristalino formado por mecanossíntese, devido aos choques constantes e ao empilhamento sofrido durante o processo fica tensionado e fraturado, o que lhe proporciona uma deformação em relação ao cristal ideal. Esta deformação possui duas formas, uma uniforme e não-uniforme. A deformação uniforme é causada pela contração ou dilatação isotrópica dos elementos da rede. A deformação não-uniforme pode ser causada por vacância na rede, deformações plásticas, etc.

Pelas funções do GSAS [27] podemos estimar estas grandezas como sendo

$$d = \frac{18000k\lambda}{\pi L_x} \quad (24)$$

$$s = \frac{\pi}{18000} \sqrt{8 \ln[2(G_u - G_{uo})]} 100\% \quad (25)$$

Onde  $k = 0,91$  e é chamada de constante de Scherrer e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio x incidente. Os termos  $L_x$ ,  $G_u$  e  $G_{uo}$  são termos obtidos no ajuste do programa.

Estas mesmas grandezas podem ser obtidas de maneira alternativas, através de um método de Williamson-Hall [32]. Em especial as propriedades

relacionadas com o fenômeno de alargamento de linha (*line broadening*), que são alargamentos nos picos causados por desvios da estrutura cristalina da amostra em relação a um cristal ideal. Este fenômeno é causado por uma série de fatores em conjunto, como por exemplo, o cristalito apresentar um tamanho finito (ao invés de um cristal teórico de tamanho infinito), a microdeformação sofrida pela estrutura cristalina, e imperfeições do próprio instrumento. Vale ressaltar que a microdeformação uniforme não produz alargamento de linha.

O alargamento devido ao instrumento pode ser causado por fatores como a frequência dos raios x emitidos não ser perfeita, pela transparência da amostra, divergência de eixos, resolução do detector etc. A contribuição destes fatores para o alargamento é mensurada usando-se uma amostra padrão no equipamento. Estes dados são então salvos em um arquivo que será lido pelo GSAS, onde ficam gravados em uma variável durante o refinamento.

O cálculo destas grandezas leva em consideração a largura de cada pico da fase à meia altura (*FWHM*), representado pela letra  $\Gamma$ , assim como uma grandeza relacionada àquela, chamada de largura integral (*integral breadth*), representada pela letra  $\beta$ . A largura integral de um pico é definida como a base de um triângulo que possua a mesma área e mesma altura que o pico, e com ela é possível se obter valores para o tamanho de cristalito ( $p$ ) e para a microdeformação ( $s$ ).

O tamanho de cristalito pode ser obtido por

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (25)$$

Esta equação é conhecida como equação de Scherrer, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X incidente,  $\theta$  é o ângulo de incidência do raio X,  $\beta$  a largura integral e  $K$  uma constante com valor aproximado de 0.91, chamada de constante de scherrer. Com esta equação pode-se fazer uma regressão linear usando os valores de  $\beta$  e  $\theta$  para os vários picos de uma fase.

Já o fenômeno de alargamento devido à microdeformação é de uma forma diferente daquele devido ao tamanho de cristalito. Primeiramente observado por Stokes e Wilson (1944), ele possui a forma

$$s = \frac{\beta}{tg\theta} \quad (26)$$

Através dessas equações é possível notar que a relação entre a largura integral e a micro deformação entre a largura integral e o tamanho de cristalito possuem formas diferentes. Esta diferença pode ser trabalhada para encontrar o chamado método de Williamson-Hall.

A largura integral para um pico gaussiano é computada da seguinte forma [32]

$$(\beta_t)^2 = (\beta_d)^2 + (\beta_s)^2 + (\beta_e)^2 \quad (27)$$

Onde  $\beta_t$  é o valor total da largura integral, e  $\beta_d, \beta_s, \beta_e$  são as contribuições do tamanho de cristalito, microdeformação e do equipamento, respectivamente. O GSAS já computa o erro do equipamento. Desta forma podemos simplificar a equação acima para carregar apenas as contribuições do tamanho de cristalito e da microdeformação. Se isolarmos  $\beta$  em cada uma das equações e substituímos na equação 27, teremos então

$$(\beta_t)^2 = \left(\frac{k\lambda}{d\cos\theta}\right)^2 + (s\ tg\theta)^2 \quad (28)$$

Manipulando as variáveis e constantes, podemos obter a seguinte equação

$$\left(\frac{\beta_t \cos\theta}{k\lambda}\right)^2 = \frac{1}{d^2} + s^2 \left(\frac{\sen\theta}{k\lambda}\right)^2 \quad (29)$$

Com esta equação é possível se obter os valores de  $d$  e de  $s$ , através dos dados da largura integral e do ângulo  $\theta$  de cada pico. Para isso, basta se fazer uma regressão linear do tipo  $Y = A + BX$ , onde  $Y = \left(\frac{\beta_t \cos \theta}{k\lambda}\right)^2$ ,  $X = \left(\frac{\sin \theta}{k\lambda}\right)^2$ . O resultado dessa regressão linear nos dará os coeficientes linear e angular da reta, que se relacionam com o tamanho de cristalito e com a microdeformação da seguinte maneira

$$d = \sqrt{\frac{1}{A}} \quad (30)$$

$$\sigma = \sqrt{B} \quad (31)$$

Entretanto, antes de se iniciar o cálculo desses coeficientes, primeiro é necessário obter o valor de  $\beta_t$ , o que é feito com o uso dos dados de largura a meia altura dos picos (em inglês *full width half maximum*, FWHM) representada pela letra  $\Gamma$ . As equações a seguir serão dadas para picos modelados por funções gaussianas, mas resultados equivalentes podem prontamente serem obtidos para picos modelados por funções lorentzianas. Uma função gaussiana é toda função do tipo

$$g(x) = A \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{2c^2}\right] \quad (32)$$

Onde  $A$  é a altura do pico e  $x_0$  a abcissa do vértice. Para calcular a largura a meia altura basta calcular a distância entre horizontal entre os dois pontos da gaussiana que possuem ordenada igual à metade da altura máxima  $A$ .

Já a largura integral  $\beta$  pode ser calculada pela área como sendo

$$\beta = \frac{S}{A} \quad (33)$$

Onde  $S$  é a área do pico e  $A$  é a altura do mesmo. Calculando a área da gaussiana, sua largura a meia altura e sua largura integral, é possível relacionar  $\beta$  e  $\Gamma$ , que tem como resultado

$$\beta = \frac{\Gamma}{\sqrt{4 \ln(2)}} \quad (34)$$

Desta forma é possível obter o valor da largura integral através da largura a meia altura dos picos, resultado que pode ser extraído após o refinamento dos dados da DRX pelo GSAS.

## 2.6. Método de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

A cinética de transformações isotérmicas de fase tem sido descrita fenomenologicamente pelo modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) desde a década de 1940, e apesar de muitos investigadores teóricos terem contribuído para aumentar o alcance de sua aplicabilidade, os pesquisadores continuam a usar sua forma original em seus trabalhos experimentais, graças a sua simplicidade.

O problema da descrição da nucleação de novas fases em sólidos foi tratado primeiramente no final da década de 1930, devido a estudos em metalúrgica, sendo uma primeira base teórica proposta pelo matemático russo Kolmogorov. Seu trabalho foi publicado em russo e permaneceu desconhecido pelo ocidente, quando dois anos depois Johnson e Mehl alcançaram os mesmo resultados. Posteriormente, Avrami chega a formulação geral do método [33].

A essência do método pode ser expressada através da equação

$$f = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (35)$$

Na equação acima,  $f$  é a fração do volume do material que já se transformou na nova fase,  $t$  é o tempo,  $K$  é a velocidade da reação, e  $n$  é o expoente de Avrami. A constante  $K$  apresenta relação com a energia de ativação e a temperatura, ao passo que o expoente  $n$  pode ser relacionado com a maneira que ocorre a nucleação da nova fase [34,35].

A cinética de transformação, representada pela equação 35 é caracterizada por apresentar uma curva em formato de S, ou seja, com um início lento, uma rápida transformação intermediária, e uma desaceleração ao final, quando a curva se aproxima de seu valor final de 100% do volume transformado. A transformação acontece nos núcleos e pelo crescimento dos núcleos, que são pontos do material composto pela fase que está nucleando que surgem durante a transformação.

A interpretação das constantes  $K$  e  $n$  é talvez uma das partes mais curiosas do modelo. A dependência de  $K$  com a temperatura é dada por [36]

$$K = K_o \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (36)$$

Onde  $Q$  é a energia de ativação,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura. Com esta equação, tendo-se medido  $K$  para várias isotermas diferentes, é possível se estimar a energia de ativação da fase nucleada.

Por outro lado, a interpretação do expoente de Avrami é um pouco mais confusa, pois uma série de fatores influenciam, como mecanismo de crescimento, dimensionalidade do crescimento, taxa de nucleação, etc. Uma abordagem geral para o expoente é trata-lo como sendo

$$n = a + bc \quad (37)$$

Onde  $a$  é o índice de nucleação,  $b$  é a dimensionalidade do crescimento ( $b = 1$  para  $1D$ ,  $b = 2$  para  $2D$ , e  $b = 3$  para  $3D$ ), e  $c$  é o índice de crescimento [37]. Quando todos os núcleos aparecem no começo da nucleação e mais nenhum surge durante o resto do processo, a taxa de nucleação é zero e  $a = 0$ , já para  $a = 1$ , a taxa de nucleação é constante, e núcleos são acrescentados durante a

transformação. Para valores de  $a$  entre 0 e 1, a taxa é decrescente, e para maiores que 1 a taxa é crescente. O índice de crescimento, por sua vez, está relacionado com a maneira que ocorre a nucleação. Caso ela seja difusa,  $c = 0,5$ , mas se o crescimento for feito através de uma interface, então  $c = 1$  [37].

Mesmo sendo possível este tipo de interpretação aprofundada das constantes do problema, deve-se tomar cuidado com tal tarefa, pois outros fatores podem influenciar o processo, como a variação de temperatura durante a transformação. Por isso nem sempre é possível retirar informações a cerca do crescimento através das constantes [34].

Para se tratar os dados experimentais obtidos por DRX, e assim obter a descrição pelo método de JMAK, fazendo-se o traçado do gráfico, é necessário se fazer alguns procedimentos. Primeiramente é preciso que se obtenha a fração transformada da amostra, o que pode ser feito de várias maneiras. Neste trabalho a fração foi obtida através da razão entre a área do pico mais expressivo da fase que nucleava e seu valor máximo.

Após obtido os valores em função do tempo da fração transformada, foi feito um tratamento para se fazer uma regressão linear dos dados. Este tratamento consiste em

$$\ln(-\ln(1-f)) = \ln(K) + n \ln(t) \quad (38)$$

Fazendo  $\ln(-\ln(1-f)) = y, \ln(K) = A, n = B, \ln(t) = x$ , podemos escrever a equação acima como uma equação de reta, onde a inclinação nos dá o valor do expoente de Avrami, e o coeficiente linear o logaritmo de  $K$ .

### 3. Procedimento experimental

#### 3.1. Produção da amostra

Para a produção da amostra, pó de Cobre metálico foi selado com várias bolas de aço dentro de um cilindro de aço. Junto a este material, foi também colocado ácido esteárico, que serviu como *PCA*, sendo a moagem feita com uma com atmosfera normal, de onde o oxigênio seria absorvido para a oxidação do cobre metálico, para assim ser produzido o óxido de cobre.

Após isso, o cilindro foi posto a vibrar em um moinho (SPEX modelo 8000, ilustrado na figura 6) com velocidade da ordem de  $5m/s$ . Esta velocidade elevada e a consequente força de choque entre as esferas e a amostra caracterizam este moinho como sendo de alta energia [38].



**Figura 6 – moinho vibratório SPEX (modelo 8000) com cilindro fixado.**

A moagem foi dividida em intervalos, cada um durando duas horas. Entre cada intervalo a moagem era paralisada para que se fosse feita a DRX da amostra. Isto foi feito e repetido até que a moagem completou um tempo efetivo de 24 (vinte e quatro) horas.

Foram obtidos pela medida de DRX um total de doze gráficos. As medidas, feitas de duas em duas horas a partir da amostra inicial (0h) até 22h de moagem, foram então tratadas pelo método de Rietveld. Durante este processo, foram escolhidas algumas funções específicas dentre as opções cedidas pelo

programa GSAS para se executar o refinamento. Para o *background* foi usada a função polinomial Chebyshev com seis termos. Para o ajuste do perfil usou-se a função Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hasting modificada. .

### 3.2. Medida de DRX

Como antes explicado, foi feita a DRX para cada duas horas de moagem. O difratômetro usado nas medidas foi um Rigaku modelo miniflex, que usa uma radiação  $CuK\alpha$  ( $0,15418nm$ ) e filtro de  $Ni$ .

Os resultados das medidas de DRX foram utilizados para se analisar a evolução temporal da amostra, para se descobrir quais fases surgiram com o tempo de moagem. Para isso, os dados foram analisados através do uso do método de Rietveld e do método de JMAK. Primeiramente, para se determinar as fases da amostra, foi feita uma comparação entre os picos resentes nos difratogramas das amostras e o de diversos compostos, obtidos do banco de dados do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [39]. Em seguida, de posse dos dados estruturais de cada fase, foram feitas as refinações pelo método de Rietveld para a análise das propriedades estruturais, seguindo-se as recomendações do IUCr (*International Union of Crystallografy*) [40]. Para a correção de efeitos instrumentais, usamos uma amostra padrão de silício.

### 3.3. Medida de espectroscopia micro-Raman

Neste trabalho, as medidas de espectroscopia Raman foram feitas utilizando-se um espectrômetro do tipo Jobin Yvon iHR550 com geometria de espalhamento e resolução de  $0,5cm^{-1}$  ( $0,5\text{\AA}$ ), equipada com uma CDD termo-elétrica arrefecida. Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se uma linha de excitação de He-Ne ( $\lambda = 632,8nm$ ).

O resultado da medida de espectroscopia Raman foram traçados em gráficos de intensidade versus número de onda, este sendo expresso em  $cm^{-1}$ . Nos espectros, os picos são relacionados com os modos vibracionais

permitidos em cada fase, de forma que é possível ver os picos referentes a cada fase superpostos. A medida foi feita em partes diferentes da amostra, para se verificar a homogeneidade.



**Figura 7 - Espectrômetro Jobin Yvon iHR550**

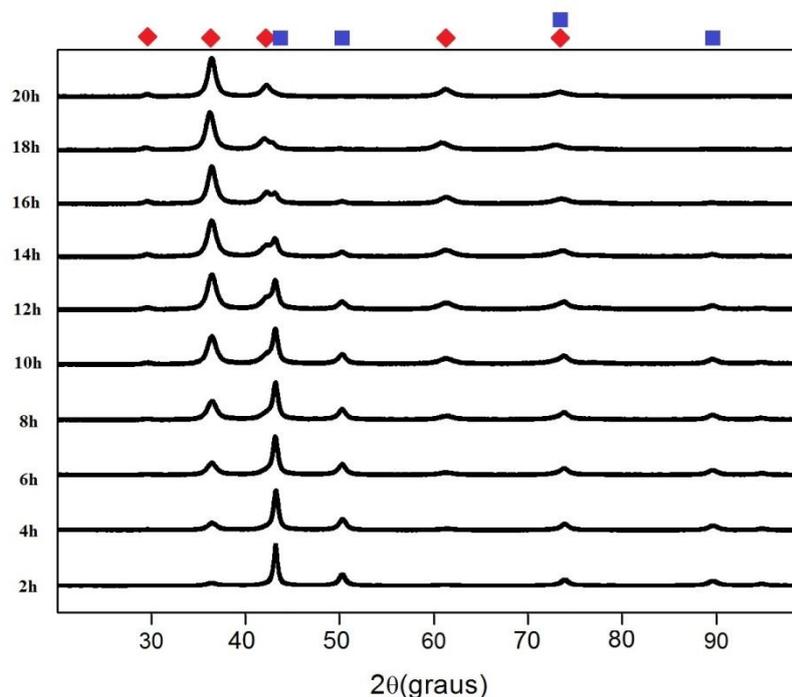
#### 4. Resultados e Discussões

Na figura 8 pode-se ver uma comparação com dos resultados experimentais de DRX para cada uma das horas de moagem a começar de 2h, organizados em ordem crescente de tempo de baixo para cima. Já a 2h de moagem é possível observar um pico claro referente ao  $Cu_2O$  na posição de  $2\theta = 35^\circ$ , enquanto que os picos referentes ao  $Cu$  são bem definidos. Com o aumento do tempo de moagem, entretanto, os picos do óxido crescem ao mesmo tempo que o cobre metálico vai desaparecendo, sendo oxidada pelo oxigênio presente na atmosfera do cilindro de moagem. Em 20h de moagem, os picos referentes ao  $Cu$  já não são mais identificáveis, sendo a única fase observável a do  $Cu_2O$ .

A total oxidação do cobre e a nucleação do  $Cu_2O$  foi obtida num período de moagem de cerca de 20 horas. Em outros trabalhos [34], sob condições diferentes, obteve-se este resultado em um total de cerca 60 horas de moagem, mesmo com a presença de uma atmosfera artificialmente rica em oxigênio. O fator responsável pela agilidade na oxidação do cobre foi o ácido esteárico, que apresenta forte reatividade com o cobre [41]. Além disso, sendo o cobre um material dúctil, a presença do ácido esteárico dificulta sua tendência natural de sofrer soldagens a frio durante os choques dentro do cilindro de moagem, pois aquele material envelope o cobre e as esferas, lubrificando e acelerando a fragmentação do material. Com a diminuição do tamanho de cristalito da amostra, aumenta também sua reatividade devido o aumento de átomos não ligados nos limites dos cristais fraturados, o que por final resulta numa oxidação mais rápida do material em relação a uma situação em que não se usaria um lubrificante.

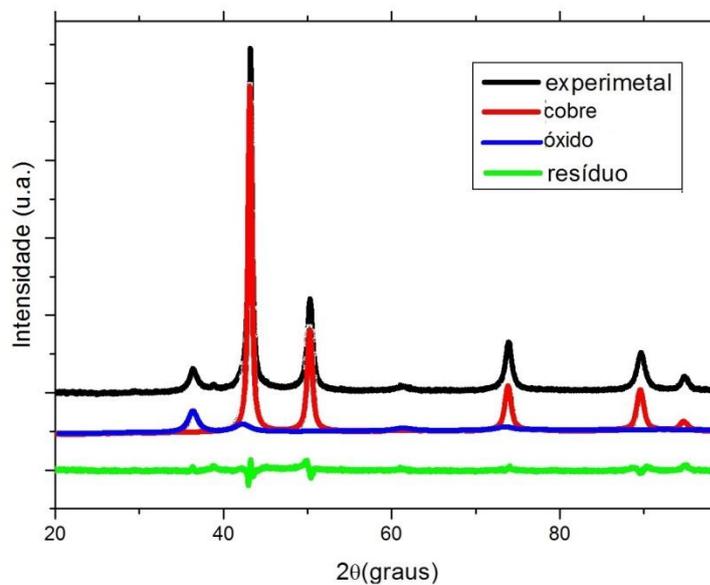
Outro resultado interessante é o surgimento de apenas uma fase do óxido de cobre, o  $Cu_2O$ . Isto se deve principalmente ao fato de esta ser a uma fase termodinamicamente mais estável que as outras, principalmente o  $CuO$ , a segunda mais estável [42]. O  $CuO$ , por outro lado, veio a surgir na amostra descansada após alguns meses guardada. Este processo pode ser explicado como uma contínua oxidação do  $Cu_2O$  em  $CuO$ , quando aquele estava em

contato com o oxigênio da atmosfera, processo que ocorre em presença de umidade no ar [43].

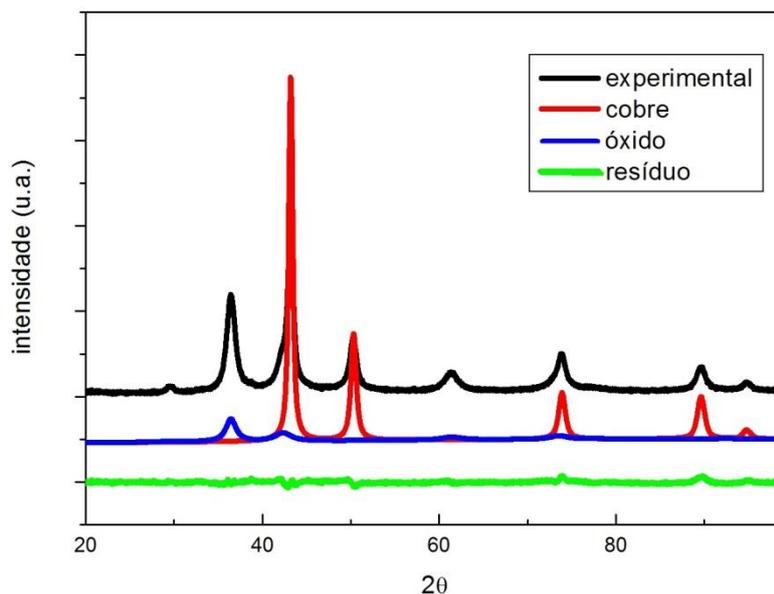


**Figura 8 – Comparação dos perfis de difração obtidos por DRX para a amostra, medida a cada duas horas de moagem. No alto, marcado com losangos vermelho estão as posições dos picos do  $Cu_2O$ , e marcados com quadrados azuis as posições dos picos do cobre metálico.**

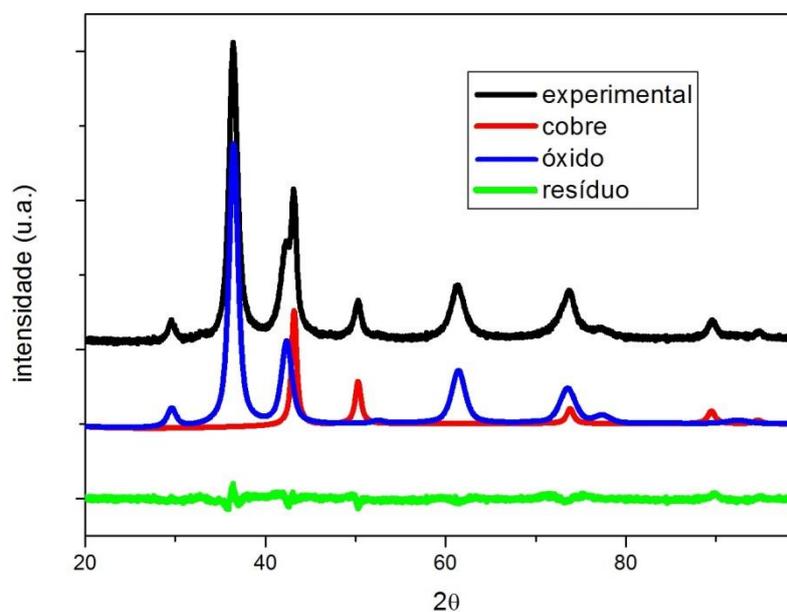
Nas figuras 9, 10, 11 e 12 podemos ver um pouco mais detalhadamente o desenvolvimento da amostra durante a moagem. As imagens representam os perfis de difração obtidos para 2h, 8h, 14h e 20h, respectivamente. Em preto é possível ver o perfil obtido experimentalmente pela DRX, em vermelho vemos a contribuição do cobre metálico, em azul a do  $Cu_2O$ , e em verde o resíduo, obtido pela diferença entre o experimental e o resultado total calculado. O resíduo quase constante e próximo a zero mostra que o valor calculado pelo refinamento do método de Rietveld foi satisfatório. É possível observar o desaparecimento do cobre, vendo como sua contribuição no perfil total diminui com o tempo. Em 8h e 14h, as duas fases coexistem, sobrando apenas o  $Cu_2O$  em 20h.



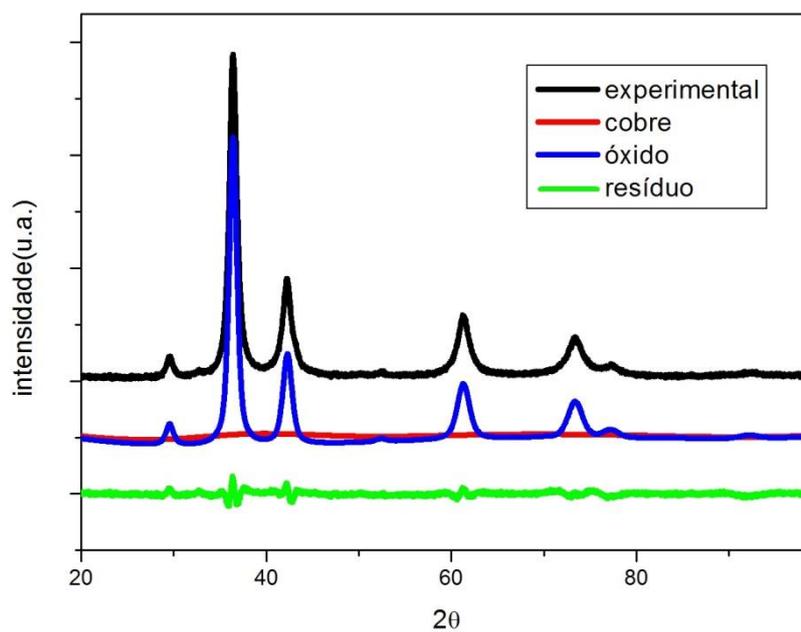
**Figura 9 – Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 2 horas de moagem.**



**Figura 10 - Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 8 horas de moagem.**



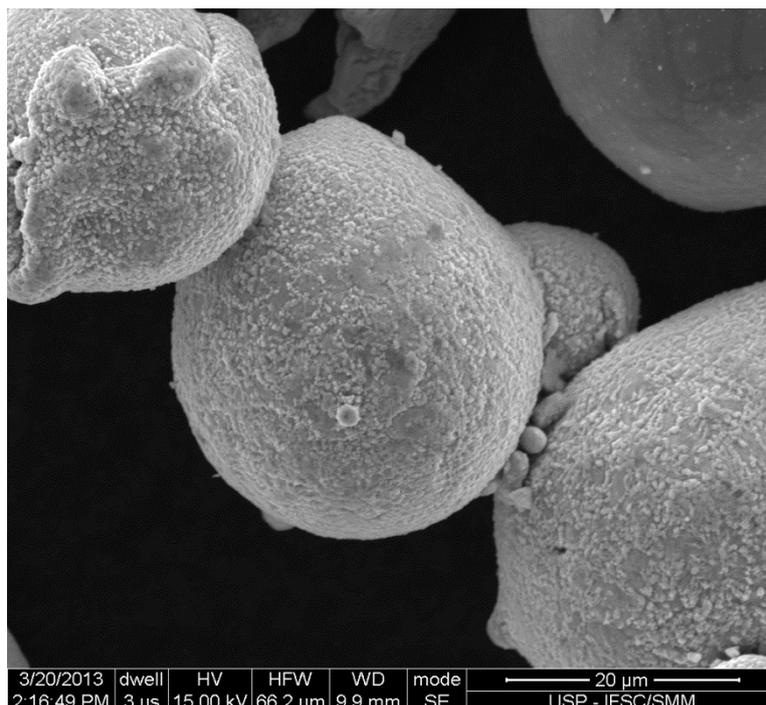
**Figura 11 - Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 14 horas de moagem.**



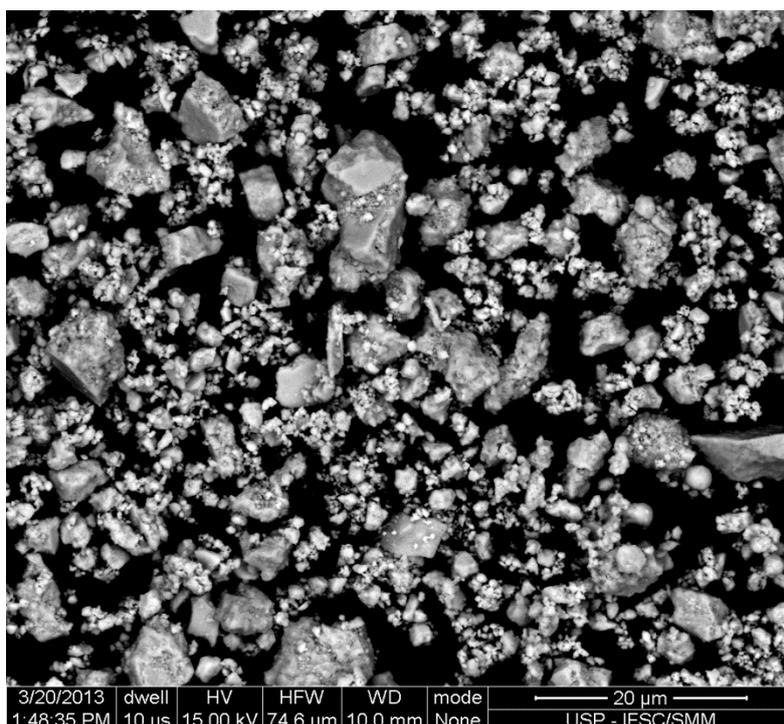
**Figura 12 - Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de cobre após 20 horas de moagem.**

Uma outra característica interessante da maneira como os perfis de difração mudam com o tempo é que é possível ver que os picos são levemente mais largos ao final da moagem, em comparação com os picos do início do processo. Isto se deve ao aumento de defeitos na estrutura cristalina, o que produz um aumento na microtensão sobre a rede. Além disso, com a moagem e a fratura da estrutura cristalina, o cobre vai sofrendo uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos que compõem suas partículas. Estes dois fatores, juntos são responsáveis pelo alargamento dos picos com o passar do tempo.

É possível reparar o quanto a amostra ficou fraturada observando as imagens de microscópio eletrônico de varredura expostas nas figuras 13 e 14. Ambas as imagens encontram-se na mesma escala, permitindo uma comparação direta da diminuição do tamanho do grão e da mudança da forma dos mesmos. Antes da moagem, os grãos de cobre possuíam um formato aproximadamente esférico, e tamanhos próximos a  $20\mu m$ , ao passo que após a moagem, os grãos ficaram mais fraturado devido as colisões, sendo ainda visível em muitos grãos faces planas, oriundas provavelmente de fraturas que ocorreram ao longo de um plano cristalino. O tamanho dos grãos da amostra após o término do processo de moagem é também bastante reduzido em comparação com o tamanho original, havendo grãos tão grandes quanto  $10\mu m$  e outros bem menores.

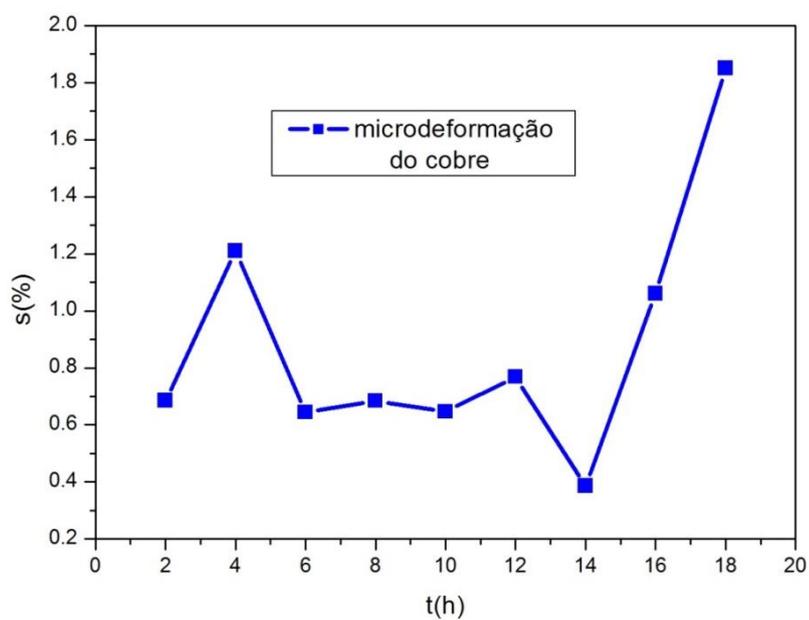


**Figura 13 – Imagem de MEV para a amostra a zero horas.**

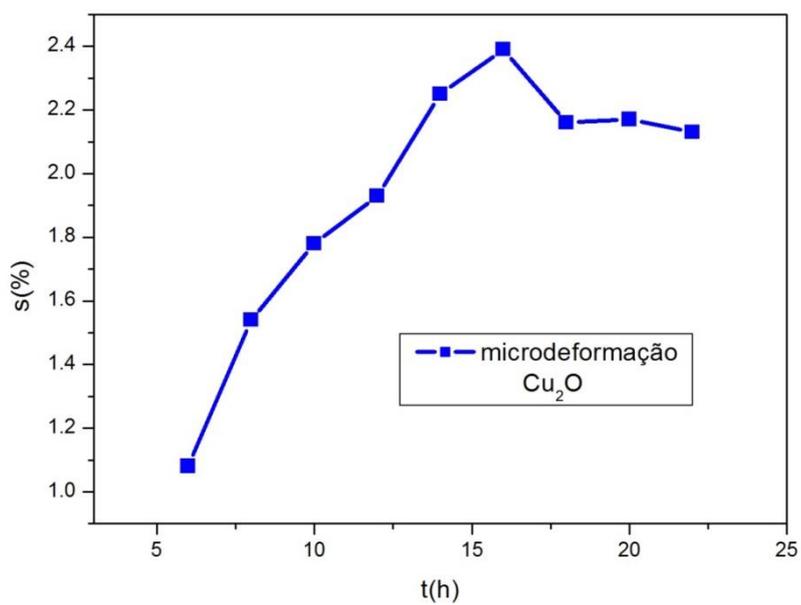


**Figura 14 – Imagem de MEV para a amostra após 24 horas de moagem.**

Nas figuras 15 e 16, é possível observar o comportamento da microdeformação com o tempo de moagem do  $Cu$  e do  $Cu_2O$ , respectivamente. No cobre, vemos que a micro deformação oscila próximo a um valor constante durante a primeira metade do tempo de moagem, sofrendo um aumento súbito próximo ao desaparecimento total desta fase. Já a microdeformação do  $Cu_2O$  apresenta um comportamento mais regular, crescendo com o tempo de moagem e se tornado constante próximo ao final da moagem quando a maior parte do material já era composta pelo óxido. No gráfico do óxido, foram utilizados os valores partir de 6 horas de moagem, pois para instantes anteriores a porcentagem de  $Cu_2O$  na amostra era muito pequena para que seus valores fossem confiáveis. A mesma cautela foi tomada no gráfico de tamanho de cristalito do óxido.



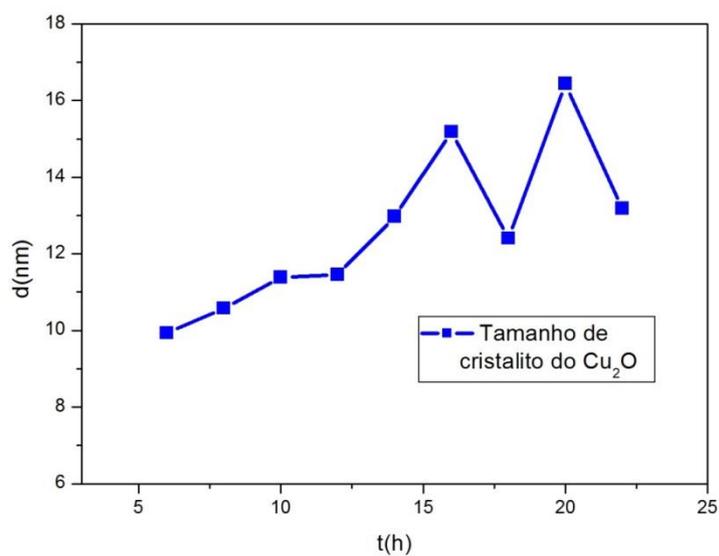
**Figura 15 – microdeformação do cobre presente na amostra em função do tempo de moagem.**



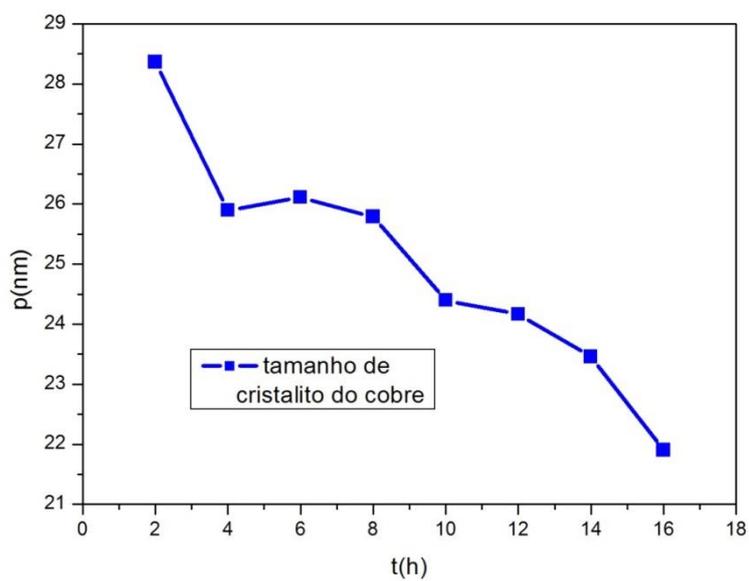
**Figura 16 – Microdeformação do óxido cuproso em função do tempo de moagem.**

O tamanho de cristalito das duas fases podem ser observados nas figuras 17 e 18. Para o cobre, o que vemos é que com o tempo de moagem o tamanho médio de cristalito diminui, resultado da colisões do material e as esferas metálicas dentro dos cilindro de moagem. A diminuição do tamanho de cristalito ocorre até o ponto em que o cobre desaparece por completo. Já o tamanho de cristalito do óxido cuproso, por sua vez, mostra um comportamento contrário, crescendo com o tempo de moagem. Essa diferença no comportamento do óxido pode ser explicada pelo fato de esta fase nuclear por resultado da oxidação da outra. Sendo assim, a medida que o cobre vai diminuindo de tamanho, pequenas partes dos cristalitos vão oxidando, e com o tempo de moagem e a continuação da oxidação do metal, estes pequenos pedaços servem como núcleos, de onde a transformação começa e se espalha por uma região maior. Desta forma, os cristalitos do óxido são menores que os cobre, mesmo próximo do final do processo de nucleação. Nos últimos instantes, a partir de 18 horas de moagem, podemos ver uma flutuação do valor do tamanho médio de cristalito, que oscila para cima e para baixo. Isto se deve provavelmente ao fato de que, já maiores, os cristais do óxido começam a fraturar numa taxa maior do que nucleiam.

Outro resultado importante que se observou foi que durante o ajuste de Williamson-Hall para os picos do óxido cuproso, os valores do FWHM cresciam com a distância de maneira contínua e monótona, e durante o ajuste linear para picos gaussianos, nenhum dos pontos mostrava um desvio considerável da reta, sendo assim prontamente desprezíveis as anisotropias nos picos. Isto é um indicativo de que o crescimento dos cristais de  $Cu_2O$  é o mesmo em todas as direções, ou seja, uma nucleação em três dimensões. Desta forma, a componente referente à dimensão de nucleação do coeficiente de Avrami teria o valor de 3.



**Figura 17 – Tamanho de cristalito do  $Cu_2O$  em função do tempo de moagem.**

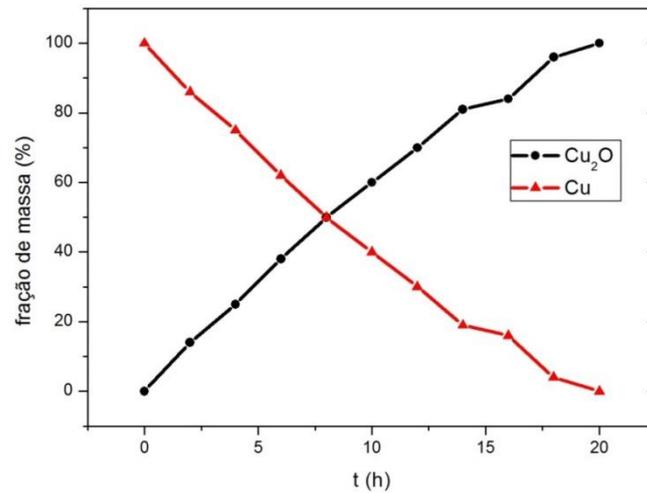


**Figura 18 – tamanho de cristalito do cobre metálico em função do tempo de moagem.**

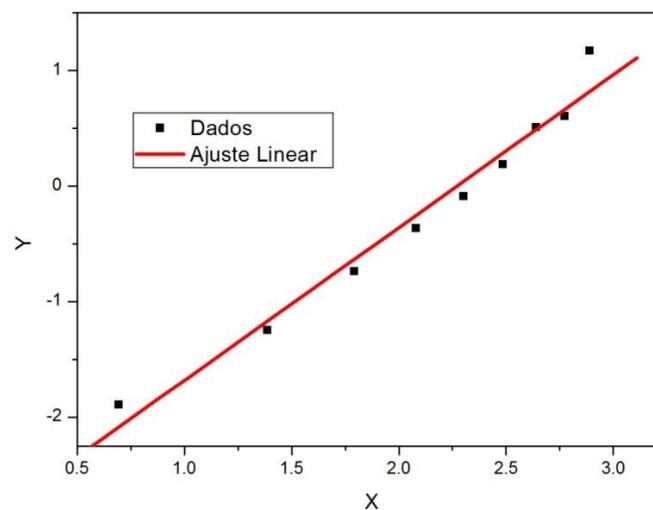
Na figura 19 é possível ver o comportamento da fração relativa de massa das duas amostras com o tempo de moagem, desde a amostra inicial (0h) até 20h horas de moagem. Nele vemos como o óxido surge ao passo que o cobre desaparece em resultado da oxidação. Os valores estão dados em porcentagem, de forma que a soma das frações das duas fases é igual a 100% a qualquer instante. É interessante notar que as duas curvas são quase lineares, mostrando assim uma taxa aproximadamente constante de transformação. Os valores da fração da massa de óxido cuproso, a partir de 20 horas de moagem, chegam muito próximo ao limite de 100% do total da amostra, assintotando este valor de aí em diante. Este comportamento assintótico no final, algo naturalmente esperado, é um indicativo claro da dinâmica de nucleação responsável pelo surgimento da nova fase. Os valores da fração de  $Cu_2O$  foram usados com o método JMAK para se obter as propriedades deste processo.

Para isso, os valores foram normalizados, de forma que 1 represente o total da amostra composta por óxido cuproso. Os valores então foram tratados de acordo com as equações 35 e 39 para se obter o ajuste linear. A figura 20 mostra o ajuste linear dos dados feito através do método JMAK. A inclinação desta reta é equivalente ao expoente de Avrami  $n$ , enquanto que o coeficiente linear está relacionado com a constante de velocidade de reação  $k$ . Os resultados obtidos para ambos foram de  $k = 0,100$ , e  $n = 1,47$ . O expoente de Avrami pode ser relacionado com a geometria de nucleação, utilizando a equação 37 e algumas informações adicionais, como a dimensionalidade do crescimento do óxido. Por exemplo, para um  $n$  igual a 1,5 temos uma taxa de nucleação constante ( $a = 0$ ), que se dá de forma difusa ( $b = 0,5$ ) e em três dimensões ( $c = 3$ ). É sabido pelo ajuste de Williamson-Hall que o crescimento da amostra ocorre em três dimensões, e como o expoente encontrado para a amostra teve um valor próximo de 1,5, isto parece sugerir uma forma de nucleação semelhante para o óxido cuproso. Isto também faz sentido para uma nucleação difusa, dada a forma fraturada que a amostra adquire durante o processo de mecanossítese. Entretanto, deve-se ter cautela para não se exagerar na interpretação do expoente de Avrami, pois este pode apresentar

comportamentos diferentes, existindo modelos que até tentam trata-lo como variante durante a nucleação [35].

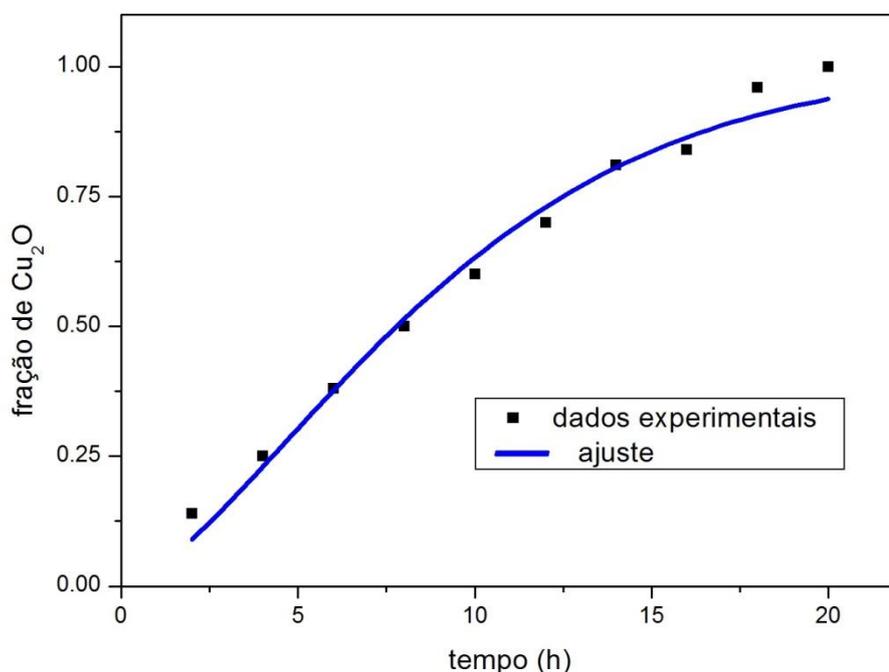


**Figura 19 – Fração de massa do cobre (vermelho) e do óxido cuproso (preto) em comparação. A unidade usada é a porcentagem, de forma que a soma das parcelas de cada fase a qualquer instante é igual a 100%.**



**Figura 20 – Ajuste linear referente ao método de JMAK para os dados da fração de massa do  $\text{Cu}_2\text{O}$ .**

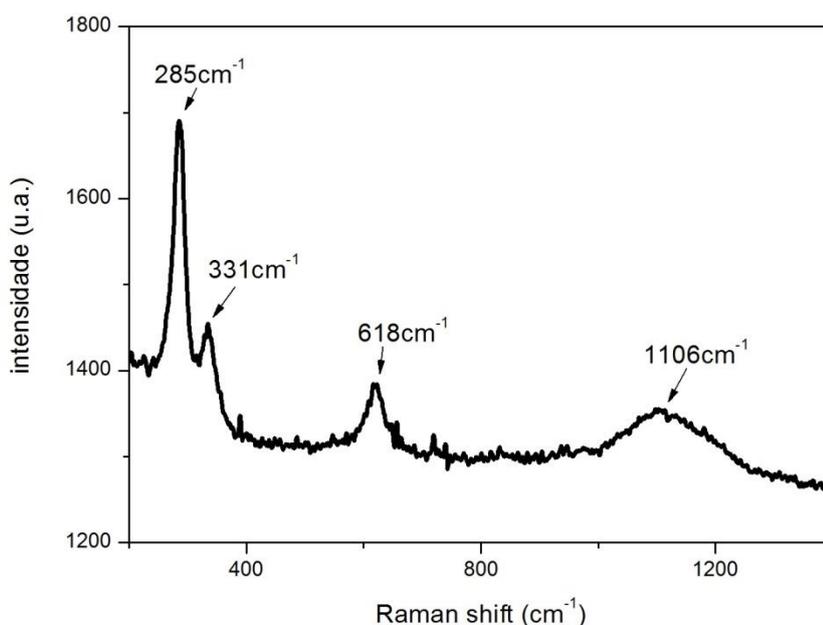
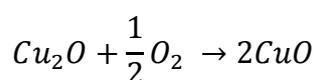
Na figura 21 podemos ver a exponencial obtida com os valores de  $k$  e  $n$  do método de JMAK substituídos na equação 35 em comparação com os dados da fração de massa do  $Cu_2O$  obtido no GSAS pelo método de Rietveld. É possível ver que o método de JMAK descreve bem o comportamento da amostra nos primeiros momentos, quando quase que linearmente surge a nova fase referente ao óxido, mostrando apenas um leve desvio ao final, quando começa a ter um comportamento assintótico próximo ao valor máximo de 1. Estas curvas de JMAK são também chamadas de isotermas, pois são obtidas para valores constantes de temperatura.



**Figura 21 – comparação entre os dados obtidos no GSAS (pontos pretos) e a exponencial para eles calculada pelo método de JMAK (linha azul) referentes a fração de massa do  $Cu_2O$ .**

Na figura 22 é possível ver o espectro Raman para a amostra final, após as vinte e quatro horas de moagem. É possível observar que os picos observados são na verdade todos referentes a uma amostra de  $CuO$ , e nenhum pico do  $Cu_2O$  é visível. Os três primeiros picos tem vértice com *Raman shift* de

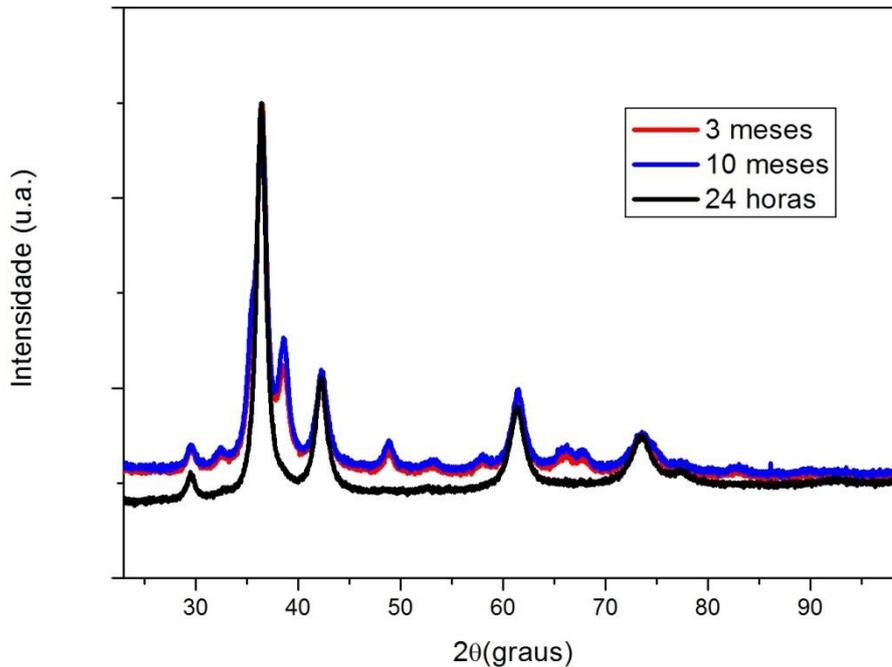
$285\text{cm}^{-1}$ ,  $331\text{cm}^{-1}$  e  $618\text{cm}^{-1}$ , todos os três de acordo com os valores *Raman shift* presentes na literatura para o  $\text{CuO}$  [44]. Este fato curioso se deve ao fato de que a medida de micro-Raman foi feita já tendo se passado alguns meses da moagem inicial, e mesmo a moagem tendo acabado, o material continuou a oxidar naturalmente, provavelmente devido às condições de armazenamento da amostra que a permitiram que ela ficasse em contato com o ar húmido da região e também por estar a amostra fraturada, a superfície de contato era maior, o que acelerou o processo de oxidação. Desta forma ocorreu a reação de oxidação



**Figura 22 – Espectro Raman para a amostra, mostrando apenas picos do  $\text{CuO}$ .**

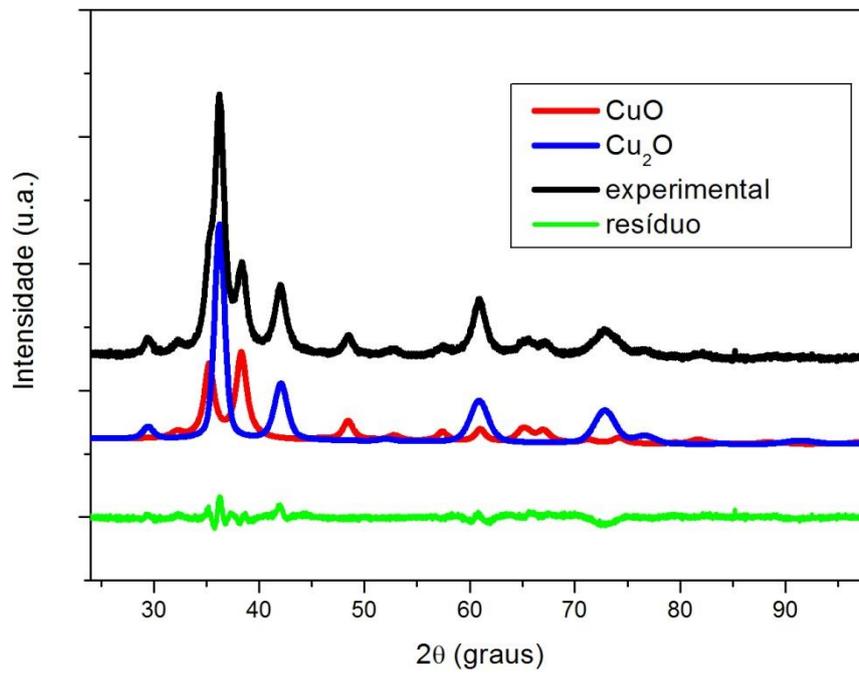
A medida de DRX feita sobre a amostra tendo-se passado três meses do fim do processo de moagem comprovou a oxidação do material e o surgimento do óxido cúprico  $\text{CuO}$ . Uma outra medida de DRX foi feita sobre a amostra após dez meses, mas as mudanças entre os dois perfis foi mínima. Na figura 23 é possível ver uma comparação entre os três difratogramas para 24 horas de moagem, três meses após a moagem e dez meses. A 24 horas de moagem

apresenta apenas picos referentes ao  $Cu_2O$ , ao passo que nos outros dois perfis de difração picos referentes ao  $CuO$  aparecem.



**Figura 23 – Comparação entre os difratogramas para a amostra após 24 horas de moagem (preto), 3 meses após o fim da moagem (vermelho) e dez meses após o fim da moagem (azul).**

Na figura 24 é possível ver o resultado do refinamento feito pelo método de Rietveld para a amostra de 10 meses. As contribuições devido aos dois óxidos são mostradas separadas. Com essa análise foi possível observar que a fração de massa das duas fases para esta amostra é de 54% para o  $CuO$  e 46% para o  $Cu_2O$ . Além disso o tamanho de cristalito médio das duas fases pode ser obtido com o uso da equação 24. Eles foram de 6,3nm para o  $CuO$  e 11nm para o  $Cu_2O$ . Vemos assim que a fase de  $CuO$  que surgiu também é nanoestruturada.



**Figura 24 – Comparação dos perfis de difração experimental e calculado para a amostra de óxido de cobre após 10 meses.**

## 5. Conclusões

Deste estudo várias conclusões podem ser obtidas, as quais serão descritas a seguir:

- Através de mecanossíntese apenas um óxido de cobre foi formado. Das medidas de DRX é possível observar que desde o começo do processo apenas o óxido cuproso aparece como resultado da oxidação do cobre metálico.

- A presença de ácido esteárico acelera consideravelmente a reação e oxidação. Comparado com outros trabalhos que não utilizaram lubrificantes e que demoraram até sessenta horas de moagem para concluir o processo, o acréscimo de ácido esteárico tornou a oxidação mais rápida consideravelmente.

- O estudo do DRX em função do tempo de moagem proporcionou um acompanhamento da evolução estrutural da amostra, e do que ocorre com as fases devido o processo de moagem. Foi possível observar quando e como surgiu a fase de óxido e desapareceu o cobre metálico.

- O uso do método Johnson-Mehl-Avrami trouxe informações sobre a maneira como se deu a nucleação do óxido, e de como foi a sua geometria. A fase nucleou de forma difusa, em três dimensões e com taxa de nucleação constante.

- Análises posteriores à moagem, passado um tempo longo mostraram a contínua oxidação da amostra, que em contato com a humidade do ar fez surgir uma fase de  $CuO$ . Através de espectroscopia Raman foram observados os picos referentes a esta fase. Com a difração de raios X e método de Rietveld foi possível ver a porcentagem de massa de cada óxido na fase e também constatar que o  $CuO$  que surgiu também é nanoestruturado.

## Referências bibliográficas

- [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] G. Thomas, V. Pappu, A. Baker, *Journal of Biomedical Informatics*, 44, 59–74 (2011)
- [4] V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Lindén, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65, 689–702 (2013)
- [5] Chang R., Pern D., *Thin Solid Films*, 529, 238–241 (2013)
- [6] S.S. Kanmani, K. Ramachandran, *Renewable Energy*, 43, 149-156 (2012)
- [7] G. Aragay, A. Merkoçi, *Electrochimica Acta*, 84, 49–61 (2012)
- [8] S. Nakamura, *Science*, 281, 956 (1998).
- [9] C. Suryanayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.*, v.46, p. 1-184, 2001.
- [10] Nguyen, K. L., Fris ˇc ˇic ´, T., Day, G. M., Gladden, L. F. & Jones, W. *Nature Mater.* 6, 206–209 (2007).
- [11] Tumanov, I. A., Achkasov, A. F., Boldyreva, E. V. & Boldyrev, V. V. Following the products of mechanochemical synthesis step by step. *CrystEngComm* 13, 2213 (2011).
- [12] Tomislav Fris ˇc ˇic ´<sup>1,2\*</sup>, Ivan Halasz<sup>3,4</sup>, Patrick J. Beldon<sup>2</sup>, Ana M. Belenguer<sup>2</sup>, Frank Adams<sup>4</sup>, Simon A.J. Kimber<sup>5</sup>, Veijo Honkima ¨ki<sup>5</sup> and Robert E. Dinnebier<sup>4</sup>, Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions, *Nature Chemistry* vol. 5,
- [13] V. V. Boldyrev *Russ, Chem. Rev.*, 75(3), 177 (2006)
- [14] F. Kh. Urakaev and V. V. Boldyrev, *Powder Technol.*, 2000, 107(3), 197
- [15] B. P. Rai, *Sol. Cells* 25, 265 (1988).

- [16] B. K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blasing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, and C. Ronning, *Phys. Status Solidi B* 249, 1487 (2012).
- [17] Markus Heinemann, Bianca Eifert, and Christian Heiliger, *PHYSICAL REVIEW B* 87, 115111 (2013)
- [18] J.P. Newmann, et al. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* Vol. 5 No. 2 1984.
- [19] P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001) 297.
- [20] J. Tian, G. Cao *Nano Reviews* 2013, 4: 22578
- [21] S. Y. Madani, A. Mandel, A. M. Seifalian, *Nano Reviews* 2013, 4: 21521
- [22] J. S. Benjamin, T. E. Volin, *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 5, pp. 1929-1934 (1974)
- [9] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, 46, 1-184 (2001)
- [23] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter, *Phys. Rev. B.*, 35, 9085 (1987).
- [24] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., (John Wiley, 2005).
- [25] B.D. Cullity, in: Addison-Wesley (Ed), "Elements of X-Ray diffraction", Massachusetts, 1978, p. 285.
- [26] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, *GSAS Manual*. Rep. LAUR 86-748, Los Alamos Natl Lab., Los Alamos, 1988.
- [27] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, *GSAS Manual*. Rep. LAUR 86-748, Los Alamos Natl Lab., Los Alamos, 1988.
- [28] B. H. Toby, *EXPGUI*, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.* 34, 210- 21 (2001).
- [29] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, Gmchin-Institute für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, 1995.
- [30] C.O. Paiva-Santos, *Aplicações do Método de Rietveld*, Instituto de Química da UNESP, (2001).

- [31] P.W. Stephens, *J. Appl. Cryst.*, 32, 281 (1999).
- [32] Crystal Imperfection broadening and peak shape in Crystal Imperfection broadening and peak shape in the the Rietveld Rietveld Method Method R. R. Delhez Delhez, T.H. , T.H. Keijser Keijser, J.I. , J.I. Langford Langford, D. , D. Louer Louer, E.J. , E.J. Mittemeijer Mittemeijer, & E.J. , & E.J. Sonneveld Sonneveld, in , in *The The Rietveld Rietveld Method Method* edited by R.A. Young, edited by R.A. Young, IUCr IUCr Monograph #5, Oxford University Press, Monograph #5, Oxford University Press, Ch Ch. 8 (1993)
- [33] M, F ANFONI; M, TOMELLINI. The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: A brief review
- [34] M. A. Bab, L. Mendoza-Zélis, L. C. Damonte, *Acta mater.* 49, 4205–4213 (2001)
- [35] S. Sheibani, A. Ataie, S. Heshmati-Manesh, *Journal of alloys and compounds* 455 447-453 (2008)
- [36] Z. Zaranski, T. Czujko. *Journal of Alloys and Compounds* 509S (2011) S608– S611
- [37] H. W. Choi, Y. H. Kim, Y. S. Yang, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 15, 9940-9946 (2013)
- [38] Silva, K.L., *Estudos Difrátométricos de Combustível Nuclear UO 2-Gd 2O3 preparado por Moagem de Alta Rotação. [Dissertação de Mestrado em Física]. Universidade Estadual de Maringá, 2007.*
- [39] JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards, (Philadekphia, 1994).
- [40] L. B. McCusker, R. B. von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.* 32, 36 (1999).
- [41] D. Alan, M. Henry, Reaction of stearic acid monolayers with copper and cuprous oxide, *Nature* 4428, 507.
- [42] H. Wayne Richardson, *Copper Compounds in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2002, Wiley-VCH, Weinheim.

[43] D. Nicholls, *Complexes and First-Row Transition Elements*, Macmillan Press, London, 1973.

[44] M. Rashad, M. Rüsing, G. Berth, K. Lischka, A. Pawlis., *Journal of Nanomaterials*, Volume 2013, Article ID 714853, 6 pages