

Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de Pós Graduação em Física

**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E ÓPTICA DA LIGA
SEMICONDUCTORA Ga_2Se_3 E DA LIGA INTERMETÁLICA $\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x}$
AMORFA PRODUZIDAS POR MECHANICAL ALLOYING.**

Sérgio Michielon de Souza

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Física de Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: **Prof. Dr. João Cardoso de Lima**

Florianópolis, 2006.

Dedico este trabalho à minha família

AGRADECIMENTOS

Uma dissertação nunca é um projeto individual e ao longo do seu desenvolvimento foram várias as pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que esta pudesse ser concluída. É com enorme gratidão e estima que expresso aqui o meu apreço por todos os que de alguma forma estiveram envolvidos neste projeto.

Desejo expressar um agradecimento especial ao meu orientador, Professor João Cardoso de Lima, pela seriedade, dedicação e paciência com que compartilhou seu conhecimento e experiência em todas as etapas deste trabalho.

Ao grupo do LSCM, Professor Tarciso, Carlos, Mayka, Daniela, Thiane e Amanda pelo espírito de equipe.

Aos amigos Antonio e Kleber pelas fervorosas e construtivas discussões sobre os complexos temas tratados na dissertação.

A Ruth Hinrichs pelas micrografias e ao Enio Lima Júnior pelas medidas magnéticas.

À Juliana, minha gratidão por, mesmo nos momentos mais difíceis, ter me reconfortado com seu afeto, carinho e dedicação.

Finalmente, quero expressar meus agradecimentos a meus familiares mais próximos, que, sempre pude contar em todos os momentos da minha vida, principalmente a meu pai Clemente, que sempre foi um grande entusiasta do conhecimento.

"Uma longa viagem começa com um único passo."

Lao-Tsé

SUMÁRIO

<i>agradecimentos</i>	<i>iii</i>
<i>sumário</i>	<i>v</i>
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
<i>lista de figuras</i>	<i>ix</i>
<i>lista de tabelas</i>	<i>xiii</i>
MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA PARA O DESENVOLVIMENTO DESSA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO	xiv
ESQUEMA PARA APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	xv
CAPÍTULO I	1
I.1. Materiais Nanoestruturados	1
I. 2. Materiais Amorfos	2
CAPÍTULO II	3
II. 1. Sistema Ga-Se.	3
CAPÍTULO III	5
III. 1. Descrição teórica e experimental da técnica Mechanical Alloying usada para a produção das ligas investigadas nessa dissertação de Mestrado.	5
III. 1.1. Visão teórica dos processos físicos baseados em moagem mecânica.	5
III. 1.2. Visão experimental do processo Mechanical Alloying.	6
III. 2. Modelo termodinâmico para previsão de formação de ligas por Mechanical Alloying.	7
CAPÍTULO IV	9
IV. 1. Difração de raios x	9
IV. 1.1. Difratometria de raios x para materiais cristalinos	10
IV. 1.2. Fator de dispersão atômica	12
IV. 1.3. Fator de Estrutura de materiais	13
IV. 2. Método de Rietveld para refinamento estrutural a partir de padrões de difração de raios x de substâncias policristalinas.	15
IV. 2.1. Comentário sobre as principais grandezas presentes no Método de Rietveld	16
IV. 3. Método de função distribuição radial para análise estrutural de substâncias amorfas a partir de padrões de difração de raios x.	20
IV. 3.1. Correções usuais para um padrão de difração de materiais amorfos	20
IV. 3.2. Procedimento de Normalização	21
IV. 3.3. Fator de Estrutura de Fiber-Ziman	21
IV. 3.4. Função reduzida de correlação de pares atômicos.	22
IV. 3.5. Ordem Química de Curto Alcance	24
IV. 4. Método Monte Carlo Reverso para modelagem estrutural de substâncias amorfas.	24
IV. 4.1. Descrição das etapas computacionais do método RMC	25

<i>IV. 5. Método de empilhamento aleatório de esferas rígidas</i>	27
<i>IV. 6. Espectroscopia por dispersão de energia.</i>	28
<i>IV. 7. Espectroscopia de absorção fotoacústica usando uma configuração célula aberta.</i>	28
<i>IV. 7.1. Descrição da Configuração Célula Fotoacústica Aberta (OPC)</i>	29
<i>IV. 7.2. Mecanismos físicos geradores do sinal fotoacústico em sólidos</i>	31
<i>IV. 8.4. Variação de pressão na célula e o sinal fotoacústico</i>	32
<i>IV. 9. Espectroscopia de absorção ótica UV-VIS-IR.</i>	33
<i>IV. 11. Calorimetria diferencial de varredura.</i>	35
<i>IV. 11.1. Equipamento utilizado: configuração disco</i>	35
CAPÍTULO V	36
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA PREPARAÇÃO DA LIGA NANOESTRUTURADA $Ga_{40}Se_{60}$ E DAS LIGAS AMORFAS Co_xNb_{1-x} ($x = 0, 41$ e $0, 62$).	36
<i>V.1. Liga nanoestruturada $Ga_{40}Se_{60}$.</i>	36
<i>V.2. Ligas amorfas Co_xNb_{1-x} ($x = 0,41$ e $0,62$)</i>	38
CAPÍTULO VI	39
<i>VI. 1. Liga nanoestruturada $Ga_{40}Se_{60}$.</i>	39
<i>VI. 1.1. Resultados de difração de raios x para a liga $Ga_{40}Se_{60}$ como moída.</i>	39
<i>VI. 1.2. Medidas de absorbância óptica</i>	46
<i>VI. 1.3. Medida de absorção fotoacústica</i>	48
<i>VI. 2. Discussões referentes aos resultados alcançados para a liga nanoestruturada $Ga_{40}Se_{60}$ estudada nessa dissertação.</i>	50
CAPÍTULO VII	52
<i>VII. 1. Resultados</i>	52
<i>VII. 2. Discussões referentes aos resultados alcançados para a liga amorfa $Co_{41}Nb_{59}$.</i>	64
CAPÍTULO VIII	71
<i>VIII. 1. Resultados</i>	71
<i>VIII. 2. Discussões referentes aos resultados alcançados para a liga amorfa $Co_{62}Nb_{38}$.</i>	79
CAPÍTULO IX	85
EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA ATÔMICA LOCAL NAS LIGAS AMORFAS Co_xNb_{1-x} ($x = 0,25, 0,41$ e $0,62$)	85
CAPÍTULO X	90
CONCLUSÕES	90
<i>X. 1. Liga nanoestruturada $Ga_{40}Se_{60}$.</i>	90
<i>X. 2. Ligas amorfas Co_xNb_{1-x} ($x = 0,41$ e $0,62$).</i>	91
CAPÍTULO XI	92
REFERÊNCIAS	93

RESUMO

Uma liga nanoestruturada $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$, foi produzida pela técnica Mechanical Alloying a partir de uma mistura de pós elementares Ga e Se. Depois de 5 horas de moagem foi observado a fase $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ nanoestruturada já formada juntamente com uma fase amorfa minoritária. As propriedades estruturais, térmicas e ópticas da fase nanoestruturada $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foram investigadas por varias técnicas. A fase amorfa foi cristalizada para a possível fase $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ após tratamento térmico em 723 K. Um novo padrão de difração foi medido para amostra tratada e sua interpretação foi feita pelo refinamento por método Rietveld.

O processo de tratamento térmico promoveu melhora na determinação da difusividade térmica e também no valor do *gap* óptico. Os valores obtidos para a amostra tratada estão em acordo com aquelas reportadas na literatura.

As ligas amorfas $\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x}$ ($X = 0,41$ e $0,62$) foram produzidas por Mechanical Alloying. A obtenção desses materiais amorfos ratificou cálculos baseados no modelo termodinâmico desenvolvido no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais – LSCM da UFSC. Suas estruturas atômicas foram determinadas usando o método de Monte Carlo Reverso cujo dado de entrada para o método foi apenas um fator de estrutura total $S(K)$, derivado de dados de difração de raios x medidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS. Os resultados alcançados mostraram que as ligas possuem estruturas atômicas com características semelhantes aquelas previstas pelo modelo aditivo de empilhamento aleatório de esferas rígidas (AHS) para misturas de Co e Nb, de mesma composição das ligas. As estruturas atômicas das ligas amorfas foram também comparadas com as estruturas cristalinas dos compostos CoNb , Co_2Nb e Co_3Nb . Para a liga amorfa $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ observou-se que a estrutura amorfa possui alguma similaridade com a estrutura cristalina do composto CoNb .

Foi também investigada a densificação da estrutura amorfa nas ligas amorfas $\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x}$ ($X = 0,25$, $0,41$ e $0,62$) que foram produzidas por Mechanical alloying em função da concentração de cobalto. Foi observado que existe uma densificação máxima em torno da composição contendo 41 at. % Co. Para valores superiores, a densidade diminui mais rapidamente do que para as ligas com concentrações de cobalto inferiores a 41 at. % Co.

ABSTRACT

A nanostructured $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ alloy was produced by Mechanical Alloying technique starting from blended Ga and Se powders. After 5 h of milling, the $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ phase together with a minority amorphous phase was already observed. The structural, thermal and optics properties of $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ phase were investigated by several techniques. The crystallization of the amorphous phase in a possible nanostructured $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ alloy was reached by annealing the as-milled powder at 723 K. A new X-ray diffraction pattern was measured for annealed sample and its interpretation was made by refinement Rietveld method.

The thermal diffusivity parameter and the optic gap energy for annealed sample were measured and the obtained values were compared with previous values measured for as-milled sample. The obtained values for the annealed sample are in agreement with those reported in the literature.

The amorphous $\text{Co}_X\text{Nb}_{1-X}$ ($X = 0.41$ and 0.62) alloys were produced by Mechanical Alloying technique. Their productions by this technique were predicted through a Thermodynamic Approach developed by researchers from the LSCM. Their atomic structures were determined through Reverse Monte Carlo method using as input data their total structure factors $S(K)$, which were derived from synchrotron x-ray diffraction data measured at the Laboratório Nacional de Luz Sincrotron – LNLS.

The results have shown that the amorphous alloys have atomic structures with some characteristics to those predicted by the Additive Hard Spheres model (AHS) for *Co* and *Nb* mixtures containing the same nominal compositions of the amorphous alloys. In addition, the amorphous structures were also compared with the crystalline structures of *CoNb*, *Co₂Nb* and *Co₃Nb* compounds. It was observed that the *Co₄₁Nb₅₉* amorphous structure has some similarities with that found for *CoNb* compound.

We have also investigated the packing (densification) of amorphous structures present in the $\text{Co}_X\text{Nb}_{1-X}$ ($X = 0.25, 0.41$ and 0.62) alloys produced by Mechanical Alloying as a function of Co at. %. It was observed a maximum densification for a composition around of 41 at. % Co. For compositions containing *Co* concentration greater than this value, the density of the alloy seems to decrease rapidly, while for smaller concentration the reduction in the density seems to be more smoothly.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura II. 1: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ga-Se.</i>	4
<i>Figura II. 2: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Co-Nb.</i>	5
<i>Figura III. 1: Energia livre de Gibbs versus excesso de volume para a estabilização dos elementos A e B</i>	8
<i>Figura IV. 1.1.1: visão geométrica da lei de Bragg</i>	10
<i>Figura IV. 1.1.2: Ilustração de um padrão de difração de raios x para um cristal perfeito.</i>	11
<i>Figura IV. 1.1.3: Formato do padrão de difração de raios x para os cristais reais.</i>	11
<i>Figura IV. 1.3.1: Representação da difração (h k l), em termos de reflexão, onde a estrutura cristalina está representada de modo a evidenciar as duas famílias de planos refletoras.</i>	14
<i>Figura IV. 3.4.1: Ilustração do procedimento de cálculo da densidade atômica do material</i>	22
<i>Figura IV. 4.1: Configuração inicial para uma simulação pelo Método Monte Carlo Reverso</i>	26
<i>Figura IV. 8.1: Esquema da estação PAS, modelo OPC existente no LSCM.</i>	30
<i>Figura IV. 8.2: Esquema da secção reta da célula OPC.</i>	31
<i>Figura IV. 8.3: Ilustração dos mecanismos fotoacústicos. a) difusão térmica b) expansão térmica c) flexão termoelástica.</i>	32
<i>Figura V.1: Moinho SPEX/MIXER, modelo 8000.</i>	37
<i>Figura VI. 1.: Padrão de difração de raios x para liga Ga₄₀Se₆₀ obtida após 5 horas de moagem: experimental (linha ruidosa) e simulado (linha lisa) $\lambda=0,15418$ nm.</i>	40
<i>Figura VI. 2: Padrão de difração de raios x para liga Ga₄₀Se₆₀ obtida após 10 horas de moagem: experimental (linha ruidosa) e simulado (linha lisa) $\lambda=0,130509$ nm.</i>	41
<i>Figura VI. 3.: Espectro DSC para liga Ga₄₀Se₆₀ após 10 horas de moagem, medido a taxa de aquecimento constante de 10 K/min, sob fluxo de N₂.</i>	42
<i>Figura VI. 4.: Padrão de difração de raios x para liga Ga₄₀Se₆₀ obtida após 10 horas de moagem e tratada termicamente a 713 K: experimental (linha ruidosa) e simulado (linha lisa) $\lambda=0,15418$ nm.</i>	44

<i>Figura VI. 5.: Espectros DSC para liga Ga_2Se_3, com diferentes taxas de aquecimento constantes. Taxas de aquecimento e temperaturas de cristalização da fase amorfa estão indicadas na figura.</i>	45
<i>Figura VI. 6.: Linearização da equação de Kissinger para o cálculo da energia de ativação.</i>	46
<i>Figura VI. 7.: Curva de absorbância óptica para a amostra de $Ga_{40}Se_{60}$: como moída (10h) e tratada termicamente (tt).</i>	47
<i>Figura VI. 8.: Cálculo da energia correspondente a região proibida (gap óptico) para as amostras como moída (10h) e tratada termicamente (tt).</i>	47
<i>Figura VI. 9.: Espectros fotoacústicos como coletado para a amostra moída por 10 horas e após tratamento térmico.</i>	48
<i>Figura VI. 10.: Obtenção do parâmetro difusividade térmica considerando o regime termicamente espesso do sinal fotoacústico.</i>	49
<i>Figura VII. 1.: Padrão de espalhamento difuso de raios x medido para a liga $Co_{41}Nb_{59}$, após 37 horas de moagem.</i>	53
<i>Figura VII. 2.: Micrografia por difração de elétrons</i>	54
<i>Figura VII. 3.: Intensidade normalizada por átomo médio, $I_a(K)$, para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$.</i>	54
<i>Figura VII. 4.: Fator de estrutura atômica total para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$.</i>	55
<i>Figura VII. 5: Valores dos pesos de ponderação $W_{ij}(K)$ para os fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$ para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$.</i>	56
<i>Figura VII. 6.: Função distribuição radial reduzida $\gamma(R)$ para liga $a-Co_{41}Nb_{59}$.</i>	57
<i>Figura VII. 7.: Função distribuição radial total para liga $a-Co_{41}Nb_{59}$.</i>	57
<i>Figura VII. 8.: Fator de estrutura total para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$ obtido para a densidade igual a $\rho = 9,27 \text{ g/cm}^3$: experimental (linha ruidosa) e simulado pelo método Monte Carlo reverso (linha cheia e grossa).</i>	58
<i>Figura VII. 9.: Função distribuição radial reduzida total $\gamma(R)$ total para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$: experimental (cruzes) e simulada pelo método RMC (linha cheia).</i>	59
<i>Figura VII. 10.: Fatores de estruturas parciais gerados pelo método RMC.</i>	59
<i>Figura VII. 11.: Funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{ij}(R)$ obtidas pelo método RMC para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$.</i>	60
<i>Figura VII. 12-a: função distribuição de pares $G_{Co-Co}(R)$.</i>	61
<i>Figura VII. 12-b: função distribuição de pares $G_{Co-Nb}(R)$.</i>	61

<i>Figura VII. 12-c: função distribuição de pares $G_{Nb-Nb}(R)$.</i>	62
<i>Figura VII. 13.: Funções parciais distribuição radial RDF(R) obtidas da simulação pelo método RMC para a liga a-Co₄₁Nb₅₉.</i>	62
<i>Figura VII. 14. Distribuição de ângulos obtidos da simulação RMC.</i>	63
<i>Figura VII. 15.: Curva de magnetização residual para a liga a-Co₄₁Nb₅₉ medida a temperatura T = 10 K.</i>	64
<i>Figura VII. 16.: Fator de estrutura total da liga Co₄₁Nb₅₉ experimental, o fator de estrutura simulado por RMC e o fator de estrutura total gerado pelo modelo AHS ($f_p=0,8$).</i>	66
<i>Figura VII. 17.: Função RDF(R) experimental, RDF(R) obtida do método RMC e RDF(R) obtida do modelo AHS.</i>	66
<i>Figura VII. 18.: Fatores de estrutura parciais da liga Co₄₁Nb₅₉ obtidos pelo método RMC (linha fina) e do modelo AHS (linha grossa).</i>	67
<i>Figura VII. 19.: Funções parciais $\gamma_{ij}(R)$ da liga Co₄₁Nb₅₉ obtidas pelo método RMC (linha fina) e as $\gamma_{ij}(R)$ do modelo AHS (linha grossa).</i>	67
<i>Figura VII. 20.: Funções parciais RDF(R) da liga Co₄₁Nb₅₉ obtida pelo método RMC (linha fina) e as RDF's do modelo AHS (linha grossa).</i>	68
<i>Figura VII. 21.: Funções distribuição radial parcial Co-Co para a liga amorfa Co₄₁Nb₅₉ (linha grossa) e para os cristais Co₃Nb (-o-), Co₂Nb (-Δ-) e CoNb (-+-).</i>	69
<i>Figura VII. 22.: Funções distribuição radial parcial Nb-Nb para a liga amorfa Co₄₁Nb₅₉ (linha grossa) e para os cristais Co₃Nb (-o-), Co₂Nb (-Δ-) e CoNb (-+-).</i>	70
<i>Figura VII. 23: Funções distribuição radial parcial, par cruzado Co-Nb para a liga amorfa Co₄₁Nb₅₉ (linha grossa) e para os cristais Co₃Nb (-o-), Co₂Nb (-Δ-) e CoNb (-+-).</i>	70
<i>Figura VIII. 1.: Padrão de espalhamento difuso de raios x medido para a liga Co₆₂Nb₃₈, após 37 horas de moagem.</i>	72
<i>Figura VIII. 2.: Fator de estrutura atômica total a liga a-Co₆₂Nb₃₈ após eliminação do espalhamento difuso do ar.</i>	72
<i>Figura VIII. 3.: Valor dos pesos $W_{ij}(K)$ para o fator de estrutura atômica total S(K) da liga a-Co₆₂Nb₃₈.</i>	73
<i>Figura VIII. 4.: Função distribuição radial reduzida $\gamma(R)$ para liga a-Co₆₂Nb₃₈.</i>	73
<i>Figura VIII. 5.: Fator de estrutura total para a liga a-Co₆₂Nb₃₈ experimental (linha ruidosa) e simulado pelo método RMC (linha cheia e grossa).</i>	74

<i>Figura VIII. 6.: Função distribuição radial reduzida total $\gamma(R)$ total para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ (linha cheia) e simulada pelo método RMC (cruzes).</i>	75
<i>Figura VIII. 7.: Fatores de estruturas parciais gerados pelo método RMC.</i>	75
<i>Figura VIII. 8.: Funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{ij}(R)$ obtidas pelo método RMC para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.</i>	76
<i>Figura VIII. 9.: função distribuição de pares $G_{\text{Co-Co}}(R)$, $G_{\text{Co-Nb}}(R)$ e $G_{\text{Nb-Nb}}(R)$ para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.</i>	77
<i>Figura VIII. 10.: Funções parciais distribuição radial RDF(R) obtidas da simulação pelo método RMC para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.</i>	78
<i>Figura VIII. 11. Distribuição de ângulos obtidos da simulação RMC.</i>	79
<i>Figura VIII. 12.: Fator de estrutura total da liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ experimental (linha ruidosa) e o fator de estrutura total gerado pelo modelo AHS ($f_p=0,65$).</i>	80
<i>Figura VIII. 13.: Função RDF(R) experimental (linha fina) e RDF(R) obtida do modelo AHS (linha grossa).</i>	81
<i>Figura VIII. 14.: Fatores de estrutura parciais da liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ obtidos pelo método RMC (linha fina) e do modelo AHS (linha grossa).</i>	81
<i>Figura VIII. 15.: Funções parciais $\gamma_{ij}(R)$ da liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ obtidas pelo método RMC (linha fina) e as $\gamma_{ij}(R)$ do modelo AHS (linha grossa).</i>	82
<i>Figura VIII. 16.: Funções parciais RDF(R) da liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ obtida pelo método RMC (linha fina) e as RDF's do modelo AHS (linha grossa).</i>	82
<i>Figura VIII. 17.: Funções distribuição radial parcial Co-Co para a liga amorfa $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ (linha grossa) e para os cristais Co_3Nb (-o-), Co_2Nb (-Δ-) e CoNb (-+-)..</i>	83
<i>Figura VIII. 18.: Funções distribuição radial parcial Nb-Nb para a liga amorfa $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ (linha grossa) e para os cristais Co_3Nb (-o-), Co_2Nb (-Δ-) e CoNb (-+-)..</i>	84
<i>Figura VIII. 19.: Funções distribuição radial parcial, par cruzado Co-Nb para a liga amorfa $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ (linha grossa) e para os cristais Co_3Nb (-o-), Co_2Nb (-Δ-) e CoNb (-+-)..</i>	84
<i>Figura IX. 1.: mostram as funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{\text{Co-Co}}(R)$, obtidas pelo método RMC para as ligas amorfas $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$, $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.</i>	85
<i>Figura IX. 2.: mostram as funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{\text{Co-Nb}}(R)$, obtidas pelo método RMC para as ligas amorfas $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$, $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.</i>	86
<i>Figura IX. 3.: mostram as funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{\text{Nb-Nb}}(R)$, obtidas pelo método RMC para as ligas amorfas $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$, $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.</i>	86

Figura IX. 4.: distâncias entre primeiros vizinhos versus a concentração de Co nas três ligas. _____ 87

Figura IX. 5.: Densidade versus a concentração de Co nas três ligas. _____ 88

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela I: valores da energia de ativação (E_a) e o volume de excesso ($\Delta V^{TS} = \Delta V / V_0$) para diferentes soluções ideais de Co e Nb a 300 e 323K.</i>	<i>9</i>
<i>Tabela VI. 1.: Parâmetros estruturais obtidos para a fase monoclinica $Ga_{40}Se_{60}$ em diferentes estágios de processamento e os valores do banco de dados JCPDS.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela VII. 1.: Número de coordenação e distância interatômica para os primeiros vizinhos na liga amorfa a-$Co_{41}Nb_{59}$.</i>	<i>63</i>
<i>Tabela VII. 2.: Números de coordenação e distâncias interatômicas para os primeiros vizinhos obtidos para a liga amorfa a-$Co_{41}Nb_{59}$ e para o modelo AHS.</i>	<i>68</i>
<i>Tabela VIII. 1.: Número de coordenação e distância interatômica para os primeiros vizinhos na liga amorfa a-$Co_{62}Nb_{38}$.</i>	<i>78</i>
<i>Tabela VIII. 2.: Números de coordenação e distâncias interatômicas para os primeiros vizinhos obtidos para a liga amorfa a-$Co_{62}Nb_{38}$ e para o modelo AHS.</i>	<i>83</i>
<i>Tabela IX. 1: Números de coordenação e distâncias interatômicas para os primeiros vizinhos obtidos para as ligas amorfas a-Co_xNb_{1-x}, para misturas estudadas pelo modelo AHS e para alguns cristais.</i>	<i>87</i>

MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA PARA O DESENVOLVIMENTO DESSA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Os materiais nanoestruturados vem sendo 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. Por exemplo, aumento de resistência e/ou dureza, melhor ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico e, propriedades magnéticas superiores. A manipulação estrutural dessa nova classe de materiais apresenta-se como uma alternativa para gerar novos sólidos com estruturas e propriedades desejadas para aplicações específicas.

Dentro dessa perspectiva, o *Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais - LSCM* do Departamento de Física da UFSC, vem se dedicando ao desenvolvimento e caracterização de materiais nanoestruturados e amorfos, desde a sua criação em 1992. O *LSCM* possui uma infra-estrutura muito importante, a qual já permitiu o desenvolvimento de oito (8) dissertações de mestrado e duas (2) teses de doutoramento serem realizadas e aprovadas. Em decorrência das pesquisas realizadas no *LSCM*, dezenas de artigos científicos foram publicados em revistas especializadas.

Além da vocação para a pesquisa básica, o *LSCM* tem como objetivo a formação de recursos humanos nesse novo campo do conhecimento humano. Dentro desse contexto, iniciamos em 2004 o desenvolvimento dessa dissertação de mestrado dando ênfase à produção da liga semicondutora nanoestruturada $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ e das ligas intermetálicas amorfas $\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x}$ ($x = 0,41$ e $0,62$) por síntese mecânica. Visando também iniciar-me no uso de técnicas de caracterização de materiais cristalino e amorfo, as ligas produzidas foram analisadas com o uso das técnicas Análise por Fluorescência de Raios x (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*), Difração de Raios x (DRX - *x-ray diffraction*), Método de Rietveld para Refinamento de Estruturas Cristalográficas (MRREC), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*), Absorção Ótica UV-VIS-IR, Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS- *Photo acoustic spectroscopy*), Espectroscopia Raman (RS - *Raman Spectroscopy*), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM- *Transmission Electron Microscopy*), Função Distribuição Radial (RDF - *Radial Distribution Function*),

Método de Monte Carlo Reverso (RMC – *Reverse Monte Carlo*) e Modelo Aditivo de Empilhamento Aleatório de Esferas Rígidas (AHS – *Additive Hard Spheres*).

A escolha das ligas acima se deve ao fato da grande importância das ligas semicondutoras em dispositivos ópticos - eletrônicos e do Brasil possuir uma importante reserva mundial de Níóbio.

ESQUEMA PARA APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Com o objetivo de melhor apresentar os assuntos abordados nessa dissertação de Mestrado, a mesma foi dividida em 11 capítulos que estão mencionados abaixo:

Capítulo I

- Potencialidade tecnológica dos materiais nanoestruturados e amorfos.

Capítulo II

- Revisão bibliográfica.

Capítulo III

- Descrição teórica e experimental da técnica Mechanical Alloying usada para a produção das ligas investigadas nessa dissertação de Mestrado.

- Modelo termodinâmico para previsão de formação de ligas por Mechanical Alloying.

Capítulo IV

Resumo dos fundamentos teóricos das várias técnicas usadas para a caracterização das ligas investigadas.

- Difração de raios x.
- Método de Rietveld para refinamento estrutural a partir de padrões de difração de raios x de substâncias policristalinas.
- Método de função distribuição radial para análise estrutural de substâncias amorfas a partir de padrões de difração de raios x (espalhamento difuso).
- Método Monte Carlo Reverso para modelagem estrutural de substâncias amorfas.
- Método de empilhamento aleatório de esferas rígidas para modelagem estrutural de substâncias amorfas.
- Fluorescência de raios x ou espectroscopia de dispersão de energia.
- Microscopia eletrônica de transmissão.
- Espectroscopia de absorção fotoacústica com célula aberta.
- Espectroscopia de absorção ótica UV-VIS-IR.

- Calorimetria diferencial de varredura.

Capítulo V

- Preparação e produção da liga nanoestruturada $Ga_{40}Se_{60}$ mais componente amorfa e das ligas amorfas Co_xNb_{1-x} ($x = 0,41$ e $0,62$) por Mechanical Alloying.

Capítulo VI

- Apresentação dos resultados obtidos para a liga nanoestruturada $Ga_{40}Se_{60}$.

Capítulo VII

- Apresentação dos resultados obtidos para a liga amorfa $Co_{41}Nb_{59}$

Capítulo VIII

- Apresentação dos resultados obtidos para a liga amorfa $Co_{62}Nb_{38}$

Capítulo IX

-Evolução da estrutura atômica local nas ligas amorfas Co_xNb_{1-x} ($X = 0,25, 0,41$ e $0,62$)

Capítulo X

- Conclusões.

Capítulo XI

- Sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO I

POTENCIALIDADE TECNOLÓGICA DOS MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E AMORFOS

1.1. Materiais Nanoestruturados

O estudo de métodos alternativos de produção e caracterização de materiais nanoestruturados 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.

Os materiais nanoestruturados preferidos para aplicações industriais são aqueles que 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 a temperatura ambiente. Na atualidade, os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de grão na ordem de nanômetros, tipicamente menores que 100 nm [1], e constituídos principalmente de cristalitos. Também chamados de materiais nanofásicos, podem ser preparados por diversos processos, tais como, solidificação rápida, deposição de plasma, moagem mecânica, deposição por feixe molecular epitaxial e muitas outras maneiras. Por causa destas dimensões tão pequenas, os materiais nanofásicos são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grão ou interfaces, as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades físicas e químicas quando comparados aos materiais cristalinos convencionais. Estas variações nas propriedades físicas dos materiais, também podem resultar do tamanho reduzido e forma dos cristalitos, baixa densidade e/ou número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais. Esta componente interfacial, ou contornos de grão pode corresponder em até 50% do volume do material. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação, variação do tempo, temperatura e pressão. A componente interfacial tem arranjo com ordenamento de curto alcance, não implicando, portanto,

que os átomos de contorno sejam desordenados. Supõe-se que muitos arranjos atômicos possuem uma estrutura em duas dimensões com periodicidade e espaçamento interatômicos que diferem de contorno para contorno [2]. Esses defeitos provocam deslocamentos atômicos, causando alterações significativas na densidade atômica e na coordenação atômica nas regiões circundando esses defeitos. Para regiões contendo contornos de grãos, é observada uma redução de 15 a 30% na densidade, o que significa quase uma ordem de grandeza menor do que a diferença entre as densidades observadas para os estados cristalino e vítreo para a maioria dos materiais. Existem ainda, evidências teóricas e experimentais [3] 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. O que pode-se 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.

A idéia básica dos materiais nanoestruturados é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de tal modo que o número de átomos ou moléculas situados nos centros de defeitos seja similar ao número de átomos na rede cristalina. Uma estrutura similar não pode ser gerada em sólidos desordenados termicamente, tais como os vidros. A manipulação da componente interfacial, por exemplo, através de tratamento térmico, apresenta-se como uma alternativa para gerar novos sólidos com estruturas e propriedades desejadas para aplicações específicas.

Enfim, os materiais nanoestruturados propiciam além de pesquisa básica, pesquisas no âmbito tecnológico, uma vez que podem exibir mudanças significativas nas propriedades de resistência e/ou dureza, ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade, difusividade, calor específico, e propriedades magnéticas.

I. 2. Materiais Amorfos

Os materiais amorfos pertencem à classe de materiais cuja estrutura atômica é caracterizada por seu ordenamento químico de curto alcance (*CRSO- Chemical Range Short Order*). Costuma-se dizer que estes materiais são completamente randômicos, o que não é necessariamente verdade, pois é comum apresentar arranjos atômicos

predominantes, com distâncias e números de coordenação bem definidos, assim como distribuições angulares mais prováveis. É mais rigorosa, portanto, a afirmação que os sólidos amorfos são como líquidos congelados, apresentando um desordenamento atômico estático.

Quanto às aplicações tecnológicas, podemos dizer que os materiais amorfos podem apresentar propriedades muito distintas dos cristalinos, fazendo deles mais ou menos interessantes. A dificuldade de caracterização estrutural desses materiais prejudica a compreensão de suas propriedades físicas, principalmente as que podem ser vinculadas com os ambientes químico-estruturais dos átomos que formam estes sólidos.

CAPÍTULO II

Revisão bibliográfica

II. 1. Sistema Ga-Se.

Estudos de sistemas $M_2^{III}X_3^{VI}$ onde $M = Ga, In, Tl$ e $X = S, Se$ e Te têm sido de grande relevância por se apresentarem como bons materiais fotovoltaicos com grande aplicabilidade em dispositivos eletrotérmicos como eletrodos de solução sólida [4].

Ligas do sistema Ga-Se são usadas em detectores infravermelho, dispositivo do tipo MOSFET, células solares, memória ótica solar e em dispositivos do tipo eletrotérmico [4-7]. Sistemas Ga-Se podem ser produzidas por fusão, deposição a partir da fase gasosa (CVD), feixe molecular epitaxial (MBE), etc. Embora todos esses processos permitam produzir ligas de excelente qualidade, no caso particular do sistema Ga-Se ocorre uma dificuldade experimental no que diz respeito à estequiometria das ligas produzidas. Essa dificuldade está associada a grande diferença existente nos pontos de fusão do gálio ($T_m = 30\text{ °C}$) e do selênio ($T_m = 217\text{ °C}$).

Recentemente, liga equiatômica GaSe, na fase amorfa, foi produzida por mechanical alloying [8]. Esse resultado mostra que a dificuldade devido aos pontos de fusão desses elementos pode ser parcialmente vencida, uma vez que a moagem foi realizada em temperatura próxima à temperatura ambiente.

A figura II. 1. mostra o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ga-Se [9]. Deste diagrama podemos observar somente a formação dos compostos cristalinos GaSe e Ga_2Se_3 . De acordo com o Banco de Dados Cristalográficos JCPDS [10] o composto GaSe pode ser obtido nas estruturas romboédrica e hexagonal, enquanto que o

composto Ga_2Se_3 pode ser sintetizado nas estruturas monoclinica, tetragonal, ortorrômbica e cúbica.

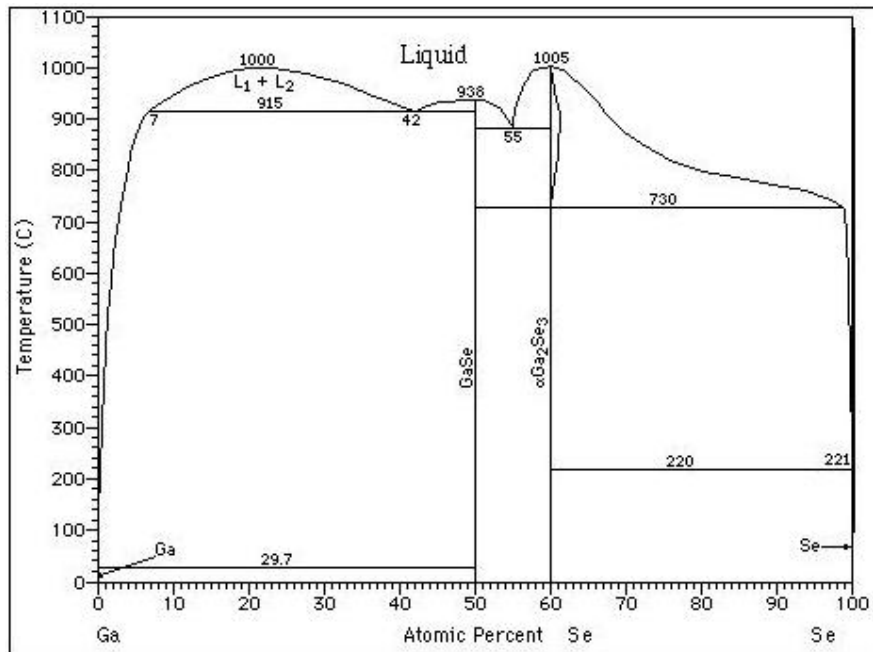


Figura II. 1: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Ga-Se.

Então, como continuidade do estudo realizado na referência [8] desse sistema, nós tentamos produzir a fase Ga_2Se_3 por essa mesma técnica. Uma pesquisa cuidadosa na literatura mostrou que essa liga nunca foi preparada por essa técnica. Assim, os resultados que eventualmente venham a ser obtidos para esse sistema será uma contribuição original dessa dissertação.

II. 2. Sistema Co-Nb.

O estudo do sistema Co-Nb é de grande interesse devido às excelentes propriedades magnéticas que as ligas desse sistema apresentam, [11] além de características ant - corrosivas. A figura II. 2. mostra o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Co-Nb. Deste diagrama podemos observar somente a formação dos compostos cristalinos Nb_6Co_7 , NbCo_2 e NbCo_3 . De acordo com o Banco de Dados Cristalográficos JCPDS [10], o composto Nb_6Co_7 é obtido somente na estrutura romboédrica; o composto NbCo_2 na estrutura cúbica e o composto NbCo_3 na estrutura hexagonal. Esse Banco de Dados Cristalográficos ainda apresenta várias outras ligas, com composições diferentes das acima, que não aparecem no diagrama de fases mostrado na figura II. 2.

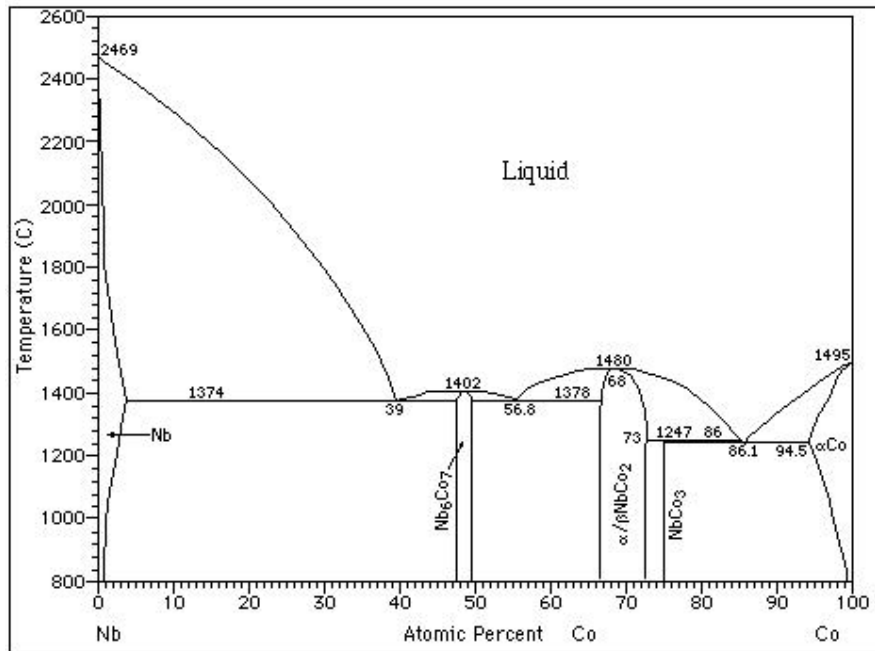


Figura II. 2: Diagrama de fases em equilíbrio do sistema Co-Nb.

Pesquisadores do *LSCM* produziram a fase $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$, com estrutura amorfa, por Mechanical Alloying [11]. Então, como continuidade do estudo desse sistema, nós tentamos produzir também as fases $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ por essa mesma técnica. Como feito anteriormente, uma pesquisa cuidadosa na literatura mostrou que essas ligas nunca foram preparadas por essa técnica. Assim, os resultados que eventualmente venham a ser obtido para esse sistema será também uma contribuição original dessa dissertação.

CAPÍTULO III

III. 1. Descrição teórica e experimental da técnica Mechanical Alloying usada para a produção das ligas investigadas nessa dissertação de Mestrado.

III. 1.1. Visão teórica dos processos físicos baseados em moagem mecânica.

Do ponto de vista termodinâmico, um cristal perfeito (um sólido livre de defeitos estruturais fora do equilíbrio) é o sólido que apresenta a menor energia livre de Gibbs e suas propriedades físicas são bem determinadas. Porém, na natureza é difícil encontrar cristais livre de defeitos. Estes somente são sintetizados em laboratórios sob condições extremamente controladas. É conhecido que as propriedades físicas de cristais

possuindo defeitos apresentam desvios em relação às medidas para os cristais perfeitos. Esses desvios são maiores quanto maior for a concentração de defeitos. Uma variação também é verificada na energia livre de Gibbs, pois sabemos que centros de defeitos armazenam energia em sólidos.

A técnica Mechanical Alloying e suas variantes partem da moagem mecânica de um mono pó ou de uma mistura de dois ou mais pós ou de um composto. Assim, ocorre a geração de centros de defeitos e, portanto, ocorre um armazenamento de energia nos centros de defeitos gerados. Esse fato tem como consequência uma variação positiva (aumento) na energia livre de Gibbs da(s) substância(s) que esta(ão) sob moagem. Desta forma o processo Mechanical Alloying é classificado como do tipo “up Hill”. É bem conhecido que a Natureza procura estados físicos com a menor variação da energia livre de Gibbs. Assim, as substâncias sob moagem mecânica podem ser transformadas em novas substâncias ou mudarem de fases cristalográficas visando alcançar esses estados de menor energia. É claro que essas mudanças envolvem determinados mecanismos físicos, como por exemplo, difusão atômica através de contornos de grãos. Os mecanismos físicos envolvidos no processo Mechanical Alloying ainda não são completamente entendidos.

III. 1.2. Visão experimental do processo Mechanical Alloying.

A formação de ligas através do uso da técnica Mechanical Alloying consiste em submeter à moagem mecânica uma mistura formada por dois ou mais elementos químicos, todos na forma policristalina. Essa mistura é encerrada em um recipiente (no caso dos estudos dessa dissertação foi um cilindro de aço inoxidável) junto com esferas (também de aço inoxidável), sob uma atmosfera específica (Argônio). O conjunto foi montado em um moinho de bolas de alta energia (no caso dessa dissertação foi do tipo SPEX-8000).

Durante a moagem, as forças de impacto causam cisalhamento nas partículas dos pós, resultando na redução do tamanho das partículas, geração de centros de defeitos e variação positiva na energia livre de Gibbs desses elementos. No caso dessa dissertação foi usado um sistema de ventilação para manter a temperatura do cilindro de aço inoxidável próximo à temperatura ambiente. Assim, acreditamos que as variações na energia livre de Gibbs sejam consequências das reduções do tamanho de partículas e da introdução de centros de defeitos nas partículas. Do ponto de vista estrutural, agora cada pó constituindo a mistura é metaestável e pode ser visto como sendo formado por duas

componentes: uma cristalina que é sua estrutura cristalográfica original e outra formada pelos centros de defeitos, a qual é chamada de componente interfacial.

É observado que aumentando o tempo de moagem as partículas alcançam um tamanho fixo, porém o armazenamento de energia continua até alcançar uma saturação, ou seja, ocorre a estabilização dos dois fenômenos [13]. Quando esse estágio é alcançado, análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM- *scanning electron microscopy*) mostra a formação de um pó compósito, enquanto que análise por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de raios x mostra que essas partículas são formadas por cristalitos, de dimensões nanométrica, separados por regiões interfaciais. As componentes cristalinas e interfaciais desse pó compósito são formadas pelas misturas das componentes cristalinas e interfaciais dos pós que compõe a mistura. Aumentando ainda mais o tempo de moagem ocorre uma reação de estado sólido, resultando em uma nova substância (liga). Para ligas com calor de mistura negativo, a formação dessa nova substância tem sido explicada através do mecanismo de reação interdifusiva dos componentes da mistura durante o processo de moagem [14]. Baseando na observação experimental das características do pó compósito, de Lima e colaboradores [15] desenvolveram um modelo termodinâmico assumindo que a nucleação e crescimento de novas fases ocorrem na componente interfacial do pó compósito.

III. 2. Modelo termodinâmico para previsão de formação de ligas por Mechanical Alloying.

Durante o processo Mechanical Alloying um pó compósito é formado. De Lima e colaboradores [15] assumiram que as componentes cristalina e interfacial do pó compósito são formadas pelas misturas das componentes cristalinas e interfaciais dos pós que compõe a mistura e que a nucleação e crescimento de novas fases ocorrem na componente interfacial do pó compósito devido a grande quantidade de energia armazenada nos centros de defeitos e a grande quantidade de caminhos disponíveis para ocorrer migrações atômicas. Dessa forma seria possível ocorrer processos de difusão atômica em temperatura média não superior a 373 K. Maiores detalhes sobre as componentes interfaciais presentes no pó compósito estão descritos na Ref. [15].

Do ponto de vista termodinâmico, a componente interfacial do pó compósito pode ser tratada como uma solução ideal. Assim, a energia livre de Gibbs e as equações de volume em equilíbrio foram usadas juntamente com os resultados obtidos para o

excesso de energia livre de Gibbs para os metais, na forma nanométrica, para estimar o valor teórico da energia de ativação associada ao processo de migração atômica, difusividade atômica através dos contornos de grãos, nucleação de novas fases e crescimento de grãos.

Para uma solução ideal $A-B$ essas equações são escritas como,

$$\Delta G^{IS} = x_A \Delta G_A + x_B \Delta G_B - RT[x_A \ln(1/x_A) + x_B \ln(1/x_B)],$$

$$(\Delta V/V_0)^{IS} = x_A (\Delta V/V_0)_A + x_B (\Delta V/V_0)_B,$$

onde x_i é a fração molar, $(\Delta V/V_0)_i$ e ΔG_i são os excessos de volume e energia livre de Gibbs para a estabilização dos elementos A e B na forma nanométrica, calculados de acordo com o trabalho de Fecht [16]. $(\Delta V/V_0)_i = 0$ corresponde ao estado cristalino. A energia de ativação é a diferença entre os valores do ponto máximo (B) e mínimo (A) mostrados na figura abaixo.

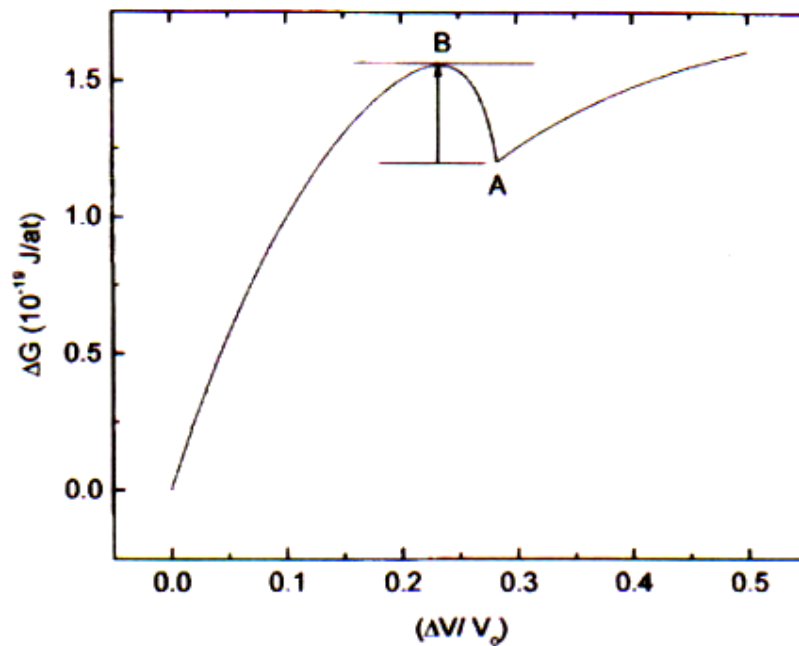


Figura III. 1: Energia livre de Gibbs versus excesso de volume para a estabilização dos elementos A e B

Observou-se que para valores da energia da ativação em torno de 0,03 eV o estado do produto final resultante da moagem mostra uma estrutura amorfa, enquanto que para valores em torno de 0,06 eV o estado do produto final apresenta uma estrutura nanocristalina.

Esse modelo termodinâmico foi aplicado para estimar os valores teóricos da energia da ativação e o volume do excesso para diferentes soluções ideais de Co e Nb nas temperaturas médias de 300 e 323 K. Os valores obtidos estão listados na Tabela I. Para os elementos Ga e Se não existem dados disponíveis na literatura sobre esses elementos na forma nanométrica. Da Tabela I podemos observar que para todas as soluções ideais de Co_xNb_{1-x} ($20\% \leq x \leq 70\%$), os valores da energia da ativação sugerem a possibilidade de obter uma fase amorfa. A fim de confirmar essa previsão duas misturas de Co e Nb, com composições nominais $Co_{41}Nb_{59}$ e $Co_{62}Nb_{38}$, foram preparadas e submetidas ao processo de M.A. Após 37 horas de moagem a formação de uma fase amorfa foi observada em ambas as misturas.

Co (at %)	ΔV^{IS}	300K		323K	
		E_a (J/at) 10^{-20}	E_a (eV)	E_a (J/at) 10^{-20}	E_a (eV)
10	0.443	0.1912	0.012	0.2890	0.018
20	0.443	0.1087	0.007	0.1810	0.011
30	0.443	0.0438	0.003	0.0918	0.006
40	0.410	0.0131	0.001	0.0403	0.003
50	0.410	0.0814	0.005	0.1403	0.009
60	0.410	0.1993	0.012	0.2900	0.018
70	0.410	0.3593	0.022	0.4821	0.030
80	0.410	0.5571	0.035	0.7123	0.044
90	0.410	0.7899	0.049	0.9772	0.061

Tabela I: valores da energia de ativação (E_a) e o volume de excesso ($\Delta V^{IS} = \Delta V / V_0$) para diferentes soluções ideais de Co e Nb a 300 e 323K.

CAPÍTULO IV

RESUMO DOS FUNDAMENTOS TEÓRICOS DAS VÁRIAS TÉCNICAS USADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS INVESTIGADAS.

IV. 1. Difração de raios x

A principal função no estudo de materiais por difração de raios x, tanto para os materiais cristalinos como para os materiais amorfos, é a obtenção do fator de estrutura. O fator de estrutura é a função que relaciona características estruturais e químicas do material. O fator de estrutura resulta da interferência de ondas difratadas pelas distribuições eletrônicas dos átomos presentes em um material. Do ponto de vista analítico, as abordagens matemáticas para sua dedução e análise são bastante distintas,

uma vez que os cristais apresentam estruturas periodicamente ordenada e os vidros ou amorfos possuem estruturas predominantemente desordenadas.

IV. 1.1. Difratometria de raios x para materiais cristalinos

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 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. Para explicar a ocorrência desses máximos e mínimos escolheu-se a lei de Bragg, a qual pode ser deduzida da seguinte maneira: consideremos uma dada família de planos $[h k l]$ de um material, espaçados por uma distância denotada por d_{hkl} . Sobre estes planos incide um feixe de raios x fazendo um ângulo θ com a superfície da amostra, como ilustrado na figura IV. 1.1.1. Parte do feixe incidente reflete-se no primeiro daqueles planos, enquanto o restante penetra na estrutura e é refletido nos sucessivos planos.

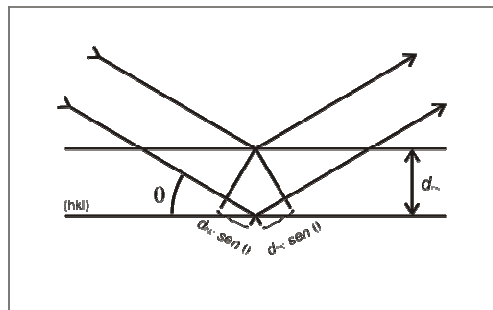


Figura IV. 1.1.1: visão geométrica da lei de Bragg

Da figura, vemos que os caminhos óticos percorridos pelos raios x incidentes são diferentes. A diferença de caminho percorrido até chegar ao detector é $\delta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$. Essa diferença de percurso gera uma diferença de fase $\Delta\phi$ entre as ondas refletidas, a qual é dada por,

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda}, \quad (1)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios x incidente. Para um cristal perfeito e infinito, haverá interferência construtiva somente quando $\Delta\phi = 2\pi, 4\pi, 6\pi, \dots$, i.e., quando $\delta = n\lambda$, sendo n um número inteiro. Caso contrário, se $\delta \neq n\lambda$, a interferência é destrutiva

e a intensidade do feixe difratado é nula. Assim, a condição para ocorrer interferência construtiva, também conhecida como Lei de Bragg é:

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

Isto significa que o padrão de difração de raios x mostrará picos somente para valores de θ iguais a.

$$\theta = \arcsen\left(\frac{n\lambda}{2d_{hkl}}\right) \quad (3)$$

Como exemplo, mostramos na figura IV. 1.1.2 o esquema de um padrão de difração de raios x para um cristal perfeito.

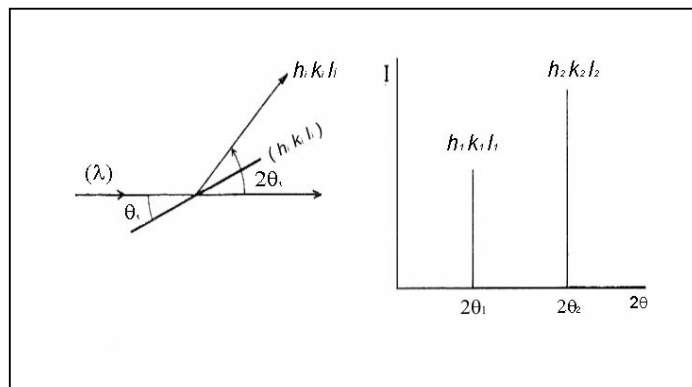


Figura IV. 1.1.2: Ilustração de um padrão de difração de raios x para um cristal perfeito.

A figura IV. 1.1.3 mostra um padrão de difração de raios x para cristais reais. Desta figura é observado que os picos possuem a forma de uma função Gaussiana e não de uma função delta como previsto pela equação (3). Assim, para valores ligeiramente diferentes dos ângulos de Bragg θ_B ocorre também difração.

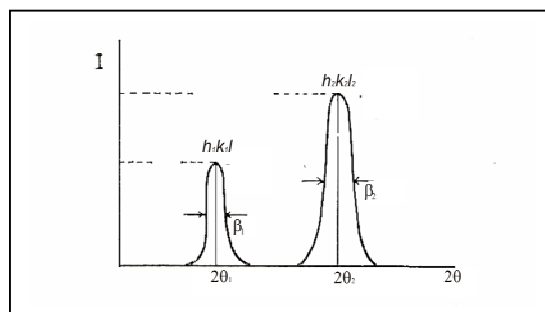


Figura IV. 1.1.3: Formato do padrão de difração de raios x para os cristais reais.

A intensidade integrada e que se determina experimentalmente é definida como a intensidade total de cada difração correspondendo às áreas delimitadas pelas respectivas curvas e é maior que a prevista pela lei de Bragg. Tal discrepância entre o espectro real e o previsto pela lei de Bragg reside no fato do cristal não ser perfeito e nem infinito, além dos feixes de raios x não serem totalmente monocromáticos e a radiação incidente não corresponder a feixes perfeitamente paralelos. Para o alargamento dos picos de Bragg, contribuem também outros fatores, de caráter geométrico, como por exemplo, o fator de Lorentz e o fator de polarização que podem ser retirados teoricamente do padrão, pois dependem somente do ângulo de incidência θ . Os fatores de Polarização e de Lorentz influenciam a intensidade do feixe difratado da seguinte forma:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (4)$$

Para uma compreensão mais detalhada, é preciso que se façam algumas considerações a respeito dos fenômenos envolvidos no processo de espalhamento de raios x e também na estrutura dos cristais reais.

Esta relação é considerada no método Rietveld (usado nessa dissertação de mestrado), uma vez que as larguras de linha se relacionam com características relevantes do material, como tamanho de cristalitos, por exemplo.

IV. 1.2. Fator de dispersão atômica

Dada à natureza da estrutura cristalina, o conteúdo material de cada rede, poderia ser considerado como correspondente a certa densidade eletrônica média (Hartree Fock, por exemplo). Devido ao fato de que os elétrons se concentram em torno de cada núcleo de átomo presente na rede, a radiação dispersada pela estrutura pode ser calculada como sendo a resultante das contribuições de todos os átomos daquela rede. Considerando somente difração primária ou elástica, cada átomo bombardeado por raios x, dispersa raios x de mesmo comprimento de onda, com uma eficiência que depende, fundamentalmente, do número de elétrons que ele contém (numero atômico Z). Essa eficiência, que também depende da distribuição espacial dos elétrons e, conseqüentemente, do ângulo de Bragg e do comprimento de onda da radiação, é expressa pelo fator de dispersão atômico $f(\theta, \lambda)$. Este fator exprime a razão entre a amplitude da radiação emitida pelo átomo, numa dada direção, e a amplitude da radiação que um elétron livre emitiria nas mesmas condições, de acordo com a teoria

clássica. Na realidade, só para valores de $\theta \cong 0^\circ$, o fator de dispersão atômica tende a ser igual Z.

O fator de dispersão atômica é calculado, admitindo que cada elétron do átomo se comporte como um elétron livre. No entanto, o seu poder dispersivo pode ser maior ou menor que o elétron livre e a fase da onda dispersada podem ser diferentes da fase da onda incidente. Para se ter em conta esses efeitos são necessários introduzir correções de dispersão que dependem somente de λ : uma real $f'(\lambda)$, que leva em conta a modificação no poder dispersivo devido ao ambiente químico, e outra, imaginária e dissipativa $f''(\lambda)$, que tem em conta a mudança de fase da onda dispersada em relação à onda incidente. O fator de dispersão atômica é escrito então como

$$f(\theta, \lambda) = f_0(\theta) + f'(\lambda) + if''(\lambda), \quad (5)$$

onde f_0 é o fator de dispersão para o átomo livre de interação e é calculado usando expressão [17]:

$$f_0 = \sum_{i=1}^4 a_i \exp[-b_i \text{sen}^2 \theta / \lambda^2] + c \quad (6)$$

Os coeficientes a_i , b_i , e c são calculados numericamente usando as funções de onda de Hartree-Fock e são encontradas na Ref. [17].

Quando o comprimento de onda λ da radiação incidente tem um valor próximo ao valor da energia da borda de absorção K dos átomos, os termos $f'(\lambda)$ e $f''(\lambda)$ tornam-se importantes e são responsáveis por um efeito de ressonância conhecido por dispersão anômala. A difração de raios x usando dispersão anômala tem grande importância prática, como por exemplo, detectar superestruturas em materiais possuindo átomos semelhantes do ponto de vista da dispersão de raios x. Neste caso, o termo $f'(\lambda)$ (que tem sinal negativo) reduz o poder de dispersão de raios x de um átomo específico, permitindo colocar em evidência contribuições dos demais átomos presentes no material. Esse fenômeno faz com que a radiação síncrotron seja bastante utilizada em análises estruturais, quando átomos vizinhos na tabela periódica participam da estrutura.

IV. 1.3. Fator de Estrutura de materiais

O fator de estrutura diz respeito às características químico-estruturais de um material no estado sólido ou líquido. Nos materiais cristalinos, o fator de estrutura F_{hkl} é basicamente uma função de onda sujeita a condição de Bragg, com amplitude

representada pelo fator de dispersão atômica $f(\theta, \lambda)$. Por exemplo, em uma estrutura contendo duas espécies atômicas, como ilustrada na figura IV. 1.3.1, ocorre difração e a amplitude da onda resultante é descrita em termos de reflexões nos planos reticulares ($h k l$). Os dois planos A e B, definidos pelos diferentes átomos são paralelos e estão igualmente espaçados. Quando fazemos uso da lei de Bragg para as duas famílias de planos A e B, devemos considerar que existe uma diferença entre suas respectivas fases, a qual é dada pela expressão,

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{y}{d_{hkl}}, \quad (7)$$

onde y é a distância entre dois planos de famílias diferentes.

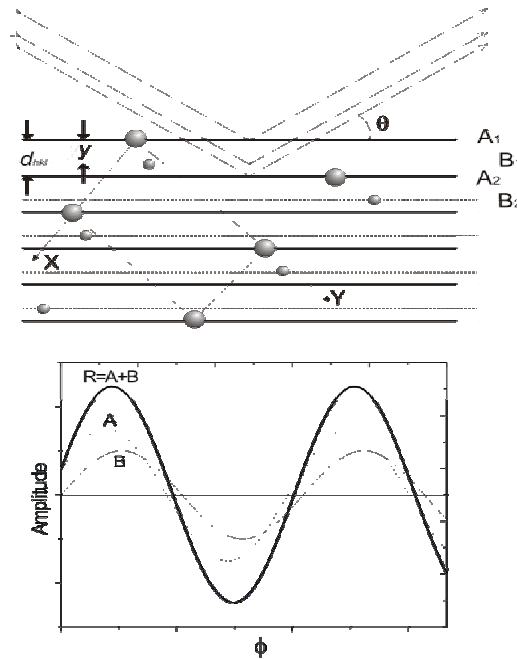


Figura IV. 1.3.1: Representação da difração ($h k l$), em termos de reflexão, onde a estrutura cristalina está representada de modo a evidenciar as duas famílias de planos refletores.

Esta diferença de fase pode ser representada em função das coordenadas fracionárias ($x=X/a$, $y = Y/b$ e $z = Z/c$) de um átomo situado no interior da rede e os índices de Müller $h k l$. X , Y e Z são as coordenadas absolutas do átomo na cela unitária de eixos a , b , e c . Em termos de componentes se escreve o afastamento y como,

$$y = (xa, yb, zc) \quad (8)$$

e as distâncias interplanares como,

$$d_{hkl} = (ah^{-1}, bk^{-1}, cl^{-1}). \quad (9)$$

Então a diferença de fase entre as ondas refletidas em A_1 e B_1 :

$$\Delta\phi = \Delta\phi_x + \Delta\phi_y + \Delta\phi_z = 2\pi(hx + ky + lz). \quad (10)$$

A onda resultante ψ pode ser escrita por uma função exponencial complexa, cuja amplitude é o fator de dispersão atômica,

$$\Psi = f(\theta, \lambda)e^{i\Delta\phi}. \quad (11)$$

Considerando a totalidade dos átomos existentes na rede, a onda resultante dispersada será a soma de todas as ondas. Assim, o fator de estrutura do material pode escrito como:

$$F_{hkl} = \sum_j f(\theta, \lambda)_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}, \quad (12)$$

onde (x_j, y_j, z_j) são as coordenadas do j -ésimo átomo. A intensidade do feixe difratado por todos os átomos de uma célula unitária na direção prevista pela lei de Bragg é proporcional a $|F_{hkl}|^2$ e não varia com a escolha do referencial. O módulo quadrado deste fator fornece a razão entre a amplitude da radiação espalhada pelo plano $(h \ k \ l)$ de uma cela unitária e a radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições. Este fator é discutido com mais detalhes na próxima Seção, quando o método Rietveld é abordado.

IV. 2. Método de Rietveld para refinamento estrutural a partir de padrões de difração de raios x de substâncias policristalinas.

Usualmente, monocristais são usados para a determinação de estruturas de cristais. Porém, a maioria dos materiais é encontrada na forma de pós. Para se tentar resolver essa dificuldade Hugo Rietveld desenvolveu um método que ficou conhecido como Método de Rietveld para determinar e refinar estrutura cristalina de materiais a partir de padrões de difração de raios x obtidos de materiais policristalinos. Este método está baseado em ajuste através do método dos mínimos quadrados [18]. A função de minimização é dada pela expressão:

$$S_y = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2, \quad (13)$$

onde y_i e y_{ci} representam as intensidades medida e calculada ponto a ponto, respectivamente. $\omega_i=1/y_i$ é um fator peso . Este método vem sendo largamente usado para determinação e refinamento de estruturas cristalinas.

Nesta dissertação, as fases cristalinas produzidas já são bem conhecidas. Assim, o Método Rietveld foi usado para o refinamento simultâneo de vários parâmetros estruturais, tais como parâmetros de rede da célula unitária ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), posições atômicas dos átomos da base (x,y,z), ocupação dos sítios, análise de microestrutura (distorção de rede, tamanho de cristalito, etc). O refinamento é feito usando o padrão de difração medido para a amostra. Os pré-requisitos básicos para o refinamento Rietveld, além do conhecimento de cristalografia, são: (1) utilizar dados de boa qualidade, isto é, os picos de Bragg devem ser representados por no mínimo dez pontos e o incremento de 2θ deve ser constante. O ajuste é considerado de boa qualidade quando o padrão de difração experimental é bem simulado.

IV. 2.1. Comentário sobre as principais grandezas presentes no Método de Rietveld

IV. 2.1.1. Intensidade calculada y_{ci}

A intensidade calculada y_{ci} representa à somatória da sobreposição de picos descrita por uma função de forma e posição de pico. Esta função é governada pelos valores refináveis dos parâmetros de célula unitária, pela função largura a meia altura (FWHM- *Full Width Half Maximum*) e pela intensidade integrada de cada pico que por sua vez depende do fator de estrutura e, conseqüentemente dos parâmetros atômicos.

A intensidade de cada ponto do perfil é descrita pela equação:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h Lp_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi}, \quad (14)$$

onde ϕ_{rsi} é a correção de rugosidade superficial no ponto i , S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h , Lp_h é o fator de polarização-Lorentz, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são os valores da função de perfil e da função de assimetria do i -ésimo ponto respectivamente, P_h é a função para corrigir a orientação preferencial e, y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo do i -ésimo ponto. Na equação acima está sendo considerado que apenas um pico de Bragg está contribuindo para a intensidade neste ponto. Entretanto, a superposição de picos é muito comum e nesse caso, uma maneira mais geral de calcular y_{ci} é:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S \sum_h J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi}. \quad (15)$$

Nesta expressão todas as reflexões que contribuem para cada ponto estão sendo consideradas. Também é comum a presença de mais de uma fase e, pode acontecer que a intensidade de cada ponto tenha uma contribuição de picos superpostos pertencentes a todas elas. Neste caso, mais uma somatória deve ser incluída à equação para levar em conta a superposição provocada por todas as fases cristalinas presentes na amostra [19]. A equação atualmente usada no método Rietveld é:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L p_{h\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (16)$$

Considerando que as partículas de todas as fases estão aleatoriamente distribuídas pela amostra, então a rugosidade superficial deve ser tratada como uma característica da amostra e não da fase, por isto ela fica fora de todas as somatórias.

IV. 2.1.2. Fator de Estrutura

Refinar o fator de estrutura cristalina significa variar parâmetros estruturais e parâmetros de temperatura, de maneira a se obter um melhor ajuste com os dados experimentais.

O fator de estrutura carrega informações sobre a multiplicidade n_j e deslocamento atômico B . De uma forma mais abrangente, o fator de estrutura é escrito como:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r e^{2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})}, \quad (17)$$

onde f_j é o fator de dispersão atômica, o qual é dado pela equação:

$$f_j = f_{j0} e^{-B_j (\sin\theta / \lambda)^2}, \quad (18)$$

onde B_j é o fator de temperatura do átomo j que contribui para a largura de linha do perfil de ajuste.

Em muitos refinamentos devemos refinar os deslocamentos anisotrópicos de diferentes átomos em diferentes situações da rede, pois respondem de maneira diferente com a temperatura. Então, no caso de deslocamentos anisotrópicos, o fator de dispersão atômica é escrito como:

$$f_j = f_{j0} e^{-\frac{1}{4}(B_{11j} h^2 a^{*2} + \dots + 2B_{23j} k l b^* c^*)}, \quad (19)$$

onde os asteriscos denotam a célula no espaço recíproco.

Quando feixes refletidos por diversos planos estruturais se superpõem em um único pico de difração, ocorre um aumento na intensidade deste pico. Este fato é levado em conta pelo fator de multiplicidade de reflexão no fator de estrutura.

IV. 2.1.3. Rugosidade Superficial

A rugosidade superficial é uma propriedade macroscópica da amostra e seus efeitos no padrão de difração de raios x podem ser confundidos com aqueles devido aos deslocamentos atômicos, B_{0j} . Além dos deslocamentos causados nas posições dos picos, o efeito da rugosidade também é observado nas intensidades relativas dos picos. Sua influência nas intensidades varia com $\text{sen } \theta$ de acordo com a expressão:

$$I = C e^{-\frac{D}{\text{sen } \theta}}, \quad (20)$$

onde C e D são variáveis ajustáveis. O efeito se torna importante em altos ângulos. Porém, é difícil separar a contribuição dos efeitos de rugosidade superficial e deslocamentos atômicos em temperaturas médias e altas. Vamos supor um refinamento sendo realizado com dados de difração de raios x de uma amostra com rugosidade superficial relevante. Se o efeito da rugosidade superficial não estiver sendo considerado no refinamento, então o deslocamento atômico irá convergir para um valor muito baixo (ou até mesmo negativo), de modo a aumentar a intensidade a alto ângulo. Nesse caso, é preferível manter o B_j com os valores negativos, mesmo sabendo que ele não tem significado físico, do que fixá-lo em algum valor positivo. A razão é que as posições atômicas irão convergir para valores mais razoáveis, com distâncias e ângulos interatômicos com significado físico. Em qualquer caso, tanto mantendo B_j fixo em um valor razoável, quanto deixá-lo refinar, o fator de escala também terá seu valor diminuído. Isso é particularmente problemático se o objetivo do refinamento é a análise quantitativa de fases.

IV. 2.1.4. Função Perfil

A função de perfil G é usada para descrever a forma dos picos presentes no padrão de difração. Alguns parâmetros, como por exemplo, os parâmetros térmicos, são sensíveis à escolha dessa função. Assim G deve ser escolhida adequadamente. Dentre as funções G disponíveis no método de Rietveld, as quais são todas baseadas principalmente nas distribuições Lorentzianas e Gaussianas, uma das mais utilizadas é a função Pseudo-Voigt ($p-V$) que é descrita pela expressão:

$$(p-V) = \eta L + (1-\eta)g, \quad (21)$$

onde $\eta = NA + NB*(2\theta)$, sendo NA e NB parâmetros refináveis e positivos, L e g são as funções de Lorentz e Gauss, respectivamente e, são definidas por:

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H_h} \left[\frac{1 + C_1 (2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]^{-1} \quad e \quad g = \sqrt{\frac{C_0}{\pi H_h^2}} e^{\left[\frac{-C_0 (2\Delta\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]},$$

onde H_h é a largura total a meia altura do pico (FWHM) e $h=(h \ k \ l)$ denota o plano considerado, $C_0=4\ln 2$ e $C_1=4$ são constantes de normalização, $2\Delta\theta_{ih}$ é a distância em graus (2θ) da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada, e pode ser negativa ou positiva se o ponto i está do lado de mais baixo ou mais alto ângulo, respectivamente. A largura a meia altura, H_h , varia com 2θ devido às características físicas da amostra. Na $p-V$ o alargamento é descrito por:

$$H = (U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W)^2, \quad (22)$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis.

IV. 2.1.5. Background

No programa DBWS-9807 que foi usado nessa dissertação, o background pode ser refinado usando um polinômio de até sexto grau. Com isto, as intensidades (y_i) são corrigidas e a contribuição do background é removida das intensidades. Porém, se a amostra é mal cristalizada ou possui uma quantidade significativa de fase amorfa o refinamento do background pode ficar muito prejudicado. No programa GSAS

(recentemente adotado no LSCM) o background pode ser refinado usando um polinômio de até trigésimo sexto grau. Porém, isso necessita de experiência uma vez que informações físicas importantes podem ser confundidas com o background.

IV. 3. Método de função distribuição radial para análise estrutural de substâncias amorfas a partir de padrões de difração de raios x.

IV. 3.1. Correções usuais para um padrão de difração de materiais amorfos

Um sólido amorfo pode ser entendido como um líquido congelado, no sentido de não possuir periodicidade estrutural e ordem de longo alcance. Assim, a estrutura atômica dos sólidos amorfos pode ser vista como uma distribuição aparentemente aleatória de átomos e, portanto, uma distribuição de distâncias interatômicas. Desta forma, as ondas espalhadas por um sólido amorfo apresentam um alto grau de incoerência, fazendo com que a intensidade da radiação que chega ao detector seja baixa e que no padrão de difração de raios x medido esteja isento de picos estreitos e bem definido como observado para um sólido cristalino. São observados somente halos difusos provenientes da distribuição de distâncias interatômicas.

Durante um experimento de difração de raios x, usando uma radiação monocromática, algumas radiações espúrias (radiação inelástica ou Compton e fluorescências) são geradas durante a interação do feixe incidente com a amostra e precisam ser eliminadas durante o tratamento analítico do padrão de difração medido. Os valores das energias do feixe incidente e das radiações de fluorescência são bastante diferentes. Assim, essa última pode ser eliminada durante o experimento através do uso de um cristal analisador no feixe difratado, por exemplo, um monocromador de grafite, de Si(111) ou de Ge(111) (cristais orientados). O mesmo não ocorre com a radiação inelástica ou Compton. Assim, o padrão de difração medido sempre conterá essa radiação espúria.

Correções de reabsorção de fótons de raios x pela amostra bem como de polarização do feixe de raios x devem ser realizadas. A correção de reabsorção pode ser desprezada quando a amostra tiver uma espessura maior do que 1 mm. A de polarização pode ser desprezada quando o padrão de difração for medido em uma fonte de luz síncrotron e os dados forem registrados com o detector varrendo o plano vertical em relação ao plano do anel. Isto se deve ao fato de que essa fonte de raios x possui polarização no plano horizontal em relação ao plano do anel.

Informações estruturais de materiais amorfos, tais como número de coordenação, distâncias interatômicas, são obtidas a partir das funções de correlações de pares atômicos, as quais são obtidas do padrão de difração de raios x após ter sido transformado para uma escala absoluta por átomo médio (em elétrons) e livre de todas as radiações espúrias.

IV. 3.2. Procedimento de Normalização

Krogh-Moe-Norman [20,21], desenvolveram um método para transformar um padrão de difração experimental para uma escala absoluta (em elétrons) usando a seguinte expressão:

$$\beta = \frac{\int_0^{K_{\max}} K^2 [\langle f(K) \rangle^2 + I_{cpt}(K)] dK - 2\pi\rho_0 \langle f(0) \rangle^2}{\int_0^{K_{\max}} K^2 I_{\exp}(K) dK}, \quad (23)$$

onde $K = 4\pi\sin\theta/\lambda$ é o momento transferido pelo fóton incidente, β é o coeficiente de normalização, $\langle f^2(K) \rangle = \sum_i c_i f_i^2(K)$ e $\langle f(K) \rangle^2 = \left[\sum_j c_j f_j(K) \right]^2$ são as intensidades quadrática média e média quadrática, $I_{cpt}(K)$ é radiação inelástica ou Compton, f_i é o fator de dispersão atômica e $c_j = N_j/N$, $c_i = N_i/N$, $N = N_i + N_j$, são as concentrações expressas em fração atômica.

Assim, a intensidade por átomo é dada por

$$I_a(K) = \beta I_{\exp}(K) - I_{cpt}, \quad (24)$$

IV. 3.3. Fator de Estrutura de Fiber-Ziman

O fator de estrutura para uma liga binária amorfa é obtido a partir da intensidade por átomo através da seguinte expressão [22].

$$S(K) = \frac{I_a(K) - \left[\langle f^2(K) \rangle - \langle f(K) \rangle^2 \right]}{\langle f(K) \rangle^2}, \quad (25)$$

$$S(K) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^i (2 - \delta_{ij}) W_{ij}(K) S_{ij}(K), \quad (26)$$

onde $W_{ij}(K) = \frac{c_i c_j f_i(K) f_j(K)}{\langle f(K) \rangle^2}$, δ_{ij} é a função delta de Kronecker e $S_{ij}(K)$ são os fatores

de estrutura parciais, as quais descrevem no espaço recíproco as correlações entre as espécies atômicas presentes no sólido amorfo.

IV. 3.4. Função reduzida de correlação de pares atômicos.

As funções reduzidas de correlação de pares atômicos total $\gamma(R)$ e parcial $\gamma_{ij}(R)$ estão relacionadas com $S(K)$ e $S_{ij}(K)$ através de Transformada de Fourier e são escritas como

$$\gamma(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K [S(K) - 1] \text{sen}(KR) dK \quad (27)$$

$$\gamma_{ij}(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} K [S_{ij}(K) - 1] \text{sen}(KR) dK . \quad (28)$$

A densidade ρ_0 (em átomos/Å³) da amostra pode ser calculada através da inclinação α da região linear compreendida entre o início e o primeiro vale da curva $\gamma(R)$ (região onde não podem existir átomos), como ilustra a figura IV. 3.4.1., usando a expressão:

$$\alpha = 4\pi \rho_0 . \quad (29)$$

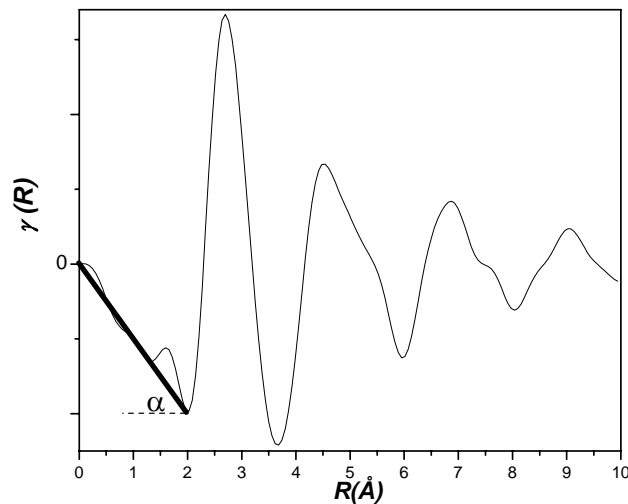


Figura IV. 3.4.1: Ilustração do procedimento de cálculo da densidade atômica do material

As distâncias interatômicas R_{ij} entre os pares atômicos são obtidas diretamente nas funções $\gamma_{ij}(R)$.

As funções probabilidade de formação de pares atômicos total $G(R)$ e parcial $G_{ij}(R)$ estão relacionadas com $\gamma(R)$ e $\gamma_{ij}(R)$ através das expressões

$$\gamma(R) = 4\pi\rho_0 R[G(R) - 1] \quad (30)$$

$$\gamma_{ij}(R) = 4\pi\rho_0 R[G_{ij}(R) - 1]. \quad (31)$$

As funções distribuição radial total $RDF(R)$ e parcial $RDF_{ij}(R)$ estão relacionadas com $G(R)$ e $G_{ij}(R)$ através das expressões

$$RDF(R) = 4\pi\rho_0 R^2 G(R) \quad (32)$$

$$RDF_{ij}(R) = 4\pi\rho_0 c_j R^2 G_{ij}(R). \quad (33)$$

O número de coordenação, i.e., o número de átomos do tipo j em torno de um átomo i tomado como origem é calculado fazendo a integral dos picos presentes nas funções $RDF_{ij}(R)$.

Observações:

- 1) A equação (26) mostra que para uma liga binária o fator de estrutura $S(K)$ é uma soma ponderada de três fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$. Assim, para a determinação desses três $S_{ij}(K)$ são necessárias três medidas independentes de $S(K)$. Isto pode ser feito usando difração anômala de raios x e difração de nêutrons e resolvendo a equação matricial abaixo. A, L, B representam energias em que padrões de difração foram medidos.

$$\begin{bmatrix} S^A(K) \\ S^L(K) \\ S^B(K) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} W_{11}^A(K) & 2W_{21}^A(K) & W_{22}^A(K) \\ W_{11}^L(K) & 2W_{21}^L(K) & W_{22}^L(K) \\ W_{11}^B(K) & 2W_{21}^B(K) & W_{22}^B(K) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_{11}(K) \\ S_{21}(K) \\ S_{22}(K) \end{bmatrix}$$

- 2) Devido ao baixo valor do determinante da matriz W acima (em geral da ordem de 10^{-5}) essa equação matricial cai na classe de “problemas mal-condicionados”, apresentando solução instável.
- 3) Grandes esforços têm sido feitos para superar essa dificuldade, como por exemplo, o desenvolvimento do Método de Regularização, Método de substituição isotópica para difração de nêutrons, Método de Espalhamento de

Raios x Anômalo Diferencial e, mais recentemente o Método de Monte Carlo Reverso que será discutido neste capítulo.

IV. 3.5. Ordem Química de Curto Alcance

Os átomos em sólidos amorfos não estão dispostos de forma aleatória, o que tem como consequência a existência de afinidades químicas entre os átomos. Assim, os sólidos amorfos apresentam uma organização estrutural entre primeiros vizinhos. A fim de descrever a presença dessa ordem química de curto alcance (chamada na literatura como *Chemical Short-Range Order* - CSRO) em sólidos binários, J.M.Cowley [23] introduziu o parâmetro α_w que é calculado pela relação abaixo:

$$\alpha_w = 1 - \frac{p_A}{c_A} = 1 - \frac{p_B}{c_B}, \quad (34)$$

onde $p_A = \frac{N_{AB}}{c_A N_B + c_B N_A}$ e $p_B = \frac{N_{BA}}{c_B N_A + c_A N_B}$ são a probabilidade de encontrar um átomo A a uma distância R do átomo B e a probabilidade de encontrar um átomo B a uma distância R do átomo A , respectivamente, $N_A = N_{AA} + N_{AB}$, $N_B = N_{BB} + N_{BA}$ e C_A e C_B são as concentrações em fração atômica.

Quando α_w é positivo ocorre à predominância de pares atômicos homopolares, ao contrário, se $\alpha_w < 0$ ocorre à predominância de pares atômicos heteropolares e, se $\alpha_w = 0$ a distribuição de átomos na estrutura amorfa é completamente aleatória.

IV. 4. Método Monte Carlo Reverso para modelagem estrutural de substâncias amorfas.

Do ponto de vista estrutural, um sólido amorfo pode ser visto como um líquido congelado. Assim, ele é isotrópico e suas propriedades independem da direção. A análise matemática para obtenção de informações estrutural se reduz à determinação das equações citadas na Seção IV. 3. acima. Dessas equações observamos que as informações estruturais que se obtém são unidimensionais e, portanto, informações como ângulos são perdidas. Vários modelos tridimensionais para descrever as estruturas atômicas desses sólidos têm sido desenvolvidos. Um teste para esses modelos é a reprodução desses dados unidimensionais.

O método Monte Carlo Reverso (RMC) foi desenvolvido para gerar modelos tridimensionais para a estrutura de sólidos cristalinos e amorfos. O método RMC tem

base na Mecânica Estatística e sua idéia original e algoritmo está bem documentado na literatura [24-27]. Sua aplicação para modelar estrutura de materiais amorfos usa como ponto de partida um ou mais fatores de estrutura $S(K)$ e, tem como objetivo gerar configurações atômicas estáticas através de um procedimento especificamente projetado para encontrar o melhor acordo com os dados experimentais. O método RMC não necessita qualquer representação analítica para as forças interatômicas ou mesmo para os potenciais atômicos. O melhor acordo entre os fatores de estrutura simulado e experimental $S(K)$ indica que a configuração atômica estática gerada pode ser representativa para a estrutura real e, pode também permitir um entendimento de detalhes internos da estrutura atômica real.

O método RMC permite levar em conta adequadamente os efeitos da resolução experimental [24]. Assim, torna-se importante determinar os fatores de estrutura $S(K)$ em um intervalo do espaço recíproco K tão grande quanto possível (tipicamente $K_{max} = 50 \text{ \AA}^{-1}$) visando alcançar a melhor resolução na função $G(R)$. A resolução é dada por $\Delta R = 2\pi/K_{max}$ (K_{max} é o maior valor de K alcançado na medição de $S(K)$).

A Transformada de Fourier de $K[S(K)-I]$ fornece diretamente as funções $\gamma(R)$, $G(R)$ e $RDF(R)$, porém essas funções estão sujeitas a um problema que surge do fato que os fatores de estrutura experimentais $S(K)$ estendem-se somente até um valor máximo de K . O efeito do intervalo finito em K sobre a Transformada de Fourier de $K[S(K)-I]$ é introduzir picos estreitos espúrios nas funções $\gamma(R)$, $G(R)$ e $RDF(R)$. Este problema pode ser evitado fazendo a multiplicação de $K[S(K)-I]$ por uma função modificadora $M(K)$ que cai suavemente para zero em K_{max} . Entretanto, a Transformada de Fourier $K[S(K)-I]M(K)$ estará convoluída com a Transformada de Fourier de $M(K)$, fazendo com que os picos nas funções $\gamma(R)$, $G(R)$ e $RDF(R)$ sejam artificialmente alargados. A fim de superar esse problema, o método RMC pode ser usado para obter a melhor função $G(R)$, cuja Transformada de Fourier concorda com a função $K[S(K)-I]$. É importante observar que embora os picos estreitos espúrios presentes nas funções $\gamma(R)$, $G(R)$ e $RDF(R)$ foram eliminados por esse procedimento, os efeitos da resolução experimental ainda permanecem.

IV. 4.1. Descrição das etapas computacionais do método RMC

1) O ponto inicial do método RMC para modelar estruturas atômicas de materiais amorfos é gerar uma célula cúbica de lado L , dentro da qual é gerada uma

configuração inicial de átomos distribuídos aleatoriamente, contendo todas as distâncias interatômicas inclusive aquelas que violam o princípio da interpenetrabilidade entre os átomos. A aresta L da célula cúbica, expressa em Å, é calculada através da expressão:

$$L = \left[\sum N_i / \rho_0 \right]^{1/3}, \quad (35)$$

onde $N_i = c_i N$ é o número de partículas do tipo i , c_i é a fração atômica, N é o número total de partículas da configuração inicial e ρ_0 é a densidade do sólido, expressa em átomos/Å³, a qual pode ser determinada usando a equação (29) ou por outro método convencional. A figura IV. 4.1. ilustra um exemplo da configuração inicial.

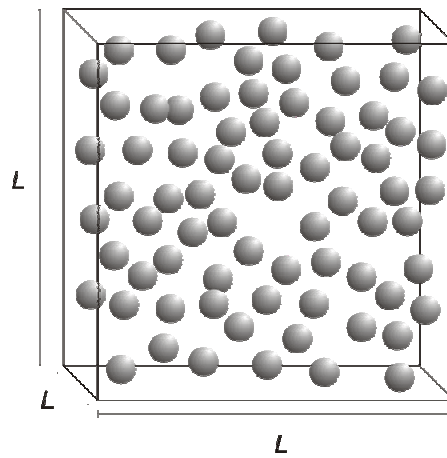


Figura IV. 4.1: Configuração inicial para uma simulação pelo Método Monte Carlo Reverso

2) Uma simulação RMC envolve também a maximização da quantidade de desordem (entropia) na configuração gerada. Assim, as configurações finais geradas pela simulação de fatores de estruturas experimentais $S(K)$ serão aquelas com as maiores entropias que sejam consistentes com esses dados experimentais. Esse conjunto de configurações possíveis, com diferente grau de desordem, reproduz bem os $S(K)$. Esse conjunto de soluções pode ser reduzido ou minimizado somente maximizando a faixa do espaço recíproco, i.e., maximizando o valor de K_{max} no experimento. Visando obter as configurações atômicas mais consistentes, devemos usar mais de um fator $S(K)$. Para se obter a configuração atômica com o maior grau de desordem (maior entropia), os seguintes procedimentos devem ser seguidos: (i) introduzir distância mínima entre os centros atômicos na configuração inicial as quais agirão como vínculos na estrutura de curto alcance e, (ii) maximizar a entropia dessa configuração inicial modificada

(processo chamado de termalização), que tem por objetivo garantir que o modelo estrutural convergirá para um mínimo global e não para mínimos locais.

3) As funções probabilidade de formação de pares atômicos parcial $G_{ij}(R)$ são definidas como

$$G_{ij}(R) = \frac{N_{ij}(R)}{4\pi R^2 \rho_i dR}, \quad (36)$$

onde $N_{ij}(R)$ é o número de átomos do tipo j entre as distâncias R e $R+dR$ de qualquer átomo do tipo i e $\rho_i = c_i \rho_0$.

Durante o processo de simulação a seguinte função é minimizada:

$$\Psi^2 = \frac{1}{\delta} \sum_{i=1}^m [S^{RMC}(K_i) - S(K_i)]^2. \quad (37)$$

A soma é feita para todos os pontos experimentais e δ está relacionado ao erro experimental em $S(K)$. Para minimizar a função Ψ , átomos são selecionados de forma aleatória e movidos de pequenas distâncias. Se o movimento reduz a função Ψ , o movimento é aceito. Ao contrário, o movimento é aceito com uma probabilidade igual a

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta\Psi^2}{2}\right). \quad (38)$$

Como o processo é iterativo, Ψ diminui até alcançar um valor mínimo global. Assim, a princípio, a configuração atômica final correspondente ao equilíbrio seria a mais desordenada possível e consistente com os dados experimentais. Usando as funções $G_{ij}^{RMC}(R)$ e $S_{ij}^{RMC}(K)$ correspondendo a configuração atômica final, os números de coordenação, as distâncias interatômicas e as distribuições dos ângulos de ligações são calculadas.

IV. 5. Método de empilhamento aleatório de esferas rígidas

O método de empilhamento aleatório de esferas rígidas para modelagem estrutural de substâncias amorfas utilizando a equação de Percus-Yevick. A equação de Percus-Yevick (PY) [28] é aplicada a sistemas, nos quais as forças de curtas distâncias são predominantes. Esta equação tem uma solução exata quando um potencial do tipo esfera rígida é usado, permitindo obter expressões analíticas para as funções $G_{ij}(R)$ e $S_{ij}(K)$. Inicialmente, a solução da equação PY foi usada para determinar a estrutura de metais simples no estado líquido através das funções $G(R)$ e $S(K)$. Posteriormente,

esse modelo foi estendido a ligas binárias no estado líquido. Weeks [29] usou o modelo PY para estudar a estrutura atômica de vidros metálicos, assumindo uma fase homogênea e isotrópica no estado sólido, o que nem sempre ocorre nesse estado. A extensão do modelo PY para estudar o estado vítreo está baseada na suposição de que a estrutura atômica encontrada no estado vítreo é uma extrapolação da estrutura atômica presente no estado líquido. Para uma revisão detalhada sobre o modelo PY é recomendado a Ref. [30]. Nesta dissertação, usamos um programa computacional desenvolvido no LSCM, o qual utiliza uma sub-rotina proposta em Waseda [30] para calcular os fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$.

IV. 6. Espectroscopia por dispersão de energia.

A técnica de fluorescência de raios x, também chamada de microanálise, é usada para a determinação da composição química de materiais. A fluorescência de raios x ocorre no processo de absorção e re-emissão de energia pelos átomos da amostra quando um feixe eletrônico incide sobre a amostra. Durante o processo de absorção de energia do feixe eletrônico incidente formam-se lacunas eletrônicas (ionização interna) nos átomos que compõe a amostra as quais tendem a ser preenchidas por elétrons das camadas mais externas. A concretização desse processo resulta na emissão de fótons com energia característica (fluorescência), permitindo a identificação dos elementos químicos presentes na amostra.

IV. 7. Espectroscopia de absorção fotoacústica usando uma configuração célula aberta.

Técnicas fotoacústicas e fototérmicas têm sido muito usadas em pesquisas na área de física aplicada e, em particular, em Ciências dos Materiais. Dentre as diversas aplicações destacam-se: (i) caracterização óptica de semicondutores cristalinos ou amorfos (gap óptico, bandas de absorção, etc.), na forma de filmes finos ou massivos, (ii) estudo de transição de fases e, (iii) determinação da grandeza difusividade térmica, a qual esta relacionada com a condutividade térmica.

Na presente dissertação, fizemos uso da técnica espectroscopia de absorção fotocústica (PAS), na configuração denominada célula aberta (***Open Photoacoustic Cell - OPC***) para determinar a difusividade térmica da liga Ga_2Se_3 como produzida e após sofrer um tratamento térmico. A difusividade térmica α é definida como:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c}, \quad (39)$$

onde k é a condutividade térmica, ρ a densidade da amostra e c o calor específico. Fisicamente, o inverso de α é uma medida do tempo de estabilização do equilíbrio térmico em um dado material. A difusividade térmica α é uma propriedade intrínseca e única de cada material, fazendo dela um dos parâmetros de interesse para o desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos. A difusividade térmica é dependente da composição, de variáveis microestruturais e de condições de processamento de materiais [31]. Assim, esse parâmetro físico pode ser usado para estudar materiais produzidos por diferentes técnicas.

O fenômeno fotoacústico é gerado quando radiação modulada incide sobre um material. Os tipos de radiação podem ser: (i) eletromagnética compreendida entre ondas de rádio e raios x, (ii) feixe de elétrons e, (iii) ultra-som [32]. O princípio básico dessa técnica é a detecção de calor gerado por processos de desexcitação não-radiantes, resultante da absorção da radiação modulada pelo material.

Do ponto de vista físico, o efeito fotoacústico é gerado em uma câmara fechada com gás, onde ocorre variação de pressão quando radiação modulada é absorvida pela amostra. Esta variação de pressão na célula fotoacústica é detectada por um microfone e convertida em um sinal analógico. A quantidade de calor gerado no material é proporcional à variação de pressão na célula e a intensidade do sinal está diretamente relacionada com a quantidade de radiação absorvida.

A base da teoria envolvida no efeito fotoacústico engloba parâmetros geométricos, ópticos e térmicos, referentes ao equipamento e a amostra.

IV. 7.1. Descrição da Configuração Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

A estação experimental PAS, baseada na configuração OPC, construída no LSCM está mostrada na figura **IV. 8.1**. Esta estação consiste de: uma lâmpada quartz tungstênio halogênio (QTH) de 500W, lentes para focalização do feixe policromático, um chopper (modulador mecânico) da marca Perkin-Elmer, modelo 197, um microfone do tipo eletreto, um Lock-In modelo 5105 e um micro-computador. A amostra é fixada ao microfone com graxa de vácuo. Quando a luz modulada incide sobre a amostra ocorre sua absorção, seguida de processos de desexcitação não-radiante gerando uma onda térmica. Essa onda térmica atravessa o material alcançando a câmara fotoacústica

promovendo uma flutuação de pressão no gás presente na câmara. Esta variação de pressão resulta em uma deflexão no diafragma da célula (microfone eletreto) e finalmente esta deflexão é convertida em um sinal elétrico analógico, o qual é medido em um amplificador de sinais e apresentado na tela de um micro-computador. O esquema desta estação está reproduzido na figura **IV. 8.1**.

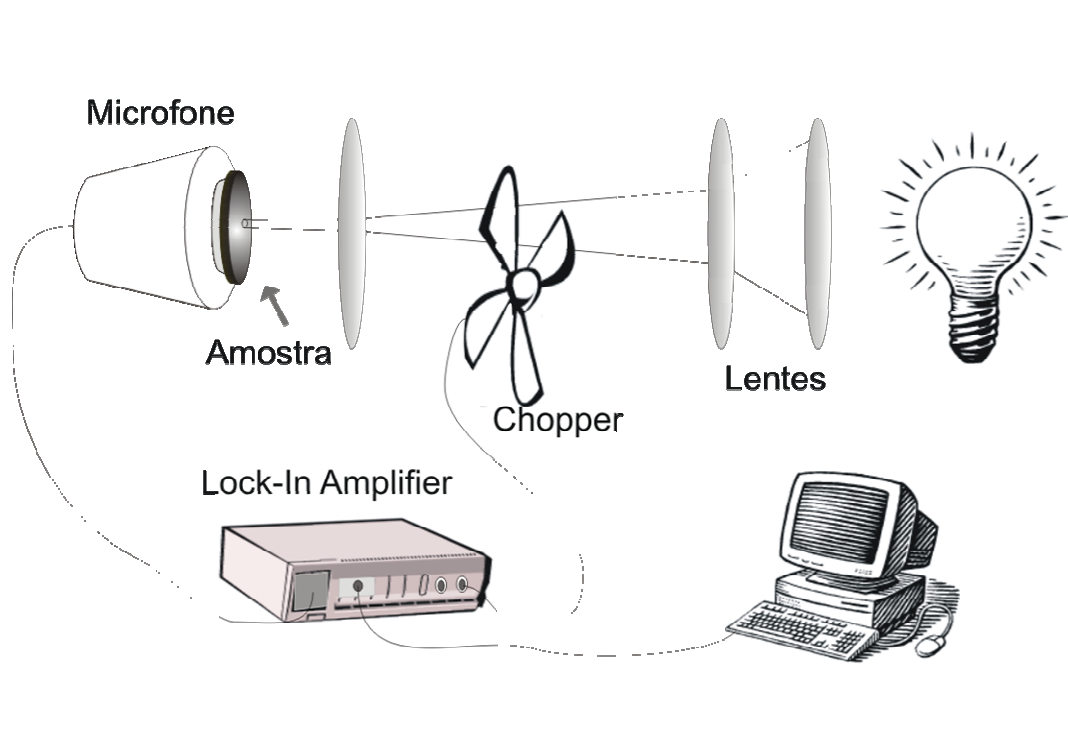


Figura IV. 8.1: Esquema da estação PAS, modelo OPC existente no LSCM.

A figura **IV. 8.2** mostra o esquema da secção reta da câmara fotoacústica (microfone do tipo eletreto). Este microfone consiste de um diafragma de eletreto metalizado de $12\ \mu\text{m}$ com uma camada de $500\text{-}1000\ \text{Å}$ de metal depositado. Sob o diafragma existe uma camada de ar de aproximadamente $45\ \mu\text{m}$ de espessura, e abaixo dela uma placa metálica de fundo. Sobre o diafragma há uma camada de ar que desempenha o papel de câmara fotoacústica, de $1\ \text{mm}$ de altura e $7\ \text{mm}$ de diâmetro. Acima desta camada, na face superior, há uma abertura circular de $3\ \text{mm}$ de diâmetro. A amostra é fixada sobre esta abertura com auxílio de graxa de vácuo. A camada metálica do diafragma é ligada à placa metálica de fundo através de um resistor R. Quando a membrana é flexionada pela variação periódica de pressão, uma tensão V é gerada e passa pelo resistor, alimentando um pré-amplificador, acoplado ao amplificador (lock-in).

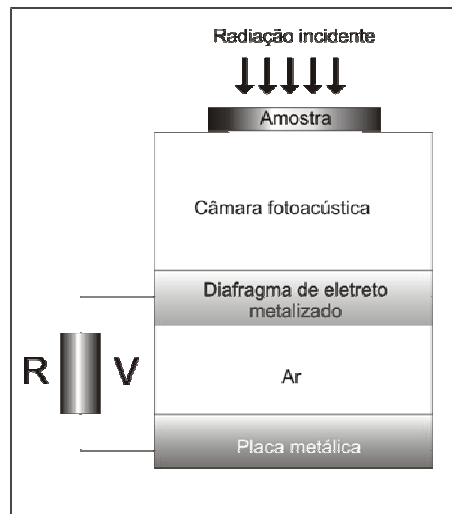


Figura IV. 8.2: Esquema da seção reta da célula OPC.

IV. 7.2. Mecanismos físicos geradores do sinal fotoacústico em sólidos

O principal mecanismo de geração do sinal fotoacústico em sólidos é a condução do calor gerado na amostra para o gás da célula fotoacústica. Esse mecanismo é denominado difusão térmica ou “pistão térmico” devido ao seu caráter modulado. Outro mecanismo de geração do sinal fotoacústico é a expansão térmica da amostra, ou seja, ao sofrer aquecimento pela absorção de radiação, a amostra se expande periodicamente, funcionando ela própria como um pistão vibratório, dando origem à onda acústica no gás. A principal contribuição destas ondas para o sinal fotoacústico ocorre para altas frequências de modulação [33]. Esse efeito é dominante em amostras com baixo coeficiente de absorção óptica e não depende do comprimento de difusão, uma vez que toda a absorção deve contribuir para a expansão térmica. O terceiro mecanismo de geração do sinal fotoacústico é a flexão termoelástica. Este mecanismo é observado quando a absorção da radiação modulada gera um gradiente de temperatura na amostra, perpendicular ao seu plano. Devido a esse gradiente, a expansão da amostra se torna dependente da espessura da amostra, resultando em flexão. Esse efeito é similar ao efeito “gongo” produzido no tambor, quando uma batida no centro provoca vibrações no plano. Este efeito é importante quando materiais porosos são investigados. Existem ainda outros mecanismos de geração, como liberação de gás em reações fotoquímicas ou fotossintéticas induzidas em folhas de plantas. A figura **IV. 8.3.** abaixo ilustra as três principais contribuições para o sinal fotoacústico.

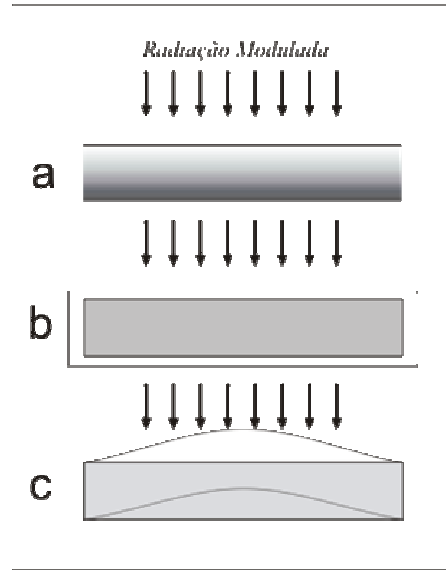


Figura IV. 8.3: Ilustração dos mecanismos fotoacústicos. a) difusão térmica b) expansão térmica c) flexão termoelástica.

IV. 8.4. Variação de pressão na célula e o sinal fotoacústico

O modelo teórico para descrever o fenômeno fotoacústico foi descrito por Rosencwaig-Gersho [34]. As condições de contorno para a configuração de célula OPC bem como as soluções das equações envolvidas podem ser encontradas na referência [35].

Assumindo-se que o material seja opaco à radiação incidente e que não haja fluxo de calor para o ambiente, as flutuações periódicas da pressão na célula δP para a configuração OPC são descritas pela expressão:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2} \exp(\omega t - \frac{\pi}{2})}{2\pi l_g T_0 k_s f \sinh(\sigma_s l_s)}, \quad (40)$$

onde P_0 e T_0 são a pressão e temperatura ambiente, I_0 é a intensidade da luz incidente, f é a frequência de modulação, l_i , k_i , α_i e σ_i são o comprimento, condutividade térmica, difusividade térmica e coeficiente de difusão do material i e γ relaciona a capacidade calorífica do ar e da amostra. A condição de opacidade significa que toda a radiação incidente é absorvida na região superficial da amostra. Como a equação acima engloba parâmetros térmicos intrínsecos do absorvedor, nos permite fazer simplificações relativas às suas propriedades térmicas.

Para amostras termicamente finas, $l_s \alpha_s \ll 1$ tem-se

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 \alpha_s \alpha_g^{1/2} \exp[j(\omega t - 3\frac{\pi}{4})]}{(2\pi)^{3/2} l_s T_0 k_s} \frac{1}{f^{3/2}}, \quad (41)$$

ou seja, o sinal detectado deve apresentar uma variação que depende do inverso de $f^{3/2}$.

Para amostras termicamente grossas $l_s \alpha_s \gg 1$, tem-se:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2} \exp[j(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s)] \exp[-l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}]}{\pi T_0 l_s k_s} \frac{1}{f}. \quad (42)$$

Esta expressão indica que a amplitude do sinal fotoacústico deve decrescer exponencialmente com a frequência de modulação. Assim, ela pode escrita como:

$$S = \frac{A}{f} \exp(-b\sqrt{f}), \quad (43)$$

onde $b = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}$. O coeficiente b pode facilmente ser encontrado fazendo um gráfico

$\ln S$ contra \sqrt{f} e ajustando uma reta na região linear.

A difusividade térmica α_s é então obtida através da expressão

$$\alpha_s = \pi \left(\frac{l_s}{b} \right)^2, \quad (44)$$

onde l_s é a espessura da amostra.

IV. 9. Espectroscopia de absorção ótica UV-VIS-IR.

A maneira mais simples e direta para investigação da estrutura de bandas de um semiconductor é realização de medidas de absorção óptica.

No processo de absorção, um fóton de energia conhecida excita um elétron de um estado de menor energia para um de maior. Se colocarmos então, um semiconductor sob a interação de um feixe de luz monocromática varrendo uma faixa de energia, podemos estudar as mudanças nas radiações transmitidas ou absorvidas. Através destes fenômenos aprendemos sobre as possíveis transições, distribuições de estados e, podemos encontrar a região proibida em energia (também chamada de *gap* de energia), onde elétrons da camada de valência são lançados para banda de condução.

Teoricamente, a absorção é expressa em termos de um coeficiente $\alpha(h\nu)$ que é definido como a taxa relativa de decaimento na intensidade da luz $L(h\nu)$ ao longo do seu caminho de propagação:

$$\alpha = \frac{d[L(h\nu)]}{dx}. \quad (45)$$

A absorção mais fundamental refere-se à interbandas, ou transições de éxcitons, para a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução.

É sabido que os arranjos geométricos dos átomos determinam as propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores como *gap* de energia, coeficiente de difusividade térmica, entre outros. Uma descrição detalhada da estrutura atômica de materiais e de sua dependência com os métodos de síntese é de grande importância para aplicação tecnológica. Em particular, nanopartículas, contendo algumas dezenas ou centenas de átomos podem apresentar propriedades físicas bastante diferentes das propriedades da matéria na escala macroscópica.

Podemos dizer que na escala nanométrica, os sistemas contêm átomos demais para que sejam entendidos por uma aplicação direta da mecânica quântica, mas ao mesmo tempo, não são grandes o suficiente para estarem completamente livres de efeitos quânticos. Informações sobre as transições interbandas e sobre mecanismos quânticos envolvidos nos processos de absorção óptica, podem ser encontrados na referência [36].

Usando a regra de ouro da teoria das perturbações para calcular a probabilidade de transição entre a banda de valência e a de condução, pode-se mostrar que o coeficiente de absorção α no semicondutor, de *gap* direto varia como:

$$\alpha(h\nu) \approx (h\nu - E_g)^{1/n}, \quad (46)$$

onde n é um número inteiro, ν é a frequência do feixe incidente e E_g é a energia correspondendo a região proibida (*gap*). Se $n=2$ implica que ocorre uma transição direta permitida, se $n = 2/3$, a transição é direta proibida, e se $n=1/2$ ou $1/3$ implica em transições indiretas, permitida e proibida respectivamente.

A relação entre a absorção A , coeficiente de absorção α , e a espessura d da amostra é dada por [37].

$$\alpha = \frac{A}{d}. \quad (47)$$

Porém, medidas realizadas em materiais sob a forma de pó, tanto cristalinos como amorfos, a espessura d da amostra e o coeficiente de absorção α se tornam impossíveis de se determinar, uma vez que a amostra é diluída em um material usado

como referência, por exemplo, KBr. Para contornar este problema reescreve-se a equação (46) usando a equação (47) como

$$Ah\nu = C(h\nu - E_g)^{1/n}, \quad (48)$$

onde C é uma constante a ser ajustada.

O método que se usa, portanto, para se obter o valor do gap óptico, com medidas de absorbância, consiste em determinar visualmente a região em que ocorre um aumento brusco na absorbância. Esta região é isolada e re-escrita em um gráfico $(Ah\nu)^n$ contra $h\nu$, onde é ajustada na região linear a equação (48) (escolhido o valor de n). O ajuste linear é extrapolado até o eixo das abscissas (para absorbância nula) e, o ponto de intersecção é o valor do *gap* [38].

IV. 11. Calorimetria diferencial de varredura.

A calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry-DSC*) é um método de medida bem estabelecido usado numa ampla escala de diferentes áreas de pesquisa. Medidas DSC permitem investigar a evolução térmica dos materiais e também avaliar grandezas como pureza, capacidade térmica, calor de transição, transições vítreas, relaxação térmica etc. e suas respectivas entalpias. As curvas DSC servem também para identificar substâncias, construir diagrama de fases e determinar graus de cristalinidade dos materiais. O sistema DSC consiste na detecção de um sinal elétrico gerado pela diferença de temperaturas entre o material de referência, cujo comportamento com a temperatura é conhecido, e o material que está sendo investigado.

IV. 11.1. Equipamento utilizado: configuração disco

Para esta dissertação foi utilizado o equipamento modelo DSC 2010, fabricado pela empresa TA Instruments. Este pertence à classe dos calorímetros de fluxo de calor do tipo disco, onde uma quantidade de calor é trocada entre o forno de aquecimento e a amostra via uma resistência térmica. A célula é formada por um cilindro de prata (forno) que transmite calor para as amostras através de um disco de constantan. As amostras ficam localizadas em duas plataformas existentes neste disco, simetricamente dispostas. Sob cada uma destas plataformas existe um disco de cromo e o termopar constantan-cromo resultante é utilizado para determinar a diferença de temperatura entre as plataformas. Um outro termopar localizado dentro da célula é utilizado para o controle da temperatura do sistema. A célula é preenchida com gás inerte (N_2) para evitar

oxidações. Uma característica deste tipo de DSC é que ele permite altas taxas de temperatura, com taxas de tempo constante, e com volume de amostra pequeno, apresentando uma alta sensibilidade por unidade de volume. Quando o forno é aquecido, o calor flui para as amostras através deste suporte em forma de disco, se por algum motivo o material mudar a forma como ele reage ao fornecimento de temperatura, gerará sinais diferenciais proporcionais à diferença das taxas de fluxo de calor entre a amostra e a referência.

$$\Phi_{FA} - \Phi_{FR} \propto \Delta T = T_A - T_R \quad (49)$$

O sinal correspondente á medida ΔT é sempre obtido como uma diferença de potencial elétrico, onde é analisado matematicamente em detalhes na referência [39].

CAPÍTULO V

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA PREPARAÇÃO DA LIGA NANOESTRUTURADA $Ga_{40}Se_{60}$ E DAS LIGAS AMORFAS Co_xNb_{1-x} ($x=0, 41$ e $0, 62$).

V.1. Liga nanoestruturada $Ga_{40}Se_{60}$.

Uma mistura de selênio (adquirido da empresa Alfa Aesar, na forma de pó e com pureza de 99,999%) e gálio (adquirido da empresa Aldrich, na forma sólida e com pureza de 99,999%), com composição nominal $Ga_{40}Se_{60}$ foram seladas em um cilindro de aço inoxidável, juntamente com algumas esferas maciças de aço inoxidável, de diâmetro $\Phi = 11$ mm, sob uma atmosfera de argônio. A razão entre as massas das esferas e da mistura era de 7:1. O cilindro foi montado no moinho Spex Mixer/mill, modelo 8000, mostrado na figura V.1. A fim de manter a temperatura de moagem próxima à temperatura ambiente, um sistema de ventilação (dois ventiladores) foi instalado próximo ao moinho para que as correntes de ar incidissem diretamente sobre o cilindro. Esse sistema também permite refrigerar o motor do moinho, possibilitando realizar moagem contínua por várias horas. O processo de moagem da mistura foi interrompido após 5 e 10 horas. Para cada interrupção uma pequena quantidade da mistura era retirada para análise por difração de raios x. Para o tempo de 5 horas uma fase cristalográfica bem diferente daquela correspondendo ao Se e ao Ga foi observada, além de uma coloração avermelhada, diferente do Se e do Ga puros. Aumentando o tempo de moagem observou-se uma melhor cristalização dessa fase.

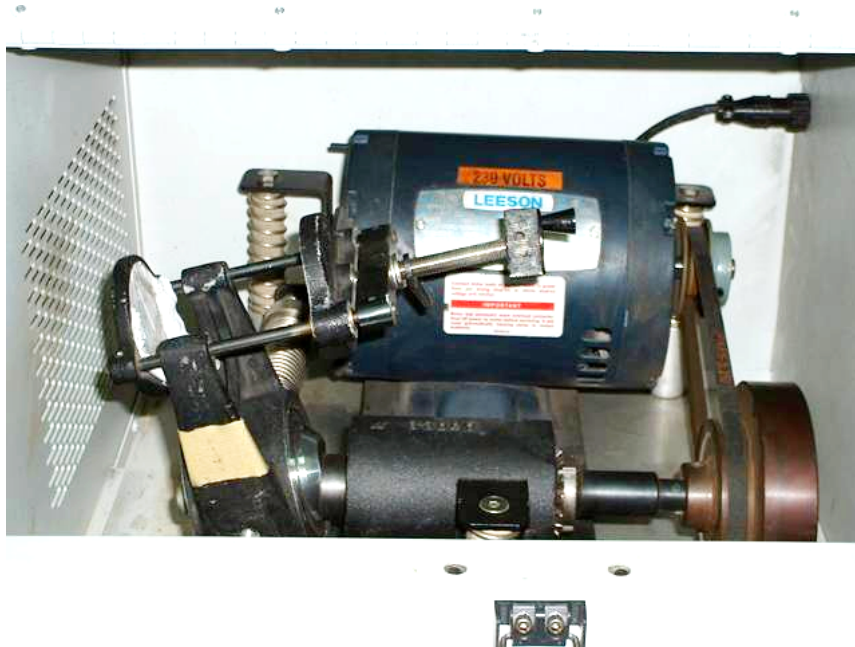


Figura V.1: Moinho SPEX/MIXER, modelo 8000.

O pó moído por 10 horas foi analisado usando a técnica de Fluorescência de raios x (EDX) para determinar a sua composição química e, conseqüentemente a composição da nova fase cristalográfica formada. O resultado encontrado foi 40 at. % Ga e 60 at. % de Se. Nenhum traço de elementos pertencentes ao meio de moagem (Fe, Cr, etc.) foi observado.

Para acompanhar a formação da liga $Ga_{40}Se_{60}$, todos os padrões de difração de raios x foram medidos no LSCM utilizando um difratômetro RIGAKU, modelo MINIFLEX, usando a radiação CuK_{α} ($\lambda = 0,15418nm$). Os padrões de difração apresentados nessa dissertação foram medidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS (Campinas), na linha XPD1, a qual usa um monocromador Si (1 1 1) e um analisador Ge (1 1 1) no feixe difratado. A energia do feixe incidente foi de 9500 eV ($\lambda = 0.130509$ nm). A energia e corrente média no anel do síncrotron eram de 1.37 GeV e 120 mA, respectivamente.

A estabilidade térmica da amostra moída foi estudada através da técnica de DSC, sob um fluxo de nitrogênio (N_2) numa célula DSC 2010 fabricada pela empresa TA Instruments. Com base nos resultados de DSC, a amostra moída durante 10 horas foi selada em um tubo de quartzo evacuado sob pressão de aproximadamente 10^{-3} Torr, e tratado a 723 K durante 6 horas e deixado resfriar naturalmente. Em seguida, um novo padrão de difração de raios x foi medido para essa amostra tratada.

Medidas de absorção fotoacústica visando obter o parâmetro físico difusividade térmica foram realizadas na amostra moída por 10 horas e na tratada termicamente. Estas medidas foram realizadas no LSCM em uma célula fotoacústica aberta (OPC). Para isto, as amostras foram comprimidas em forma de finas pastilhas de 10 mm de diâmetro e espessura 585 μm e 450 μm , respectivamente.

Medidas de absorbância em função do comprimento de onda nas amostras como moída e tratada termicamente foram feitas visando a determinação da região proibida em energia ou GAP ótico. Para isto utilizamos um espectrômetro Perkin-Elmer UV-VIS-NIR, modelo Lambda 19, existente no Departamento de Química da UFSC. As amostras foram diluídas em KBr. Uma outra pastilha de KBr foi usada como referência e calibração.

V.2. Ligas amorfas $\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x}$ ($x = 0,41$ e $0,62$)

As ligas $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$, e $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ foram produzidas a partir da mistura dos pós de cobalto e nióbio, ambos com alta pureza maior de 99.95 % e, com tamanhos de partículas menores que 10 μm . As composições iniciais das misturas eram $\text{Co}_{40}\text{Nb}_{60}$ e $\text{Co}_{60}\text{Nb}_{40}$. Os procedimentos para moagem foram os mesmos adotados para a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$. Para ambas as misturas, a razão entre as massas das esferas e da mistura era de 7:1. O tempo de moagem para foi de 37 horas. Após esse tempo de moagem, os padrões de difração de raios x mostravam halos difusos, os quais são característicos de uma fase amorfa. Sendo então a moagem finalizada. Cada mistura foi analisada usando a técnica de Fluorescência de raios x (EDX) para determinar a composição química das fases amorfas obtidas. Os resultados encontrados foram $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$, e $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$. Traço de ferro (< 4 at.%) proveniente do meio de moagem foi observado. Devido à pequena quantidade de Fe, sua contribuição para a liga foi desprezada.

O padrão de difração de raios x para a amostra $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ foi medido no LNLS na mesma estação usada para medir a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$. As condições das medidas foram as mesmas usadas para a liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$. O padrão de difração de raios x para a amostra $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ foi medido na linha XPD2, a qual usa um monocromador Si (1 1 1) e um analisador Ge (1 1 1) no feixe difratado. A energia do feixe incidente foi de 11004,8 eV ($\lambda = 0,12664895$ nm). A energia e corrente média no anel do síncrotron eram de 1.37 GeV e 120 mA, respectivamente.

CAPÍTULO VI

A seguir são apresentados os resultados alcançados para a liga nanoestruturada estudada nessa dissertação.

VI. 1. Liga nanoestruturada Ga₄₀Se₆₀.

VI. 1.1. Resultados de difração de raios x para a liga Ga₄₀Se₆₀ como moída.

A figura **VI. 1** mostra o padrão de difração de raios x medido para a mistura após 5 horas de moagem. Esse padrão de difração é bastante diferente daqueles para as substâncias Ga e Se puros, indicando que uma nova fase foi nucleada para esse tempo de moagem. Uma comparação desse padrão com aqueles para o sistema Ga-Se presentes no Banco de Dados Cristalográficos JCPDS [10] mostraram que a fase nucleada foi a do composto $\beta - Ga_2Se_3$ (cartão JCPDS-44-1012), com estrutura do tipo monoclínica ($a = 6,660\text{Å}, b = 11,650\text{Å}, c = 6,649\text{Å}, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 108,84^\circ$). É bem conhecido que a técnica Mechanical Alloying produz materiais mal cristalizados. Assim, é importante refinar os parâmetros estruturais para a fase obtida. Para isso, usamos o Método de Rietveld para refinamentos de estruturas de materiais policristalinos (programa computacional DBWS-9807). Como ponto de partida, usamos os dados cristalográficos (parâmetros de rede, grupo espacial, posições atômicas) para a fase Ga₂Se₃ monoclínica dados no cartão numero 35028, no Banco de Dados Cristalográficos *Inorganic Crystal Structure Database* – ICSD [40]. O padrão simulado e refinado também está mostrado na figura **VI. 1**. (linha menos ruidosa), enquanto os valores dos parâmetros refinados estão descritos na Tabela **VI. 1**. Tentativas de refinar as posições atômicas dos átomos da base no interior da célula unitária convencional não causaram melhora no ajuste. Assim, as posições originais foram mantidas. Da figura **VI. 1**, vemos um bom acordo entre os padrões medido e simulado. Vemos também que nas faixas angulares $22^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$ e $40^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ existem fortes evidências da presença halos difusos que são característicos de uma fase amorfa. Isso é reforçado pelo desacordo com a simulação. Como era de esperar esta fase não pode ser simulada através da função “background” presente no programa DBWS-9807. Essa versão do programa computacional calcula a densidade teórica do modelo da estrutura. Assim, para os parâmetros mostrados na Tabela **VI. 1**, a densidade calculada é $\rho = 5,143 \text{ g/cm}^3$.

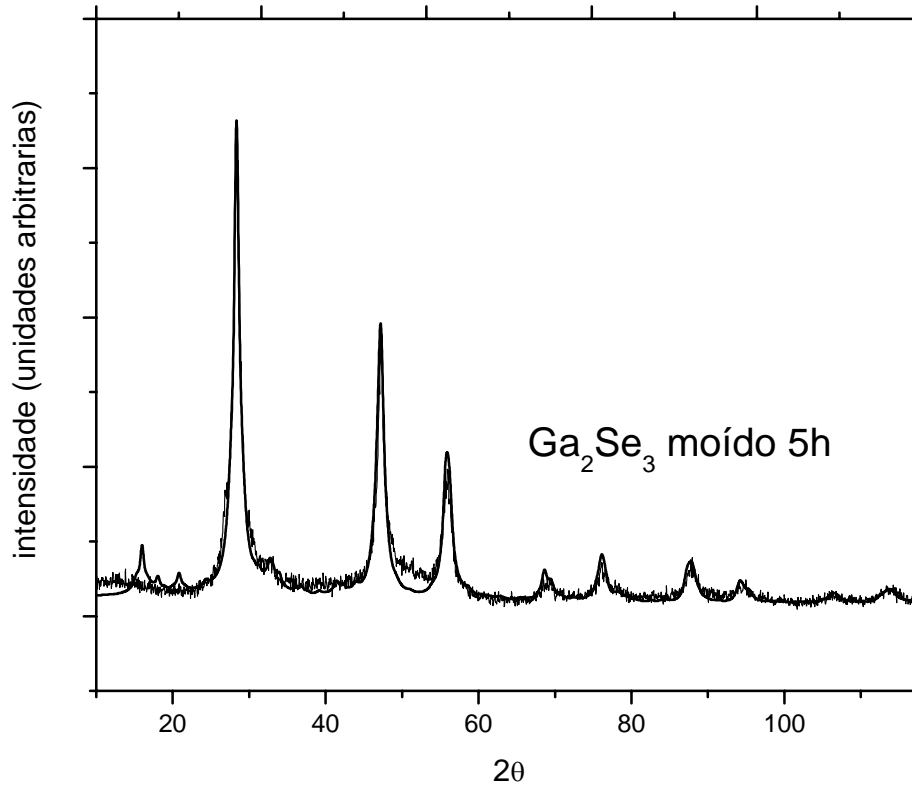


Figura VI. 1.: Padrão de difração de raios x para liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ obtida após 5 horas de moagem: experimental (linha ruidosa) e simulado (linha lisa) $\lambda=0,15418$ nm.

É conhecido que em um padrão de difração de raios x a largura dos picos é inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristalitos e as microdeformações presentes nas células unitárias convencionais [41]. É também sabido que materiais produzidos por mechanical alloying apresentam estrutura nanométrica e muitas deformações nas células unitária [42]. A figura **VI. 1.** mostra os picos associados à fase $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ bastante alargados, quando comparados a monocristais, sugerindo que a fase obtida após 5 horas de moagem possui uma estrutura nanométrica.

O tamanho médio dos cristalitos $\langle d \rangle$ e a microdeformação σ_p podem ser calculados através da expressão [43]:

$$\left(\frac{\beta_t \cos \theta}{C\lambda} \right)^2 = \frac{1}{\langle d^2 \rangle} + \sigma_p^2 \left(\frac{\sin \theta}{C\lambda} \right)^2, \quad (50)$$

onde $C=0,91$ e λ é o comprimento de onda usado. O gráfico linear $\beta_i^2 \cos^2 \theta / \lambda^2$ contra $\sin^2 \theta / \lambda^2$ fornece $\langle d \rangle$ e σ_p . Os valores encontrados para a fase $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ mostrada na figura VI. 1. estão listados na Tabela VI. 1.

A figura VI. 2. mostra o padrão de difração de raios x medido para 10 horas de moagem. Uma comparação desse padrão com aquele mostrado na figura VI. 1. indica que não ocorreu mudança de fase com o aumento do tempo de moagem. Vemos também ainda a presença da fase amorfa. Aparentemente, o único efeito do aumento do tempo de moagem foi melhorar a taxa de cristalização. Assim, esse padrão foi simulado e os dados cristalográficos ajustados pelo método Rietveld de forma análoga a aquele medido para 5 horas de moagem. Os parâmetros refinados estão mostrados na Tabela VI. 1. e o padrão simulado está reproduzido na figura VI. 2.

Analogamente ao padrão correspondente ao tempo de 5 horas de moagem, o tamanho médio dos cristalitos e a taxa de microdeformação foram calculados. Os valores obtidos estão listados na Tabela VI. 1.

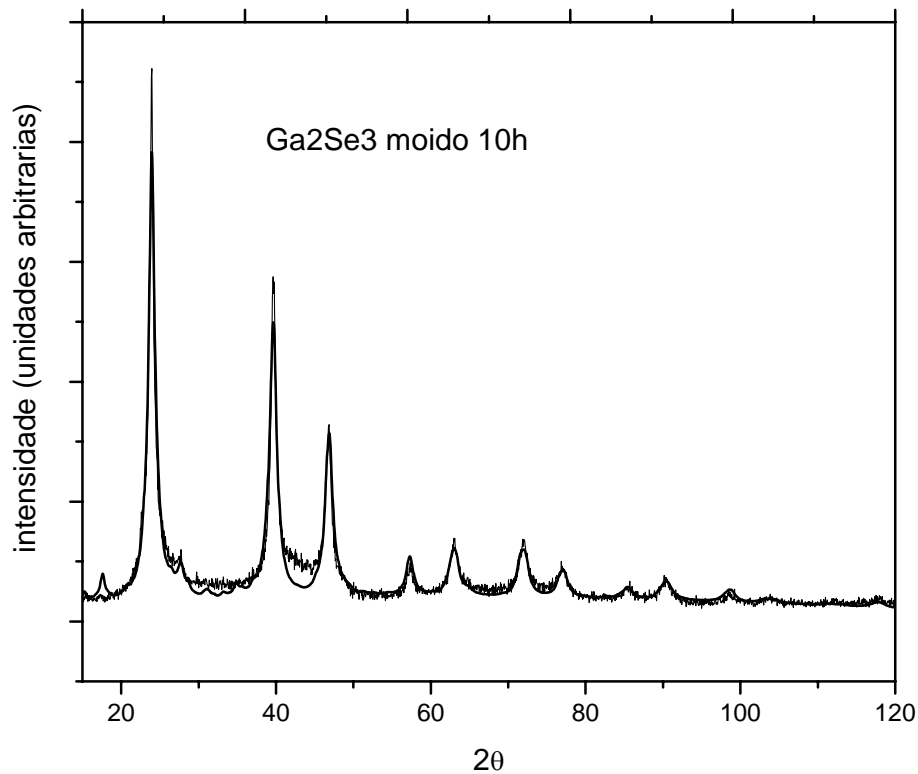


Figura VI. 2: Padrão de difração de raios x para liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ obtida após 10 horas de moagem: experimental (linha ruidosa) e simulado (linha lisa) $\lambda=0,130509$ nm.

A estabilidade térmica da fase monoclinica $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ obtida após 10 horas de moagem foi investigada através da técnica DSC. A Figura VI. 3. mostra o espectro de fluxo de calor contra temperatura absoluta medido com uma taxa de aquecimento constante de 10K/min. Nesta figura também esta mostrada o espectro correspondente a uma segunda medida consecutiva, nas mesmas condições, na amostra já cristalizada. Essa segunda medida tinha como objetivo verificar a cristalização da fase amorfa e processos de crescimento de grãos da fase nanoestruturada.

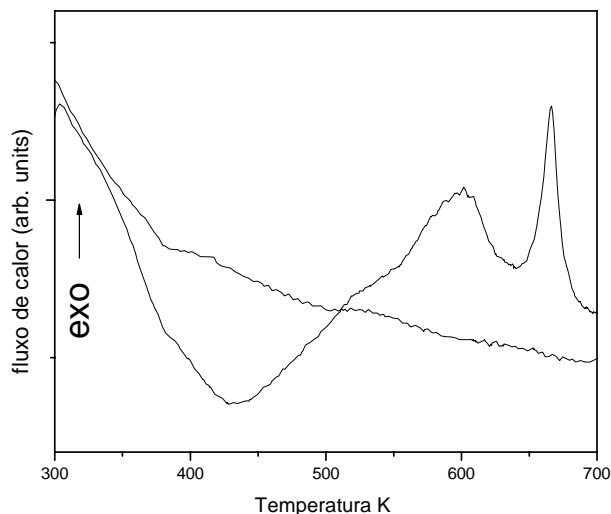


Figura VI. 3.: Espectro DSC para liga $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ após 10 horas de moagem, medido a taxa de aquecimento constante de 10 K/min, sob fluxo de N_2 .

O espectro DSC correspondente à primeira medida mostra um largo pico endotérmico entre $300\text{K} \leq T \leq 530\text{K}$, um largo pico exotérmico entre $530\text{K} \leq T \leq 640\text{K}$ e um estreito pico exotérmico localizado em $\approx 666\text{K}$. O espectro DSC correspondente à segunda medida mostra somente uma linha com a intensidade diminuindo de forma monótona. Uma comparação entre essas duas curvas permite associar diretamente o pico endotérmico visto entre $300\text{K} \leq T \leq 530\text{K}$ como sendo a temperatura de transição vítrea e o pico exotérmico visto em $\approx 666\text{K}$ como sendo a temperatura de cristalização da fase amorfa. O pico exotérmico observado entre $530\text{K} \leq T \leq 640\text{K}$ está associado com mecanismo de crescimento de grãos e eliminação de microdeformações existente na fase monoclinica $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$.

A variação de entalpia está relacionada com a área sob o pico presente no espectro DSC. Para os dois picos exotérmicos os valores calculados foram: $\Delta H = 3.1 \text{ Jg}^{-1}$

para a relaxação estrutural e $\Delta H=1.6 \text{ Jg}^{-1}$ para o processo de cristalização da fase amorfa.

Baseado no pico de cristalização da fase amorfa, a amostra referente a 10 horas de moagem foi tratada termicamente a temperatura de 713 K, durante 5 horas, sendo resfriada nas condições ambiente.

Figura **VI. 4.** mostra o padrão de difração de raios x referente à amostra tratada termicamente. Uma comparação desse padrão com aquele mostrado na figura **VI. 1.** indica que não ocorreu nucleação de novas fases cristalinas além da já existente. Por outro lado, vemos o total desaparecimento da fase amorfa. Esse resultado sugere que a composição da fase amorfa era igual à composição da fase nanoestruturada. Esse padrão foi simulado e os dados cristalográficos refinados de forma análoga a aquele medido para 5 e 10 horas de moagem. O padrão simulado está reproduzido na figura **VI. 4.** e os parâmetros refinados estão listados na Tabela **VI. 1.**

Na figura **VI. 4.** observam-se o aumento na intensidade e o estreitamento dos picos associados à fase monoclinica $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ e o desaparecimento da fase amorfa.

Analogamente aos padrões correspondentes aos tempos de 5 e 10 horas de moagem, o tamanho médio dos cristalitos e a taxa de microdeformação foram calculados. Os valores obtidos estão listados na Tabela **VI. 1.**

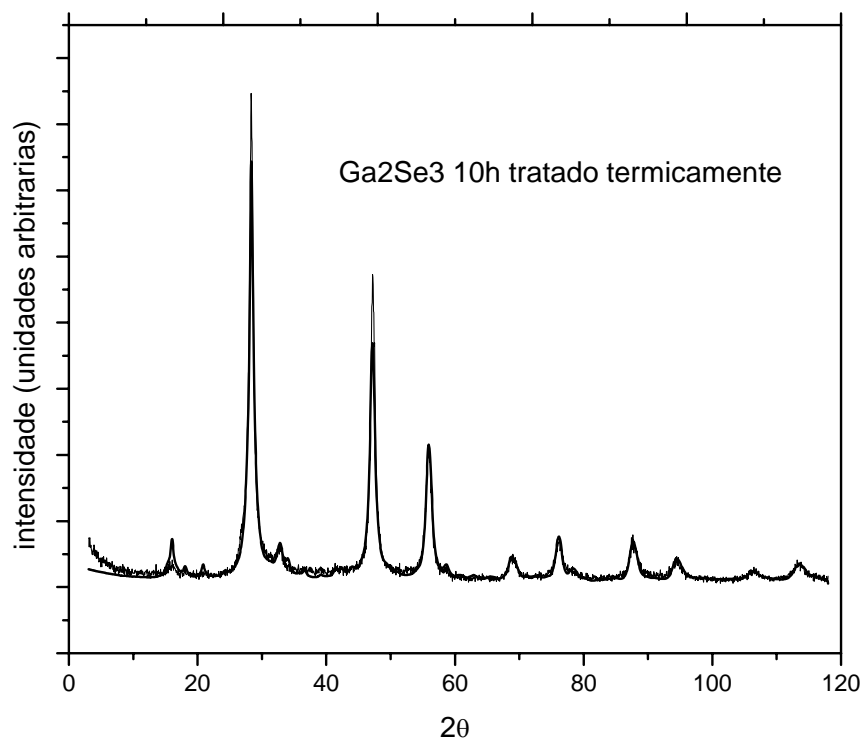


Figura VI. 4.: Padrão de difração de raios x para liga Ga₄₀Se₆₀ obtida após 10 horas de moagem e tratada termicamente a 713 K: experimental (linha ruidosa) e simulado (linha lisa) $\lambda=0,15418$ nm.

Visando calcular a energia de ativação E_a necessária para promover a cristalização da fase amorfa presente na amostra moída durante 10 horas, espectros DSC foram medidos com diferentes taxas de aquecimento constantes. Esses espectros estão mostrados na figura **VI. 5**. Os valores das temperaturas de pico T_c e as referidas taxas de aquecimento τ estão indicados na figura. Como era de se esperar, T_c aumenta quando a taxa de aquecimento aumenta.

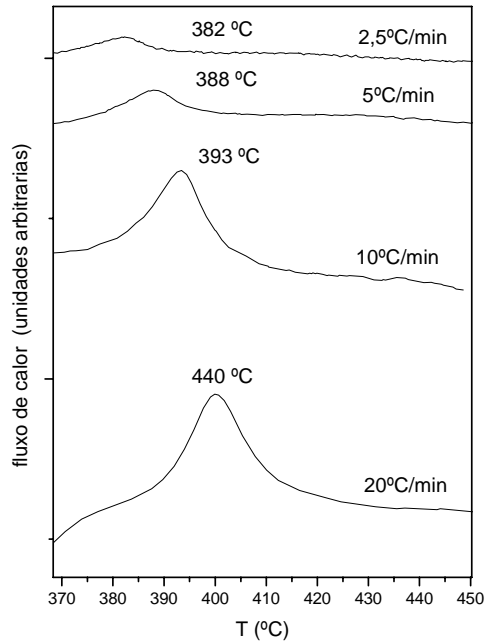


Figura VI. 5.: Espectros DSC para liga Ga_2Se_3 , com diferentes taxas de aquecimento constantes. Taxas de aquecimento e temperaturas de cristalização da fase amorfa estão indicadas na figura.

A energia de ativação E_a pode ser calculada usando os valores das temperaturas de pico de cristalização T_c medidas para diferentes taxas de aquecimentos constantes na equação de Kissinger [44] mostrada abaixo

$$\ln\left(\frac{\tau}{T_c^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_c} + c, \quad (51)$$

onde $R=8,31\text{J/mol K}$ é a constante molar dos gases, e c é uma constante arbitrária. Um gráfico linear de $\ln\left(\frac{\tau}{T_c^2}\right)$ contra $\frac{1}{T_c}$ permite o cálculo direto da energia de ativação E_a .

A figura **VI. 6.** mostra o gráfico obtido e a reta sólida é o ajuste para esses dados experimentais. Da inclinação dessa reta foi calculado um valor de $E_a= 1113,4\text{Jg}^{-1}$.

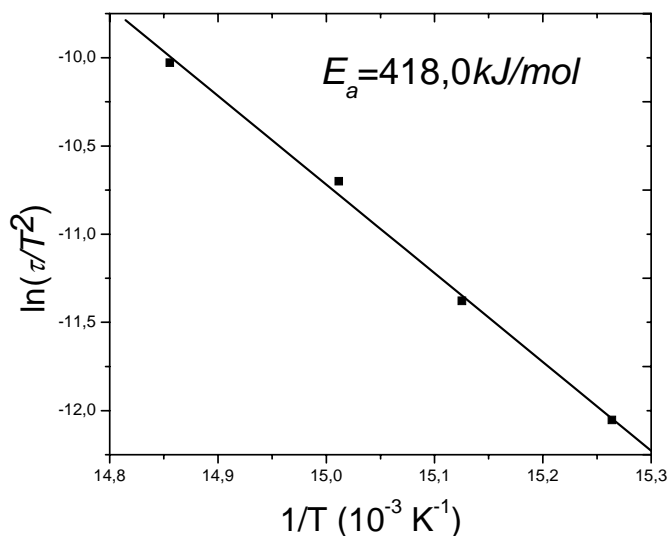


Figura VI. 6.: Linearização da equação de Kissinger para o cálculo da energia de ativação.

	5h	10h	tratado	ICSD
a (Å) =	6,6651	6,6366	6,6567	6,6608
b (Å) =	11,6485	11,6466	11,6019	11,6516
c (Å) =	6,6240	6,6532	6,6508	6.6491
β (graus) =	109,1	109,1	109,1	108,8
d (nm) \approx	10,4	7,5	10,5	
σ % \approx	0,9	2,0	1,8	
ρ (g/cm ³)	5,143	5,160	5,147	5,118

Tabela VI. 1.: Parâmetros estruturais obtidos para a fase monoclinica Ga₄₀Se₆₀ em diferentes estágios de processamento e os valores do banco de dados JCPDS.

VI. 1.2. Medidas de absorvância óptica

O valor da energia correspondente à região proibida (gap óptico) E_g na amostra moída durante 10 horas e após o seu tratamento térmico (tt) foi calculado a partir de espectros de absorvância medidos para ambas as amostras. A figura VI. 7. mostra os espectros de absorvância para comprimentos de onda entre $\lambda=500$ nm e 1200 nm. Ambas as amostras, como moída e tratada termicamente, mostram a região de absorção eletrônica entre bandas ocorrendo na região compreendida entre $\lambda=550$ nm e 750 nm. O pequeno deslocamento (*shift*) vertical entre as duas curvas está relacionado com a

eliminação de defeitos, crescimento de grãos e eliminação da fase amorfa na amostra tratada termicamente.

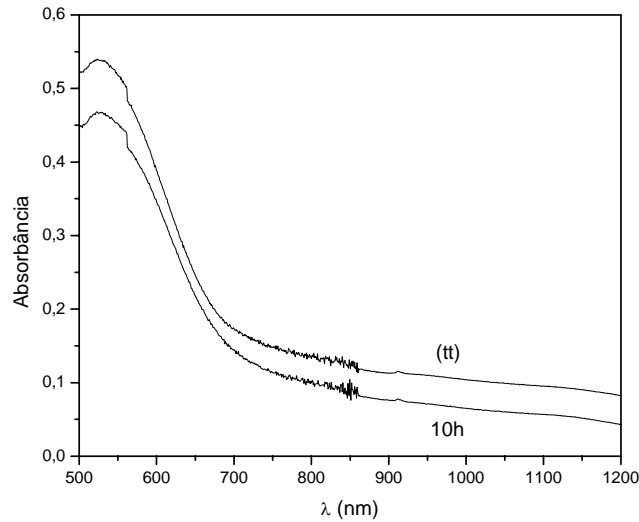


Figura VI. 7.: Curva de absorbância óptica para a amostra de $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$: como moída (10h) e tratada termicamente (tt).

A Figura VI. 8. mostra os gráficos de $(Ah\nu)^2$ contra $h\nu$ para a região entre $\lambda=550$ nm e 750 nm. A extrapolação para $(Ah\nu)^2 = 0$ da reta tangente ao ponto de maior inclinação da subida de absorção fornece o valor de E_g . Para as amostras como moída e tratada termicamente os valores obtidos foram $E_g^{(10h)} = 1,85\text{eV}$ e $E_g^{(tt)} = 1,89\text{eV}$, respectivamente.

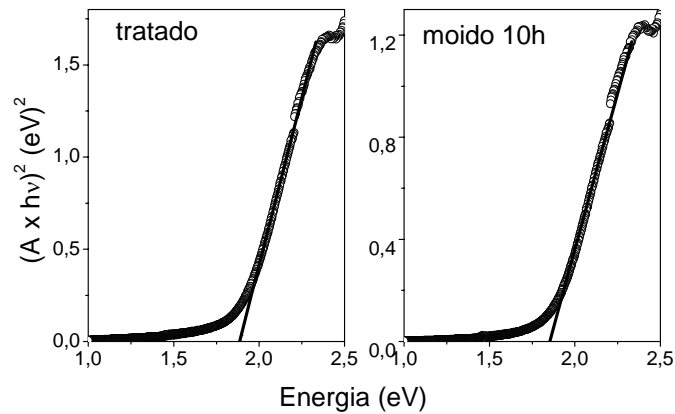


Figura VI. 8.: Cálculo da energia correspondente a região proibida (gap óptico) para as amostras como moída (10h) e tratada termicamente (tt).

VI. 1.3. Medida de absorção fotoacústica

Nesta Seção apresentamos o cálculo do parâmetro difusividade térmica α a partir da amplitude do sinal fotoacústico. O conhecimento do parâmetro α depende da “história” da amostra. A figura VI. 9. mostra o sinal fotoacústico medido em função da frequência de modulação do chopper para as amostras Ga₄₀Se₆₀ após 10 horas de moagem e tratada termicamente. Dessa figura observamos um pequeno deslocamento (*shift*) vertical entre as duas curvas. Esse deslocamento está relacionado com a eliminação de defeitos, crescimento de grãos e eliminação da fase amorfa na amostra tratada termicamente.

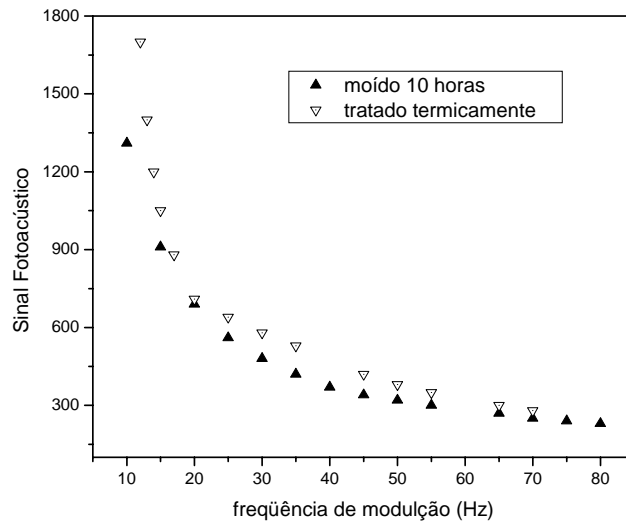


Figura VI. 9.: Espectros fotoacústicos como coletado para a amostra moída por 10 horas e após tratamento térmico.

O parâmetro difusividade térmica α pode ser calculado para o regime termicamente espesso, onde ocorre à predominância do mecanismo de difusão térmica, e o sinal fotoacústico segue a expressão (43). O parâmetro α está relacionado com o coeficiente angular da reta ajustada a linearização da expressão (43) como mostrado abaixo

$$\ln S = \ln \frac{A}{f} - b\sqrt{f} . \quad (52)$$

Assumindo que $\ln \frac{A}{f}$ varia pouco, o gráfico $\ln S$ contra \sqrt{f} apresenta uma região aproximadamente reta, onde o mecanismo de difusão térmica é predominante como mostra a figura VI. 10.

Nesta figura observamos que a região linear presente no sinal fotoacústico medido para a amostra tratada termicamente apresenta um desvio no sentido de altas frequências. Esse desvio pode estar associado com a contribuição do mecanismo expansão térmica da amostra, o qual contribui o sinal fotoacústico em altas frequências de modulação [33].

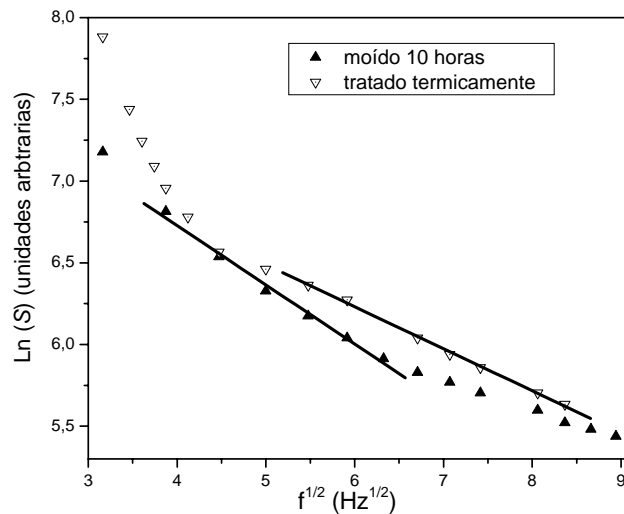


Figura VI. 10.: Obtenção do parâmetro difusividade térmica considerando o regime termicamente espesso do sinal fotoacústico.

Podemos distinguir na figura VI. 10. que existe uma descontinuidade no sinal fotoacústico para a amostra moída durante 10 horas em aproximadamente $6,7 \text{ Hz}^{1/2}$. Essa mudança está associada à transição de regime termicamente espesso para o regime termicamente fino. A região que melhor satisfaz a equação (43) está compreendida entre $3,9$ e $6,8 \text{ Hz}^{1/2}$. Considerando o coeficiente angular da reta ajustada nesse intervalo e a espessura da amostra, o valor do parâmetro difusividade térmica encontrado foi $\alpha=0,082 \text{ cm}^2/\text{s}$. Para a amostra tratada termicamente podemos distinguir dois diferentes intervalos de frequência: $3,2$ ---- $4,5 \text{ Hz}^{1/2}$ e $5,5$ ---- $8,3 \text{ Hz}^{1/2}$. O primeiro intervalo foi descartado por estar associado ao regime termicamente fino. Para o segundo intervalo, assumindo que toda a contribuição para o sinal fotoacústico esteja associada ao mecanismo difusão térmica embora haja fortes evidências da presença de uma

contribuição do mecanismo expansão térmica e, o valor calculado para o parâmetro difusividade térmica foi $\alpha=0,097 \text{ cm}^2/\text{s}$.

VI. 2. Discussões referentes aos resultados alcançados para a liga nanoestruturada Ga₄₀Se₆₀ estudada nessa dissertação.

De acordo com a figura VI. 1, após 5 horas de moagem, vemos a fase monoclinica Ga₄₀Se₆₀ juntamente com uma fase amorfa. Ambas as fases, nanoestruturada e amorfa, dão evidência de serem estáveis com o aumento do tempo de moagem.

É interessante observar que o volume da célula unitária convencional monoclinica obtida para a liga Ga₄₀Se₆₀ produzida por Mechanical Alloying é sempre menor do que aquele dado no Banco de Dados ICSD (Volume = 488,50 Å³). Para a liga como moída, o aumento do tempo de moagem de 5 para 10 horas introduz uma deformação na base da célula monoclinica e aumento da célula ao longo do eixo *c*. Essa deformação deve estar associada ao aumento de concentração de defeitos na célula com o aumento do tempo de moagem. Isso é confirmado pela redução no tamanho médio dos cristalitos (aumento do volume da componente interfacial) e aumento na taxa de microdeformação.

O tratamento térmico promoveu um aumento no tamanho médio dos cristalitos, como era esperado e uma ligeira redução no volume da célula monoclinica (Volume = 485,37 Å³). Porém, seu efeito foi muito pequeno na redução da taxa de microdeformação.

Tendo em vista que o espectro DSC correspondente à segunda medida mostra somente uma linha com a intensidade diminuindo de forma monótona, permite concluir que todos os processos físicos presentes na amostra, quando da primeira medida DSC, são irreversíveis. Isso corrobora que o largo pico endotérmico entre $300K \leq T \leq 530K$ e o pico exotérmico visto em $\approx 666K$ correspondem à temperatura de transição vítrea e a temperatura de cristalização da fase amorfa, enquanto o largo pico exotérmico entre $530K \leq T \leq 640K$ está associado com mecanismo de crescimento de grãos e eliminação de microdeformações existente na fase monoclinica Ga₄₀Se₆₀.

Recentemente, pesquisadores do LCSM produziram a liga equiatômica GaSe, na fase amorfa usando a técnica Mechanical Alloying [8]. O espectro DSC medido para aquela liga mostrou os seguintes valores para temperaturas de transição vítrea e de

cristalização em aproximadamente $T_g = 348$ K e $T_c = 733$ K, respectivamente muito diferente da liga $Ga_{40}Se_{60}$. Outra diferença observada entre a fase amorfa relatada nessa dissertação e a fase amorfa GaSe está na variação de entalpia associada com o processo de cristalização: para a liga GaSe foi calculado um valor de $\Delta H = 51.0$ Jg⁻¹ enquanto para a possível liga $Ga_{40}Se_{60}$ foi calculado um valor de $\Delta H=1.6$ Jg⁻¹.

As interpretações dos picos exotérmicos e endotérmicos observados no espectro DSC são corroboradas pelo padrão de difração de raios x medido para a amostra tratada termicamente. Nesse padrão vemos o completo desaparecimento da fase amorfa e nenhum surgimento de uma nova fase cristalina, o que indica que a composição da fase amorfa é próxima a inicial. O estreitamento e aumento das intensidades dos picos da fase nanoestruturada confirmam a presença efetiva do mecanismo associado com crescimento de grãos durante o tratamento térmico. Por outro lado, parece-nos que o tratamento térmico não foi muito efetivo na eliminação das microdeformações presentes nessa fase nanoestruturada, conforme mostram os parâmetros de rede refinados para a amostra tratada termicamente quando comparados com aqueles dados no cartão ICSD para a mesma fase cristalina.

O processo *Mechanical Alloying* promove um produto final contendo uma elevada concentração de defeitos de vários tipos e tamanhos médios de cristalitos de dimensões nanométricos. Também o elevado tempo de moagem pode causar contaminação do produto final por impurezas provenientes do meio de moagem (cilindro, esferas e atmosfera). Por outro lado, é bem conhecido na literatura [38] que defeitos e impurezas presentes em produtos finais introduzem estados extras (aprisionantes também chamados de *trap states*) ligeiramente abaixo da banda de valência ou ligeiramente acima da banda de condução. Também está bem documentado na literatura [38] que materiais policristalinos e/ou possuindo estrutura nanométrica apresenta uma borda de absorção ótica larga em comparação com o mesmo material na forma de cristal. Esse alargamento causa imprecisão na determinação do valor da energia da região proibida (*gap* ótico). De acordo com a Ref. [38], diferença de $\pm 0,1$ eV entre valores encontrados para o mesmo material é aceitável. Assim, a diferença dos valores calculados para a liga nanoestruturada $Ga_{40}Se_{60}$ como moída e após tratamento térmico estão dentro dos valores aceitáveis para a energia da região proibida. Isto é corroborado pelos valores reportados na literatura para a liga Ga_2Se_3 , a saber: 1,793 eV [6], 2,070 eV [45] e 2,40 eV [46].

Foi observado um aumento de $\Delta\alpha = 0,015\text{cm}^2/s$ no valor do parâmetro difusividade térmica quando a amostra $\text{Ga}_{40}\text{Se}_{60}$ foi tratada termicamente. Esse aumento está diretamente associado com a eliminação de defeitos, crescimento de grãos e o aumento do grau de cristalinidade da amostra. Esses mecanismos são responsáveis pelo aumento nas contribuições provenientes dos mecanismos associados à expansão térmica da amostra após o tratamento térmico.

CAPÍTULO VII

A seguir são apresentados os resultados alcançados para a liga amorfa $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ ($a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$) estudada nessa dissertação.

VII. 1. Resultados

A figura **VII. 1.** mostra o padrão de difração de raios x (também chamado de espalhamento difuso de raios x) medido em função do módulo do vetor momento transferido $K = (4\pi/\lambda) \text{sen } \theta$ para a amostra amorfa $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$, após 37 horas de moagem. Vale lembrar que a energia do feixe de raios x no LNLS era igual a $E = 11004.8 \text{ eV}$ ($\lambda = 1,12664895 \text{ \AA}$), permitindo alcançar um valor de $K_{max} = 9,975 \text{ \AA}^{-1}$ e uma resolução $\Delta R = 0,63 \text{ \AA}$. Nesta figura, podemos observar dois halos, um intenso e largo centrado em $K = 2,93 \text{ \AA}^{-1}$ e outro menos intenso entre $K = 3,9 \text{ \AA}^{-1}$ e $K = 5,7 \text{ \AA}^{-1}$, subdividido em dois, o qual é característico dos sólidos amorfos. A forma simétrica do primeiro halo indica que a fase amorfa é bem homogênea.

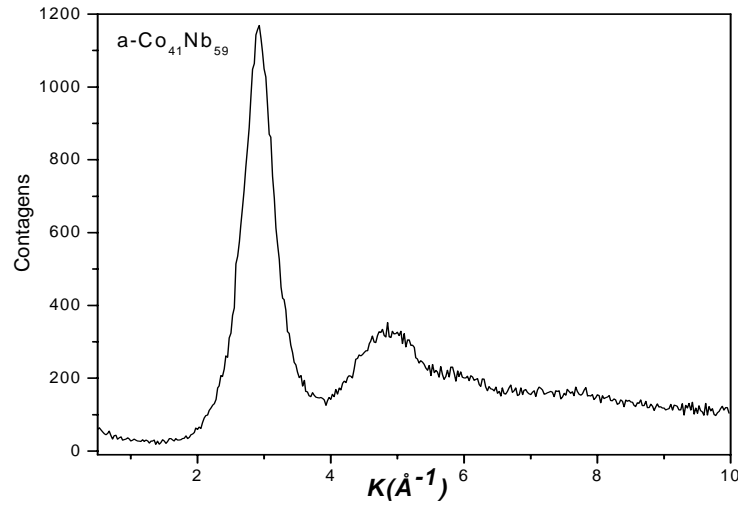


Figura VII. 1.: Padrão de espalhamento difuso de raios x medido para a liga Co₄₁Nb₅₉, após 37 horas de moagem.

A figura **VII. 2.** mostra o padrão medido por difração de elétrons, feita em um Microscópio Eletrônico de Transmissão no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Nesta figura observamos a presença de somente um anel intenso e, todos os demais bastante difusos. O anel intenso indica a existência de uma estrutura de curto alcance, enquanto os anéis difusos indicam que a fase amorfa é bem homogênea. Esses resultados ratificam aqueles observados na figura **VII. 1.**

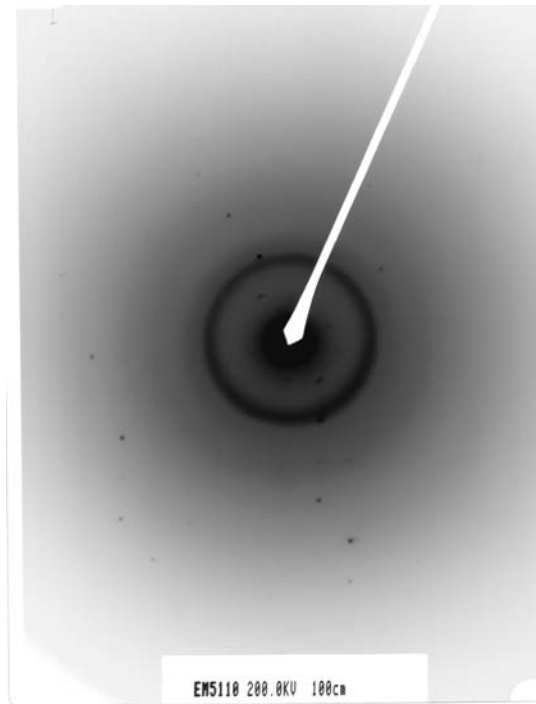


Figura VII. 2.: Micrografia por difração de elétrons

A figura **VII. 3.** mostra a intensidade normalizada por átomo médio, $I_a(K)$, obtida de acordo com a equação (22). A perfeita sobreposição a curva teórica $\langle f^2(K) \rangle + I^{Compton}(K)$ indica a excelente qualidade da normalização.

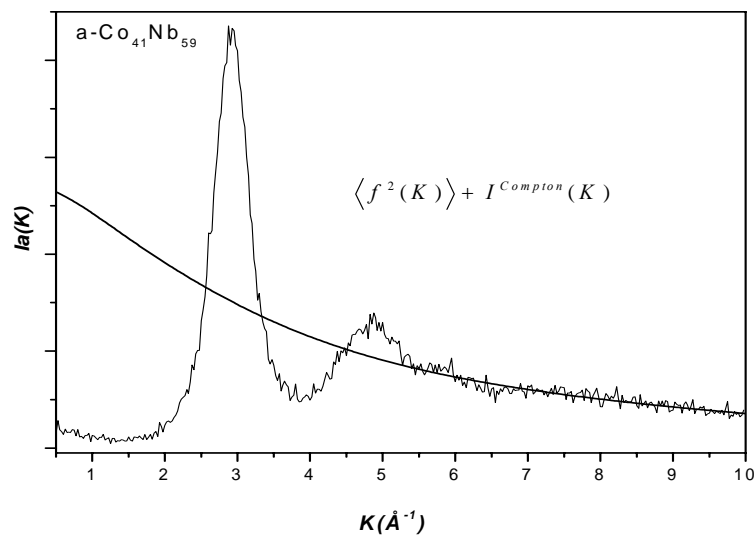


Figura VII. 3.: Intensidade normalizada por átomo médio, $I_a(K)$, para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$.

A figura **VII. 4.** mostra o fator de estrutura total $S(K)$ obtido de acordo com a equação (15). Este fator de estrutura total é uma soma ponderada dos fatores de estruturas parciais S_{CoCo} , S_{CoNb} e S_{NbNb} .

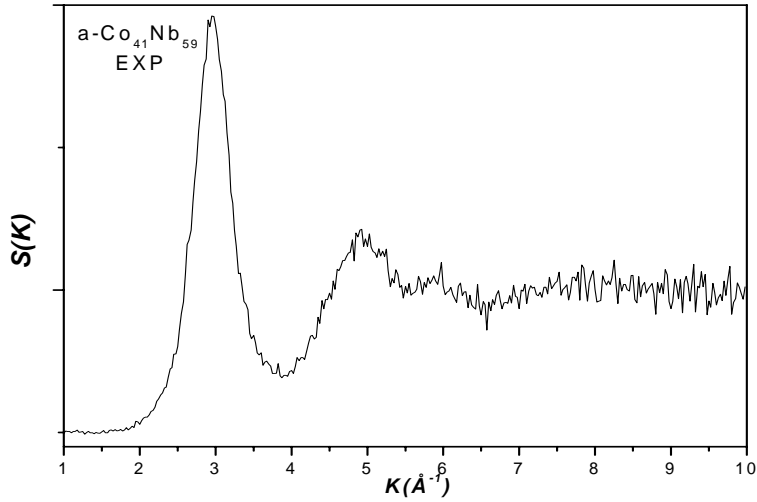


Figura VII. 4.: Fator de estrutura atômica total para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$.

A figura **VII. 5.** mostra os pesos $W_{ij}(K)$ que ponderam o fator de estrutura total visto na figura **VII. 4.** Desta figura vemos que a contribuição do fator de estrutura parcial S_{CoCo} para o fator de estrutura total é de no máximo 10%, o que nos leva a concluir que a obtenção de informações sobre as correlações atômicas Co-Co é uma tarefa difícil, enquanto que é mais fácil para as correlações atômicas Co-Nb e Nb-Nb.

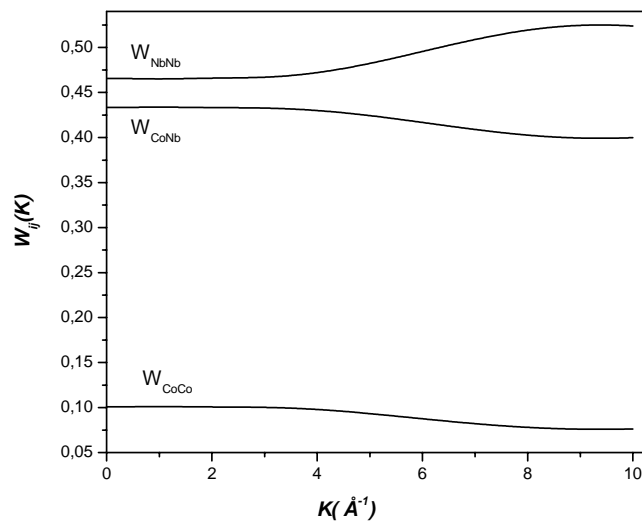


Figura VII. 5: Valores dos pesos de ponderação $W_{ij}(K)$ para os fatores de estrutura parciais $S_{ij}(K)$ para a liga $\alpha\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$.

A figura **VII. 6.** mostra a função distribuição radial reduzida $\gamma(R)$ obtida a partir da Transformada de Fourier do fator de estrutura total $S(K)$, conforme a equação (28). Os quatro picos vistos nessa figura correspondem às camadas atômicas dos primeiros até os quartos vizinhos. Porém, não é possível identificá-los. As camadas atômicas são bem separadas. A parte inicial da função $\gamma(R)$ antes da camada correspondente aos primeiros vizinhos é descrita pela função linear $4\pi\rho_0R$, onde ρ_0 é a densidade da liga em átomos/ Å^3 . Assim, a densidade da liga $\alpha\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ pode ser calculada a partir do coeficiente descrito pela equação (29). O valor calculado é $\rho_0 = 0,0707$ átomos/ Å^3 (9,27 g/cm^3).

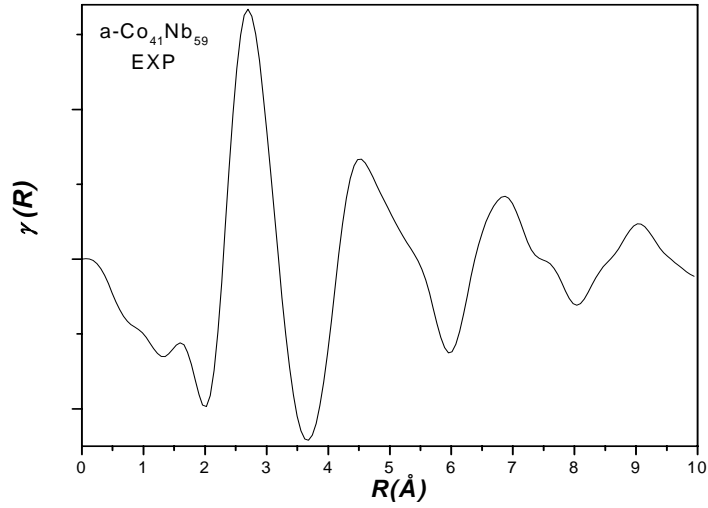


Figura VII. 6.: Função distribuição radial reduzida $\gamma(R)$ para liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$.

A figura VII. 7. mostra a função de distribuição radial $RDF(R)$ obtida a partir da função distribuição radial reduzida $\gamma(R)$, de acordo com a equação $RDF(R) = 4\pi\rho_0 + R\gamma(R)$.

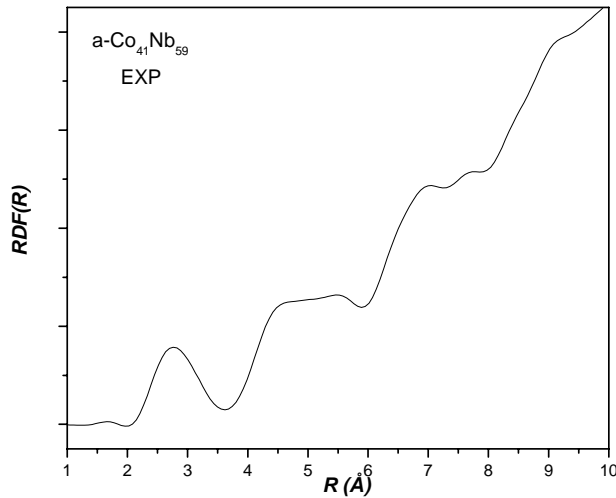


Figura VII. 7.: Função distribuição radial total para liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$.

De acordo com a equação (26) descrita no Capítulo III, para a determinação dos fatores de estrutura parciais S_{CoCo} , S_{CoNb} e S_{NbNb} são necessários pelo menos três medidas independentes do fator de estrutura total $S(K)$. Esses fatores independentes podem ser obtidos fazendo medidas do padrão de espalhamento difuso em energias próximas a

borda K de absorção do Co (7,709 keV) e do Nb (18,9 keV) e uma terceira entre elas. Para realizar essas medições necessita-se de fonte de radiação síncrotron e, no LNLS a energia máxima alcançada na linha XRD é de 14 keV e, portanto, a borda K do Nióbio não pode alcançada.

Recentemente, foi desenvolvido por McGreevy *et al* [47] o método de simulações Monte Carlo Reverso (RMC) que está resumidamente descrito no Capítulo III. Este método vem sendo aplicado por diversos pesquisadores em outros países [47-51] e por nós [52,53] para determinar a estrutura atômica local de ligas amorfas. O fator de estrutura total mostrado na figura VII. 4. foi usado como dado de entrada para o uso deste método. Para a simulação RMC foi considerado um total de 5000 átomos (2050 átomos de cobalto e 2950 átomos de Nióbio) distribuídos em uma caixa cúbica de aresta igual $L = 41 \text{ \AA}$. Foi também assumido como vínculo físico a menor distância interatômica (início da função gaussiana descrevendo a camada atômica correspondente aos primeiros vizinhos) para os pares Co-Co, Co-Nb e Nb-Nb como sendo de $1,9 \text{ \AA}$. Essa escolha foi feita de modo que as funções parciais de distribuição de pares $G(R)_{ij}$ não apresentasse corte na primeira camada atômica. A figura VII. 8 mostra a simulação RMC do fator de estrutura total, considerando o valor da densidade igual a $\rho = 9,27 \text{ g/cm}^3$.

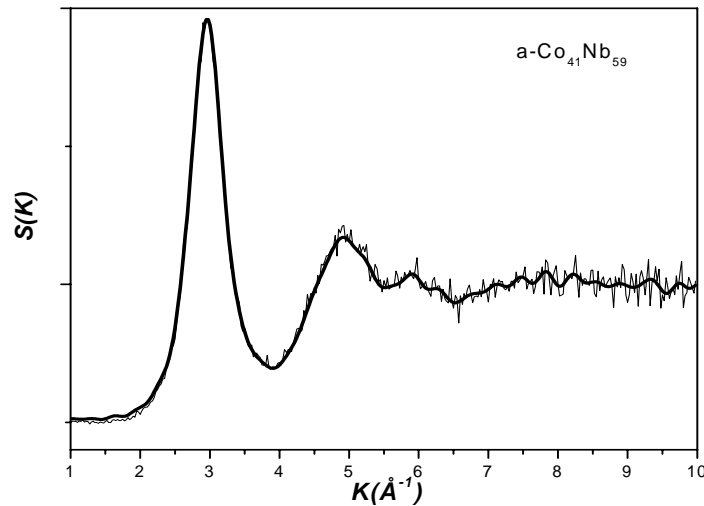


Figura VII. 8.: Fator de estrutura total para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ obtido para a densidade igual a $\rho = 9,27 \text{ g/cm}^3$: experimental (linha ruidosa) e simulado pelo método Monte Carlo reverso (linha cheia e grossa).

A figura VII. 9. mostra a superposição das funções $\gamma(R)$ totais obtidas a partir das Transformadas de Fourier dos fatores de estrutura totais experimentais e simulados. Desta figura podemos observar uma excelente concordância entre as funções experimental e simulada.

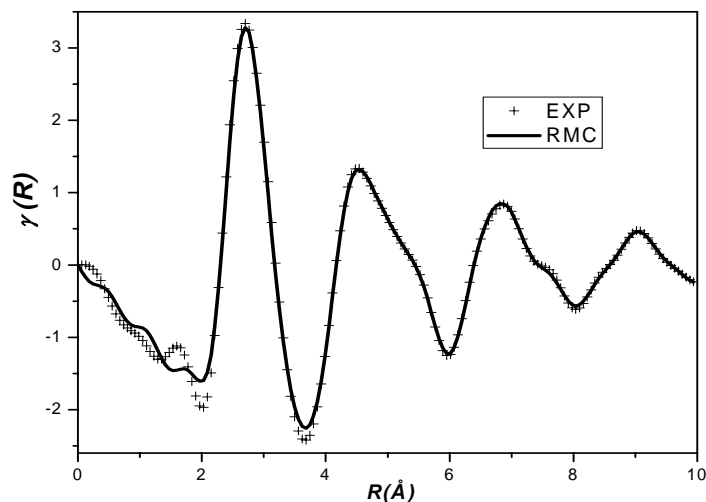


Figura VII. 9.: Função distribuição radial reduzida total $\gamma(R)$ total para a liga a-Co₄₁Nb₅₉ : experimental (cruzes) e simulada pelo método RMC (linha cheia) .

A figura VII. 10. mostra os fatores de estrutura parciais $S_{Co-Co}(K)$, $S_{Co-Nb}(K)$ e $S_{Nb-Nb}(K)$ obtidos da simulação pelo método RMC. Podemos ver que devido à pequena contribuição das correlações atômicas Co-Co para o fator de estrutura total, o fator $S_{Co-Co}(K)$ apresenta um nível de ruído maior que os outros dois.

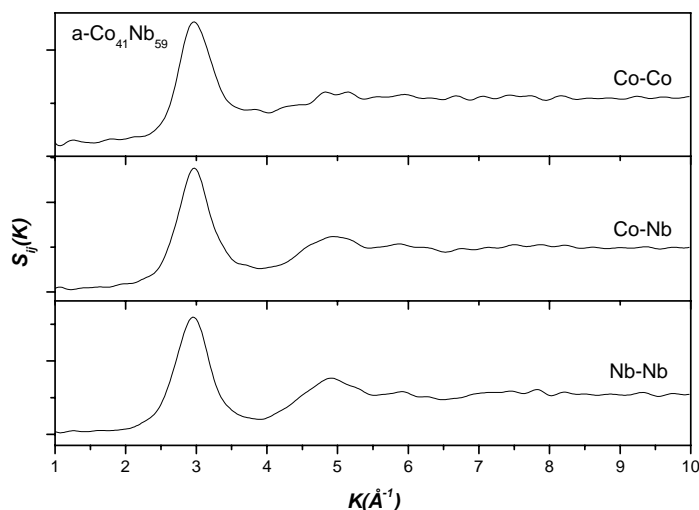


Figura VII. 10.: Fatores de estruturas parciais gerados pelo método RMC.

A figura VII. 11. mostra as funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{ij}(R)$ provenientes da simulação pelo método RMC. Podemos observar que devido à pequena contribuição das correlações atômicas Co-Co para o fator de estrutura total, a função parcial $\gamma_{Co-Co}(R)$ possui um nível de ruído maior que as funções parciais $\gamma_{Co-Nb}(R)$ e $\gamma_{Nb-Nb}(R)$. As camadas atômicas correspondentes aos primeiros vizinhos são bem definidas e separadas nas três funções.

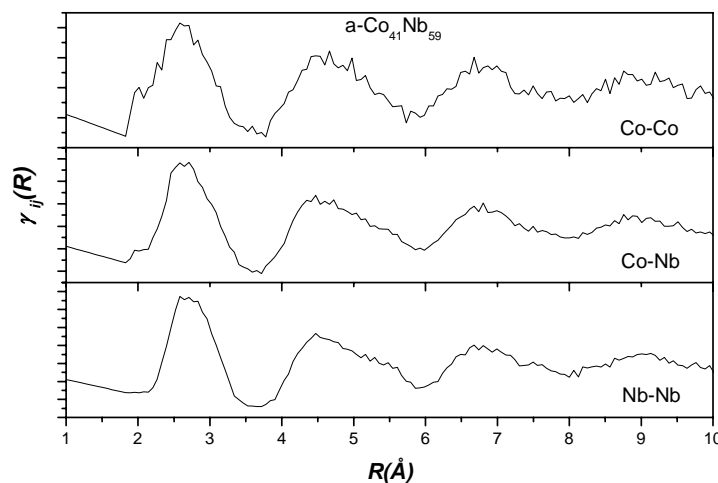


Figura VII. 11.: Funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{ij}(R)$ obtidas pelo método RMC para a liga a-Co₄₁Nb₅₉.

As figuras VII. 12.(a-c) mostram as funções parciais distribuição de pares $G_{Co-Co}(R)$, $G_{Co-Nb}(R)$ e $G_{Nb-Nb}(R)$ provenientes da simulação pelo método RMC. Similarmente as funções $\gamma_{ij}(R)$, estas apresentam as mesmas características, i.e, níveis de ruído e camadas bem separadas. Estas figuras mostram claramente que a camada correspondente aos primeiros vizinhos Co-Nb e Nb-Nb são assimétricas, evidenciando a presença de duas ou mais subcamadas. Assim, a definição direta da distância média (valor do máximo) desses pares atômicos fica prejudicada. Para encontrarmos o valor médio para esses pares atômicos, ajustamos à primeira camada atômica (primeiro pico) assumindo que esta é descrita por duas ou mais subcamadas. O melhor ajuste foi obtido considerando duas subcamadas. Detalhes dos ajustes estão ilustrados em cada figura. As distâncias interatômicas médias obtidas foram $R_{Co-Co}=2,62\text{Å}$, $R_{Co-Nb}=2,73\text{ Å}$ e $R_{Nb-Nb}=2,77\text{ Å}$ como mostrado na Tabela VII.1.

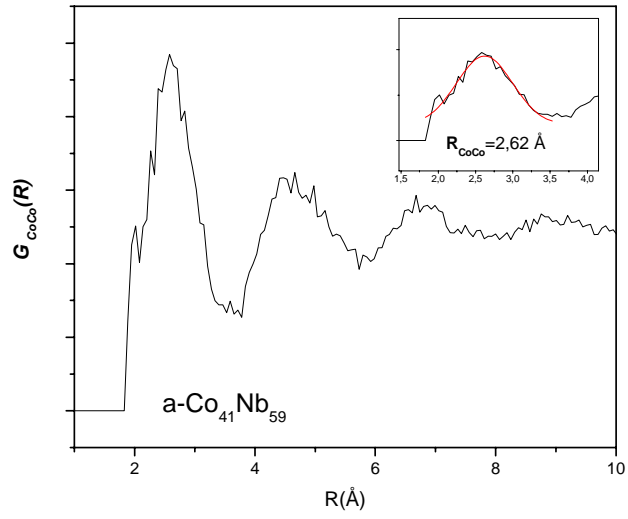


Figura VII. 12-a: função distribuição de pares $G_{Co-Co}(R)$.

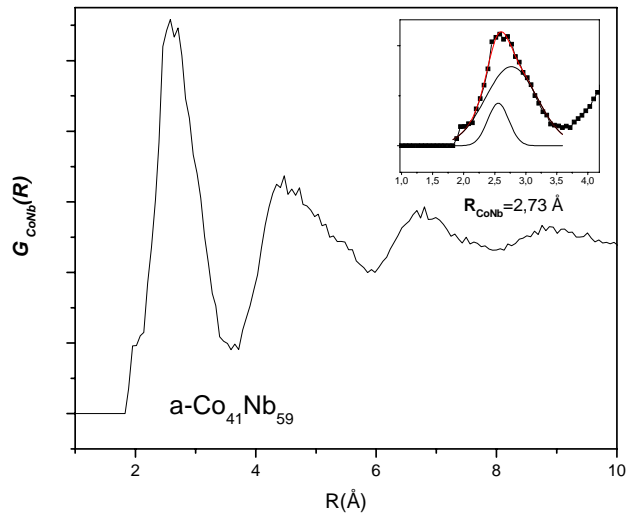


Figura VII. 12-b: função distribuição de pares $G_{Co-Nb}(R)$.

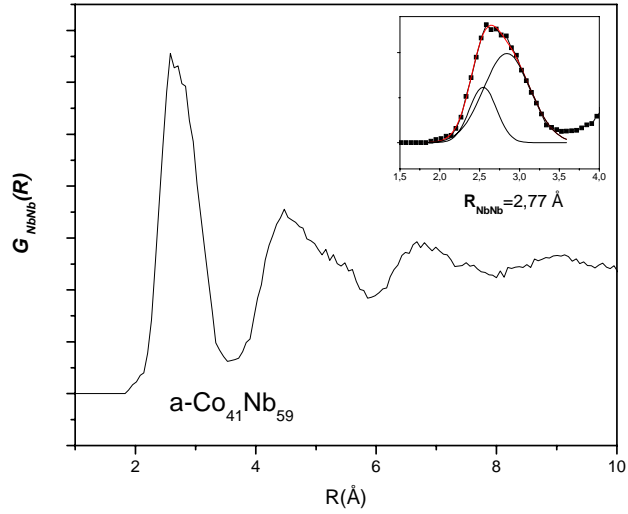


Figura VII. 12-c: função distribuição de pares $G_{Nb-Nb}(R)$.

A figura VII. 13. mostra as funções parciais distribuição radial $RDF(R)_{ij}$ obtidas usando a equação (27). O número de primeiros vizinhos é calculado integrando o primeiro pico de cada função $RDF(R)_{ij}$. Os valores encontrados estão mostrados na Tabela VII. 1.

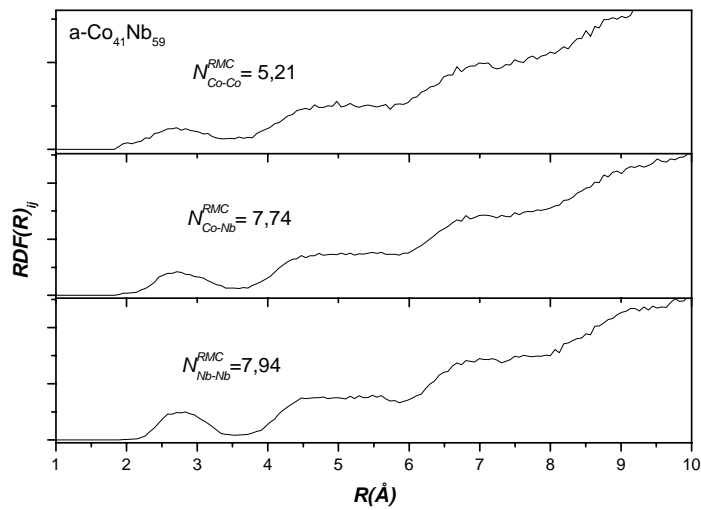


Figura VII. 13.: Funções parciais distribuição radial $RDF(R)$ obtidas da simulação pelo método RMC para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$.

N_{CoCo}	N_{CoNb}	N_{NbCo}	N_{NbNb}	$R_{CoCo} (\text{Å})$	$R_{CoNb} (\text{Å})$	$R_{NbNb} (\text{Å})$
5,2	7,7	5,4	7,9	2,62	2,73	2,77

Tabela VII. 1.: Número de coordenação e distância interatômica para os primeiros vizinhos na liga amorfa $\alpha\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$.

A figura **VII. 14.** mostra as distribuições de ângulos de ligação para os primeiros vizinhos Nb-Nb-Nb, Nb-Co-Nb e Co-Nb-Co (o ângulo está centrado no átomo do meio) obtidas da configuração atômica final gerada pela simulação RMC.

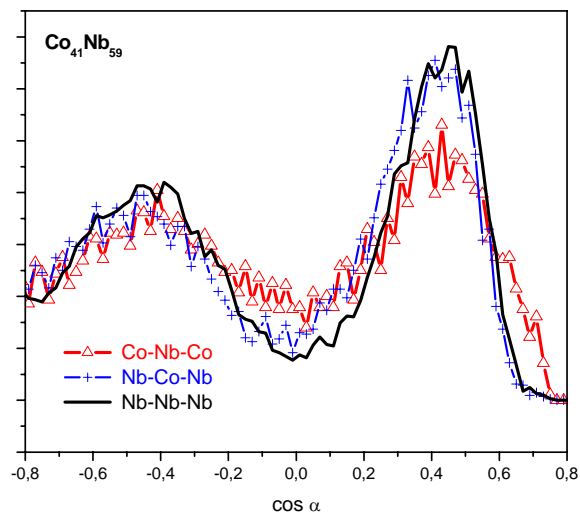


Figura VII. 14. Distribuição de ângulos obtidos da simulação RMC.

A figura **VII. 15.** mostra curva de histerese residual medida para a amostra $\alpha\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ a temperatura de $T = 10$ K. A magnetização residual em função do campo magnético aplicado apresenta um baixo valor. Também vemos que a curva de histerese não apresenta magnetização de saturação, o que é característico de fase paramagnética.

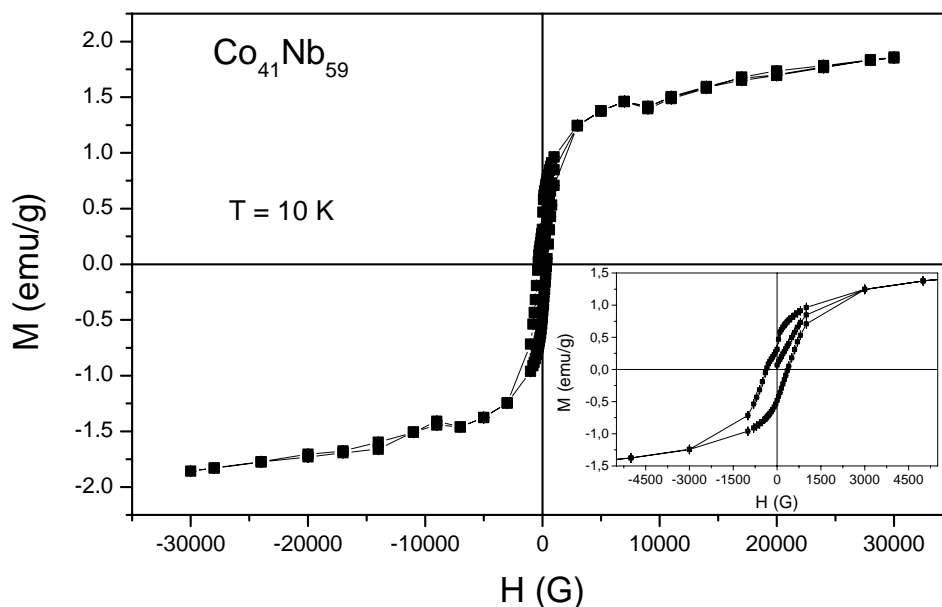


Figura VII. 15.: Curva de magnetização residual para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ medida a temperatura $T = 10\text{ K}$.

VII. 2. Discussões referentes aos resultados alcançados para a liga amorfa $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$.

Da Tabela VII. 1. podemos observar que os átomos Co e Nb possuem em torno de 13 primeiros vizinhos. Este resultado indica que ambos têm papéis aproximadamente iguais para a formação da rede topológica amorfa, a qual é formada por esferas (átomos) de diâmetros muito próximos. Os raios atômicos dos átomos de Co e Nb são $1,25\text{ \AA}$ e $1,43\text{ \AA}$, respectivamente. Este fato é corroborado pela similaridade das distribuições de ângulos de ligação Nb-Nb-Nb e Nb-Co-Nb, mostradas na figura VII. 14. Outra evidência é que o pico referente aos primeiros vizinhos Co-Co-Co, localizado em $\cos\alpha \approx 0,4$ na distribuição de ângulos de ligação Co-Nb-Co é ligeiramente menor do que para a distribuição de ângulos de ligação Nb-Co-Nb, a qual sugere que o átomo de Co tem um comportamento especial na formação da rede amorfa.

A ordem química de curto alcance (CSRO) presente na liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ pode ser bem descrita pelo parâmetro de Warren α_W , dado pela equação (34) do Capítulo IV. Usando os números de coordenação para os primeiros vizinhos listados na Tabela VII.1. obtemos $\alpha_W = 0,001$. Este valor indica que a ordem química de curto alcance é predominantemente randômica. Esta informação torna interessante fazer a comparação

entre os dados obtidos pelo método RMC e aqueles previstos pelo modelo de empilhamento aleatório de esfera rígida (AHS).

É bem conhecido que a intensidade do halo principal nos fatores parciais de estrutura $S_{ij}^{AHS}(K)$ gerados pelo modelo AHS são mais intensos que os $S_{ij}(K)$ experimentais. O fator de estrutura total gerado pelo modelo AHS é

$$S^{AHS}(K) = \sum_{i=1}^2 W_{ij}(K) S_{ij}^{AHS}(K). \text{ Assim, para uma comparação direta com } S(K)$$

experimental o fator de estrutura total $S^{AHS}(K)$ deve ser multiplicado por uma função exponencial $\exp(-\sigma^2 K^2)$ de modo a introduzir um efeito “térmico” que alarga e diminui a intensidade dos picos (simulando um aumento na desordem ou entropia). No modelo AHS, o parâmetro fator de empacotamento f_p desloca as posições dos picos como um todo. Assim, o parâmetro f_p é obtido quando seu valor permite que as posições dos máximos principais dos fatores de estrutura totais $S(K)$ e $S^{AHS}(K)$ se superpõem. O valor de σ^2 é obtido comparando-se diretamente as funções $\gamma(R)$ e $\gamma^{AHS}(R)$, que são as Transformadas de Fourier de $S(K)$ e $S^{AHS}(K)$, ou as demais funções derivadas dessas duas. Quando ocorrem a melhor superposição entre elas, então o valor de σ^2 é encontrado. Para a liga a-Co₄₁Nb₅₉ o melhor ajuste foi obtido considerando $f_p= 0,8$ e $\sigma^2=0,06$, conforme mostra a figura **VII.16**. A densidade atômica média para o modelo AHS $\rho^{AHS} = 9,72 \text{ g/cm}^3$ foi obtida usando o mesmo procedimento aplicado para a liga a-Co₄₁Nb₅₉.

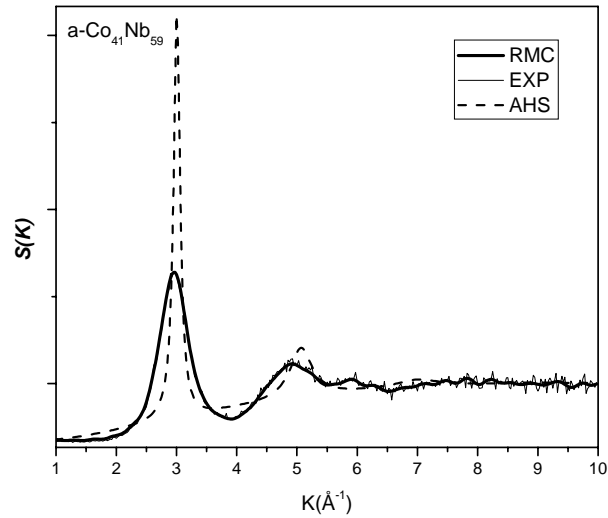


Figura VII. 16.: Fator de estrutura total da liga $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ experimental, o fator de estrutura simulado por RMC e o fator de estrutura total gerado pelo modelo AHS ($f_p=0,8$).

A figura VII. 17. mostra a excelente concordância entre a função distribuição radial experimental $RDF(R)$ e aquela prevista pelo modelo AHS $RDF^{AHS}(R)$ para as condições assumidas. A melhor concordância ocorre na região das duas primeiras camadas interatômicas. Nas seguintes ocorre maior divergência, porém a forma das camadas apresenta uma semelhança.

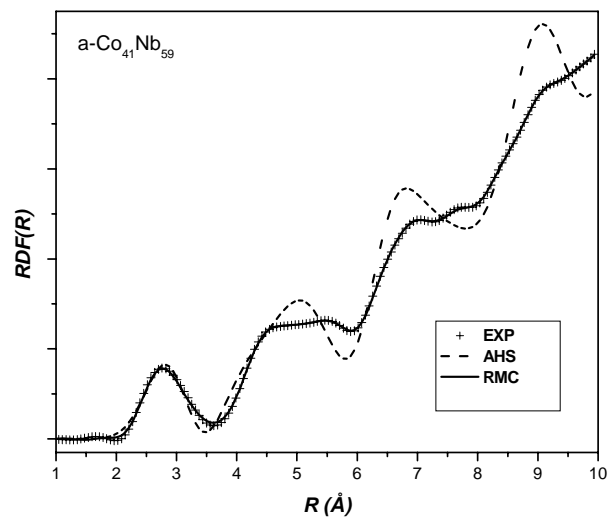


Figura VII. 17.: Função $RDF(R)$ experimental, $RDF(R)$ obtida do método RMC e $RDF(R)$ obtida do modelo AHS.

As funções $S_{ij}^{AHS}(K)$, $\gamma_{ij}^{AHS}(R)$ e $RDF_{ij}^{AHS}(R)$ estão mostradas nas figuras VII.18., VII.19. e VII.20., respectivamente, juntamente com aquelas provenientes da simulação RMC. Podemos observar um bom acordo entre elas. Esses resultados sugerem que a estrutura da liga a-Co₄₁Nb₅₉ é predominantemente randômica devido às semelhanças com os dados do modelo AHS.

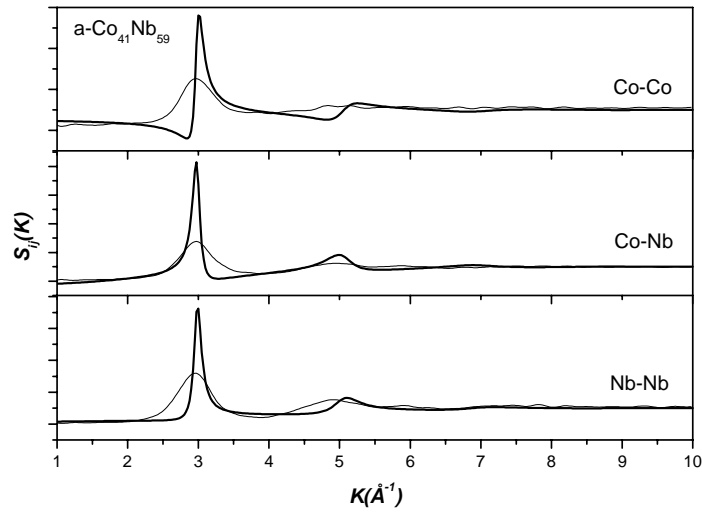


Figura VII. 18.: Fatores de estrutura parciais da liga Co₄₁Nb₅₉ obtidos pelo método RMC (linha fina) e do modelo AHS (linha grossa).

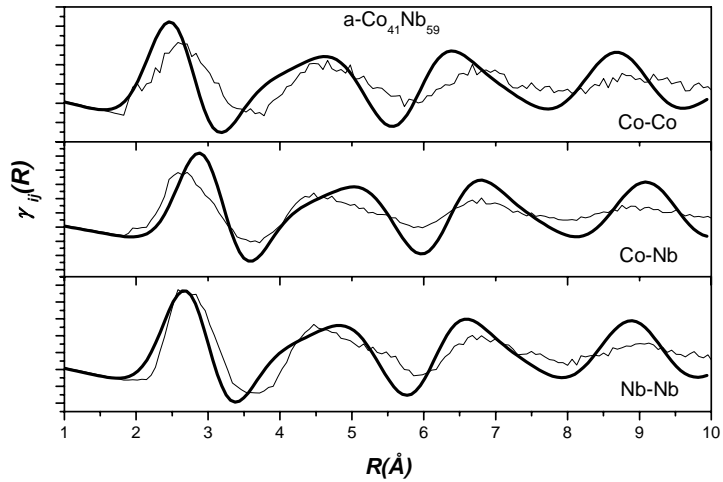


Figura VII. 19.: Funções parciais $\gamma_{ij}(R)$ da liga Co₄₁Nb₅₉ obtidas pelo método RMC (linha fina) e as $\gamma_{ij}(R)$ do modelo AHS (linha grossa).

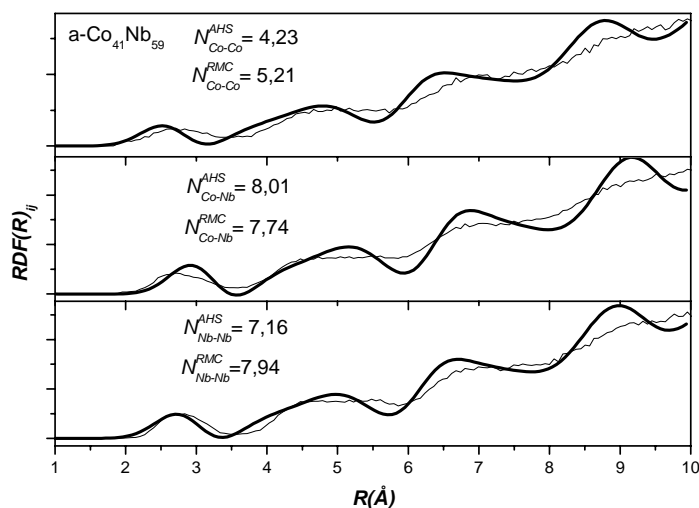


Figura VII. 20.: Funções parciais $RDF(R)$ da liga $Co_{41}Nb_{59}$ obtida pelo método RMC (linha fina) e as RDF 's do modelo AHS (linha grossa).

Os Números de Coordenação e distâncias interatômicas para os primeiros vizinhos foram calculados, como já descrito anteriormente e estão listados na Tabela VII. 2. Desta tabela observamos uma excelente concordância entre esses dados cristalográficos.

	N_{CoCo}	N_{CoNb}	N_{NbCo}	N_{NbNb}	R_{CoCo} (Å)	R_{CoNb} (Å)	R_{NbNb} (Å)	ρ (g/cm ³)
RMC	5,2	7,7	5,4	7,9	2,62	2,73	2,77	9,27
AHS	4,2	8,0	5,6	7,2	2,60	2,80	3,00	9,72
Co_3Nb	6,0	6,0	12,0	4,0	2,38	2,78	2,90	8,94
Co_2Nb	6,0	6,0	12,0	4,0	2,44	2,81	2,93	9,04
$CoNb$	4,0 ou 6,0*	6,0 ou 7,0*	6,0 ou 12,0*	4,0/8,0/9,0*	2,46	2,87 a 2,98	2,68 a 3,16	8,88

Tabela VII. 2.: Números de coordenação e distâncias interatômicas para os primeiros vizinhos obtidos para a liga amorfa $a-Co_{41}Nb_{59}$ e para o modelo AHS.

* Conforme a escolha do átomo origem

É interessante comparar as funções e os dados cristalográficos obtidos pelo método RMC para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$ com os dados extraídos dos cristais Co_3Nb , Co_2Nb e $CoNb$, cujas estruturas estão bem determinadas. Essa comparação pode permitir entender o estado amorfo olhando para o estado cristalino. As estruturas cristalinas dos cristais acima estão disponíveis nos Bancos de Dados Cristalográficos ICSD, JCPDS e TAPP

[10,11,40] existentes no LCSM. Para cada cristal, os números de coordenação e as distâncias interatômicas até 15 Å foram geradas usando o software *CrystalOffice* [54].

O fator de estrutura parcial $S_{ij}^{Cristal}(K)$ para um cristal pode ser gerado em uma primeira aproximação pela expressão:

$$S_{ij}^{Cristal}(K) = 1 + N_j \sum_k \frac{\text{sen}(KR_j)}{KR_j}. \quad (54)$$

Onde N_j é o número de átomos do tipo j localizado a uma distância R_j do átomo do tipo i . Quando $i = j$ obtemos os fatores $S_{ii}^{Cristal}(K)$ e $S_{jj}^{Cristal}(K)$ e, para $i \neq j$ obtemos o fator $S_{ij}^{Cristal}(K)$. Para uma distância R_j fixa, a soma é para todos os valores de K . O fator de estrutura total para o cristal pode ser obtido pela expressão:

$$S^{Cristal}(K) = \sum_{i=1}^2 W_{ij}(K) S_{ij}^{Cristal}(K), \quad (55)$$

onde os pesos $W_{ij}(K)$ são calculados de modo similar aos obtidos para a liga amorfa. As funções $\gamma_{ij}^{Cristal}(R)$ e $RDF_{ij}^{Cristal}(R)$ são obtidas de forma similar as obtidas para a liga amorfa.

Nas figuras VII. 21., VII. 22. e VII. 23. mostradas as funções $RDF_{ij}^{Cristal}(R)$ para os pares Co-Co, Co-Nb e Nb-Nb obtidos para os compostos acima, juntamente com as mesmas funções obtidas para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ (linha grossa e preta).

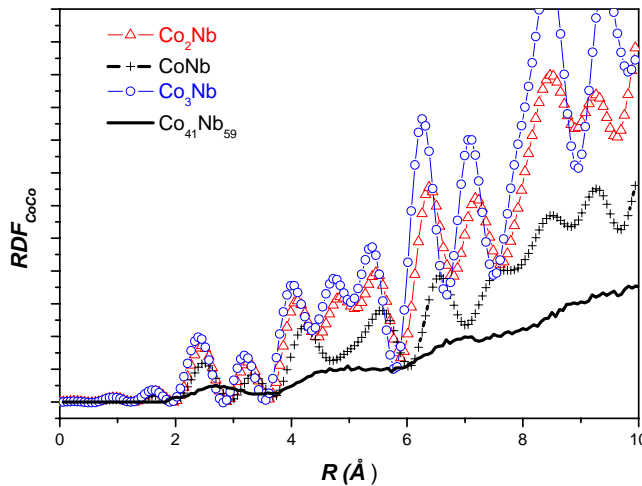


Figura VII. 21.: Funções distribuição radial parcial Co-Co para a liga amorfa $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ (linha grossa) e para os cristais Co_3Nb (-o-), Co_2Nb (-Δ-) e CoNb (-+-).

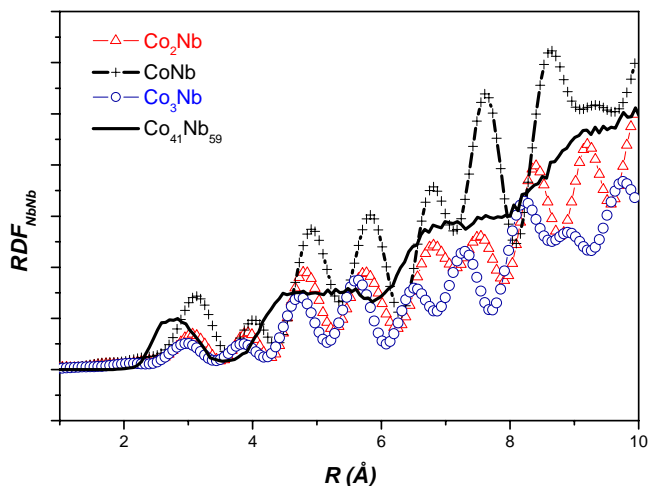


Figura VII. 22.: Funções distribuição radial parcial Nb-Nb para a liga amorfa $Co_{41}Nb_{59}$ (linha grossa) e para os cristais Co_3Nb (-o-), Co_2Nb (-Δ-) e $CoNb$ (-+-).

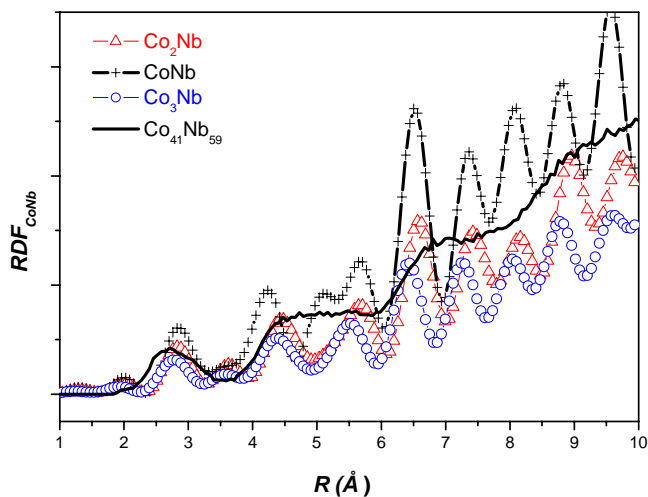


Figura VII. 23: Funções distribuição radial parcial, par cruzado Co-Nb para a liga amorfa $Co_{41}Nb_{59}$ (linha grossa) e para os cristais Co_3Nb (-o-), Co_2Nb (-Δ-) e $CoNb$ (-+-).

Da figura VII. 21. podemos observar que a distribuição de pares Co-Co na liga $a-Co_{41}Nb_{59}$ é bastante diferente, principalmente na região da primeira camada atômica daquela existente nos cristais investigados. Para os primeiros vizinhos Nb-Nb (figura VII. 22.) vemos que as distâncias são menores do que aquelas encontradas nos cristais. Características semelhantes são também encontradas para os primeiros vizinhos Co-Nb (figura VII. 23.). A alta densidade calculada para a liga amorfa pode estar associada com essas diferenças.

Considerando que em materiais amorfos ou nanoestruturados uma elevada fração do volume é ocupada por defeitos. Assim, atribuímos à baixa magnetização

residual mostrada na figura **VII. 15.** a átomos de Co e/ou aglomerados de átomos de Co, com dimensão nanométrica, localizados em regiões de defeitos da liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$.

CAPÍTULO VIII

A seguir são apresentados os resultados alcançados para a liga amorfa $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ ($a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$) estudada nessa dissertação. Tendo em vista que o procedimento de análise dos dados é o mesmo descrito no Capítulo VII, algumas figuras descrevendo detalhes desse procedimento serão omitidas.

VIII. 1. Resultados

A figura **VIII. 1.** mostra o padrão de espalhamento difuso de raios x para a amostra amorfa $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ ($a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$), após 37 horas de moagem. A energia do feixe de raios x é igual a $E = 9500$ eV ($\lambda = 1,3051$ Å). O valor máximo alcançado no espaço recíproco foi $K_{max} = 8,5$ Å⁻¹. Nesta figura, podemos observar um halo intenso e largo centrado em $K = 2,86$ Å⁻¹ e um segundo halo menos intenso entre $K = 3,7$ Å⁻¹ e $K = 6,2$ Å⁻¹, subdividido em dois, o qual é característica dos sólidos amorfos. A simetria observada no halo principal mostra que a fase amorfa é bem homogênea. O espalhamento difuso em forma de uma exponencial decrescente entre $K = 0$ e $K = 1,67$ Å⁻¹ é proveniente do ar que circunda a amostra até o detector (não havia blindagem com fita colante de chumbo no goniômetro nem no detector). Assim como para a liga anterior, essa contribuição espúria foi eliminada.

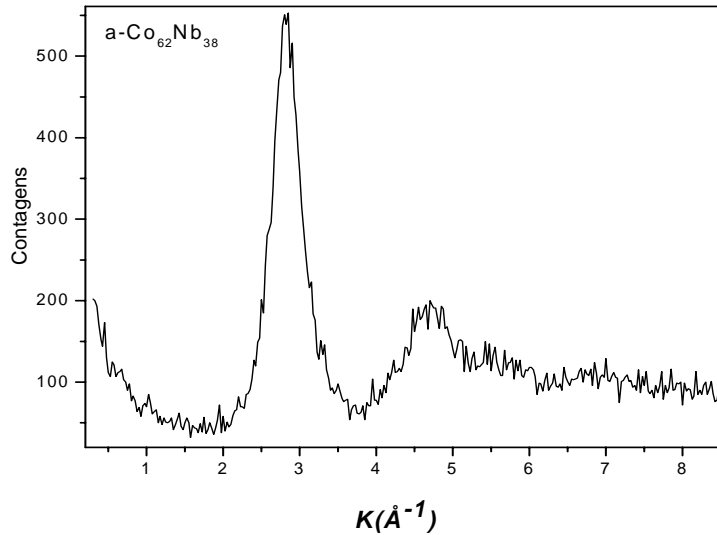


Figura VIII. 1.: Padrão de espalhamento difuso de raios x medido para a liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$, após 37 horas de moagem.

A figura **VIII. 2.** mostra o fator de estrutura total $S(K)$ após a subtração do espalhamento espúrio do ar.

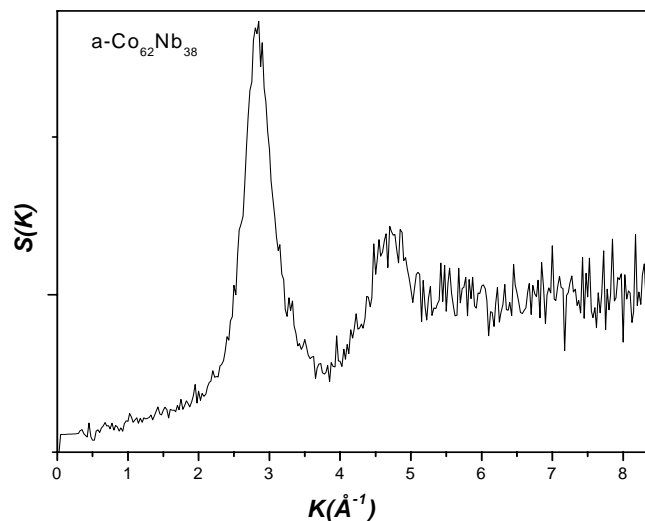


Figura VIII. 2.: Fator de estrutura atômica total a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ após eliminação do espalhamento difuso do ar.

A figura **VIII. 3.** mostra os pesos $W_{ij}(K)$ que ponderam o fator de estrutura total $S(K)$. Desta figura observamos que a contribuição do fator de estrutura parcial S_{NbNb} para $S(K)$ não passa de 30 % em grandes valores de K . Contribuição similar é também observada para o fator de estrutura parcial $S_{\text{Co-Co}}$. Esse fato evidencia que as obtenções de informações sobre essas correlações atômicas são agora mais favorecidas.

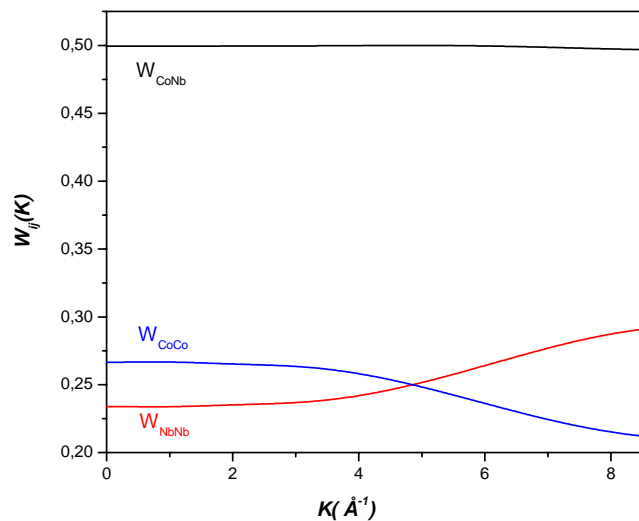


Figura VIII. 3.: Valor dos pesos $W_{ij}(K)$ para o fator de estrutura atômica total $S(K)$ da liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.

A figura VIII. 4. mostra a função distribuição radial reduzida $\gamma(R)$. Os cinco picos vistos nessa figura correspondem às camadas atômicas dos primeiros até os quintos vizinhos. Porém, não é possível identificá-los. Da parte inicial da função $\gamma(R)$ calculamos o valor da densidade da liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ e o valor obtido é $\rho_0 = 0,05030$ átomos/ Å^3 ($6,0 \text{ g/cm}^3$).

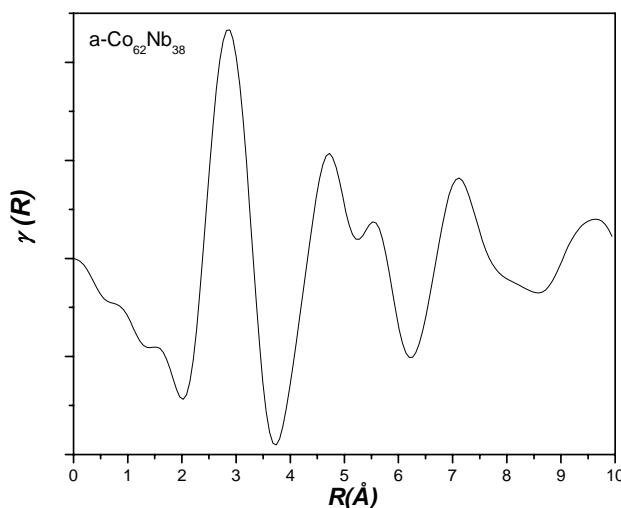


Figura VIII. 4.: Função distribuição radial reduzida $\gamma(R)$ para liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.

O fator de estrutura total $S(K)$ mostrado na figura VIII. 2. foi também simulado pelo método RMC. Para a simulação RMC foi considerado um total de 5000 átomos (3100 átomos de cobalto e 1900 átomos de Nióbio) distribuídos em uma caixa cúbica de

aresta igual $L = 46 \text{ \AA}$. Foi também assumido como vínculo físico a menor distância interatômica (início da função gaussiana descrevendo a camada atômica correspondente aos primeiros vizinhos) para os pares Co-Co, Co-Nb e Nb-Nb como sendo de $2,0 \text{ \AA}$. Essa escolha foi feita de modo que as funções parciais de distribuição de pares $G(R)_{ij}$ não apresentasse corte na primeira camada atômica. A figura **VIII. 5.** mostra a simulação RMC do fator de estrutura total, considerando o valor da densidade igual à $\rho = 6,0 \text{ g/cm}^3$.

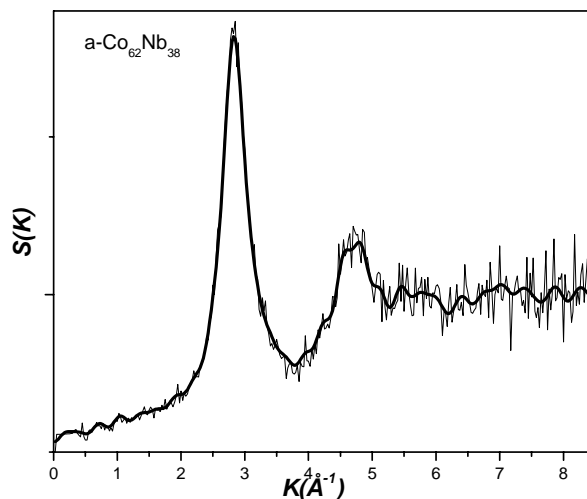


Figura VIII. 5.: Fator de estrutura total para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ experimental (linha ruidosa) e simulado pelo método RMC (linha cheia e grossa).

A figura **VIII. 6.** mostra a superposição das funções $\gamma(R)$ experimental e simulada pelo método RMC. Desta figura podemos observar uma excelente concordância entre essas funções.

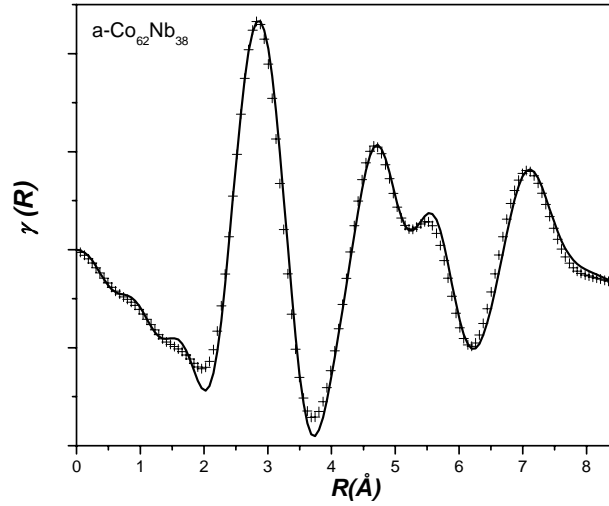


Figura VIII. 6.: Função distribuição radial reduzida total $\gamma(R)$ total para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ (linha cheia) e simulada pelo método RMC (cruzes).

A figura VIII. 7. mostra os fatores de estrutura parciais $S_{\text{Co-Co}}(K)$, $S_{\text{Co-Nb}}(K)$ e $S_{\text{Nb-Nb}}(K)$ obtidos da simulação pelo método RMC. Podemos ver que o nível de ruído nos três fatores é similar.

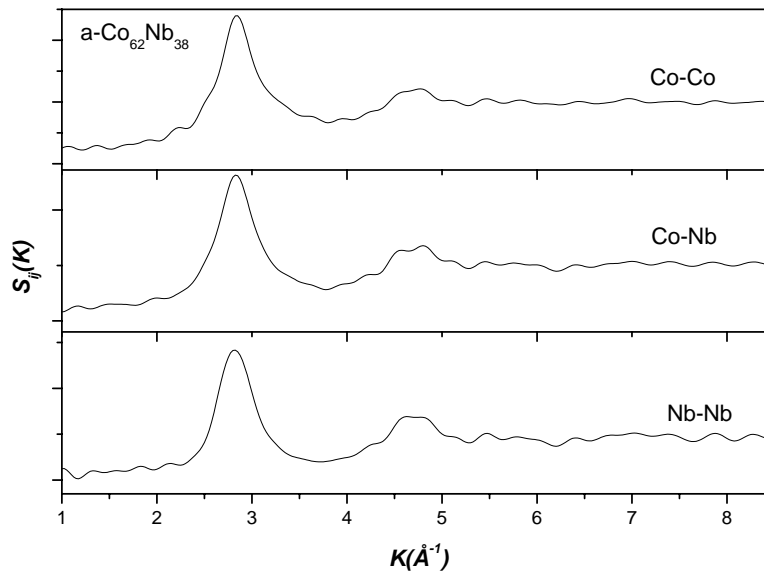


Figura VIII. 7.: Fatores de estruturas parciais gerados pelo método RMC.

A figura VIII. 8. mostra as funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{ij}(R)$ provenientes da simulação pelo método RMC. Podemos observar que o nível de ruído

nas três funções é similar. As camadas atômicas correspondentes aos primeiros vizinhos são bem definidas e separadas nas três funções.

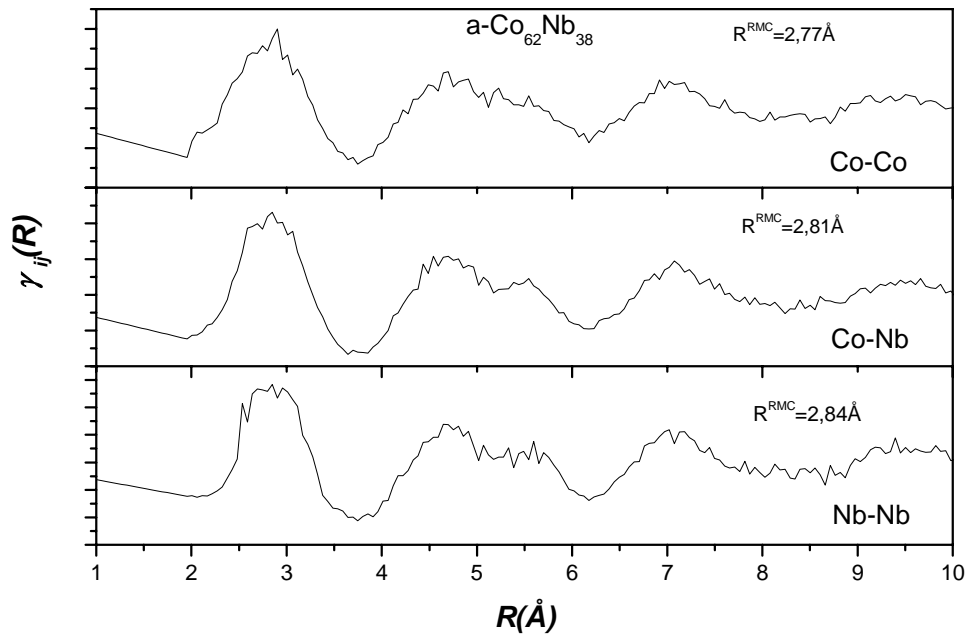


Figura VIII. 8.: Funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{ij}(R)$ obtidas pelo método RMC para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.

A figura **VIII. 9.** mostra as funções parciais distribuição de pares $G_{\text{Co-Co}}(R)$, $G_{\text{Co-Nb}}(R)$ e $G_{\text{Nb-Nb}}(R)$ provenientes da simulação pelo método RMC. Similarmente as funções $\gamma_{ij}(R)$, estas apresentam as mesmas características, i.e, níveis de ruído e camadas bem separadas. Esta figura mostra claramente que a camada correspondente aos primeiros vizinhos Co-Co, Co-Nb e Nb-Nb são simétricas. Para encontrarmos o valor médio para esses pares atômicos, ajustamos a primeira camada atômica (primeiro pico) assumindo que esta é descrita somente por uma camada. O melhor ajuste foi obtido considerando apenas uma subcamada. As distâncias interatômicas médias obtidas estão mostradas na Tabela **VIII. 1.**

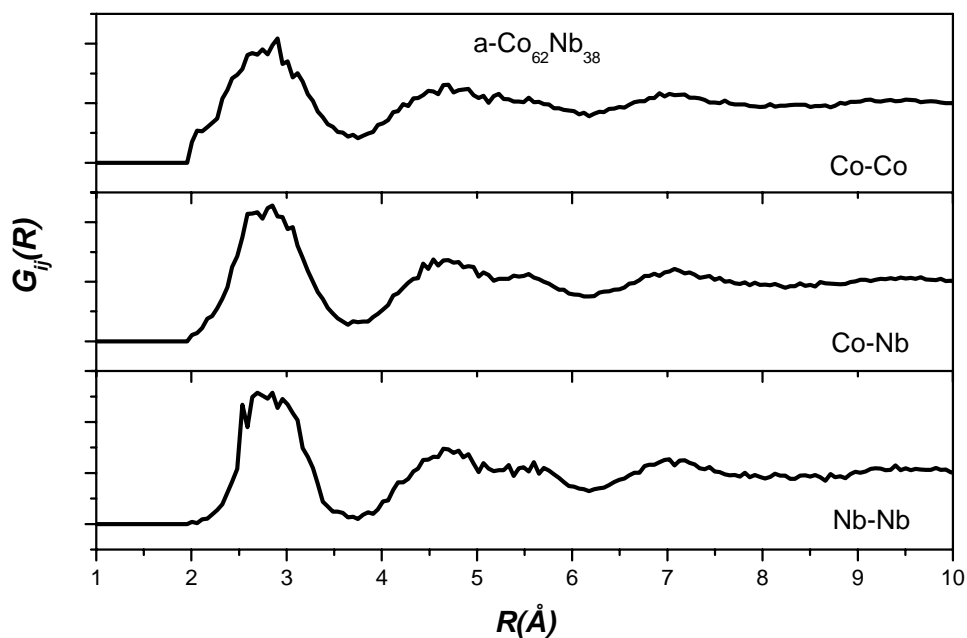


Figura VIII. 9.: Função distribuição de pares $G_{Co-Co}(R)$, $G_{Co-Nb}(R)$ e $G_{Nb-Nb}(R)$ para a liga $a-Co_{62}Nb_{38}$.

A figura VIII. 10. mostra as funções parciais distribuição radial $RDF(R)_{ij}$ obtidas usando a equação (33). O número de primeiros vizinhos é calculado integrando o primeiro pico de cada função $RDF(R)_{ij}$. Os valores encontrados estão mostrados na Tabela VIII. 1.

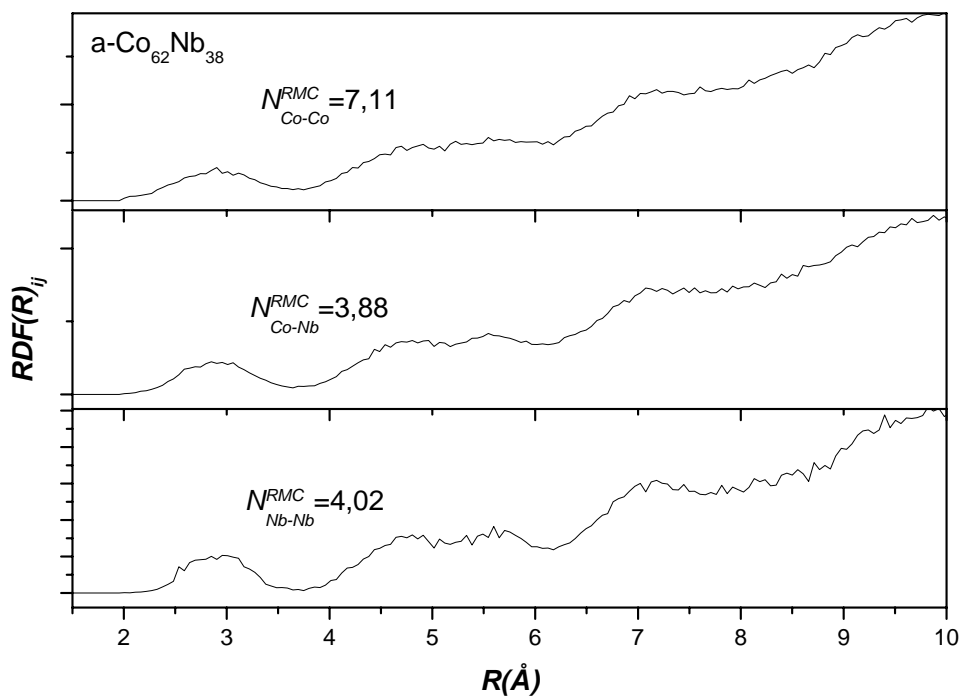


Figura VIII. 10.: Funções parciais distribuição radial $RDF(R)$ obtidas da simulação pelo método RMC para a liga a-Co₆₂Nb₃₈.

N_{CoCo}	N_{CoNb}	N_{NbCo}	N_{NbNb}	$R_{CoCo} (\text{Å})$	$R_{CoNb} (\text{Å})$	$R_{NbNb} (\text{Å})$
7,1	3,9	6,4	4,0	2,77	2,81	2,84

Tabela VIII. 1.: Número de coordenação e distância interatômica para os primeiros vizinhos na liga amorfa a-Co₆₂Nb₃₈.

A figura VIII. 11. mostra as distribuições de ângulos de ligação para os primeiros vizinhos Nb-Nb-Nb, Nb-Co-Nb e Co-Nb-Co (o ângulo está centrado no átomo do meio) obtidas da configuração atômica final gerada pela simulação RMC.

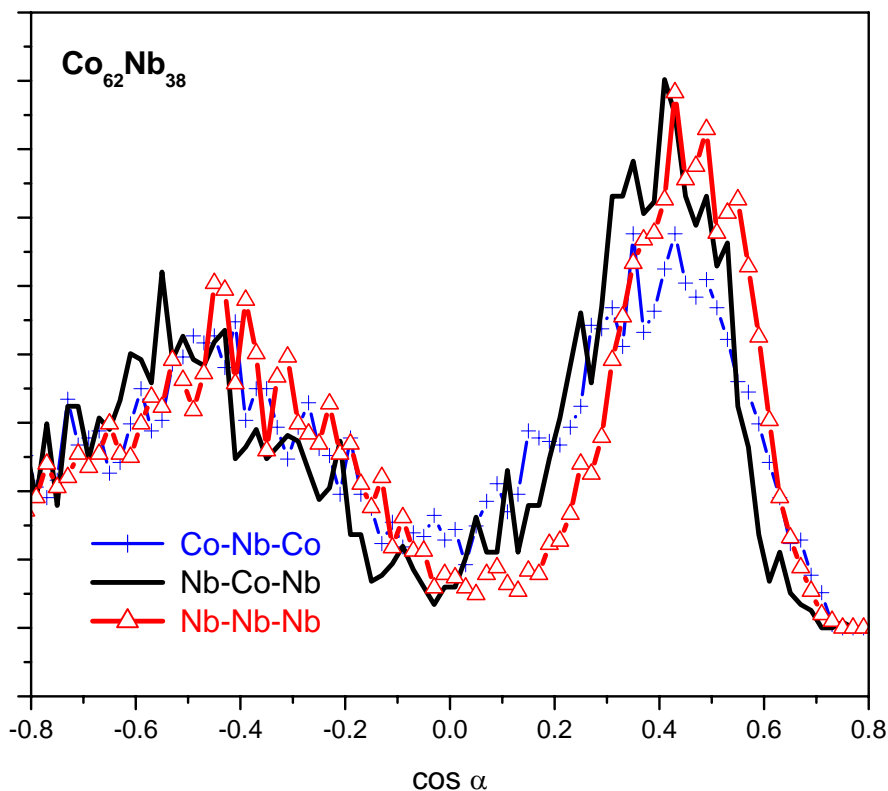


Figura VIII. 11. Distribuição de ângulos obtidos da simulação RMC.

VIII. 2. Discussões referentes aos resultados alcançados para a liga amorfa $Co_{62}Nb_{38}$.

Da Tabela VIII. 1. podemos observar que os átomos Co e Nb possuem em torno de 11 primeiros vizinhos. Similarmente ao já observado para a liga $a-Co_{41}Nb_{59}$, este resultado indica que ambos os átomos têm papéis aproximadamente iguais para a formação da rede topológica amorfa, a qual é formada por esferas (átomos) de diâmetros muito próximos. Os raios atômicos dos átomos de Co e Nb são 1,25 Å e 1,43 Å, respectivamente. Este fato é corroborado pela similaridade das distribuições de ângulos de ligação Nb-Nb-Nb e Nb-Co-Nb, mostradas na figura VIII. 11. Outra evidência é que o pico referente aos primeiros vizinhos Co-Co-Co, localizado em $\cos \alpha \approx 0,4$ na distribuição de ângulos de ligação Co-Nb-Co é aproximadamente igual a distribuição de ângulos de ligação Nb-Co-Nb, a qual sugere que o átomo de Co tem um comportamento especial na formação da rede amorfa.

O parâmetro de Warren α_W , o qual descreve a ordem química de curto alcance (CSRO), foi também calculado para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$. Usando os números de coordenação para os primeiros vizinhos listados na Tabela **VIII. 1**, obtemos $\alpha_W = -0,03$. Este valor indica que a ordem química de curto alcance é predominantemente randômica. Assim, novamente é interessante fazer a comparação entre os dados obtidos pelo método RMC e aqueles previstos pelo modelo de empilhamento aleatório de esfera rígida (AHS).

Seguindo o mesmo procedimento descrito para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$, o melhor ajuste foi obtido considerando $f_p = 0,65$ e $\sigma^2 = 0,065$, conforme mostra a figura **VIII. 12**. A densidade atômica média para o modelo AHS $\rho^{AHS} = 7,9 \text{ g/cm}^3$ foi obtida usando o mesmo procedimento aplicado para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$.

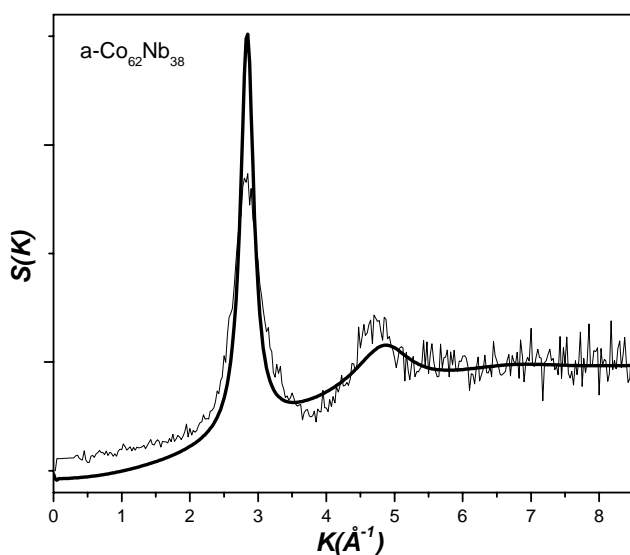


Figura VIII. 12.: Fator de estrutura total da liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ experimental (linha ruidosa) e o fator de estrutura total gerado pelo modelo AHS ($f_p=0,65$).

A figura **VIII. 13** mostra a excelente concordância entre a função distribuição radial experimental $RDF(R)$ e aquela prevista pelo modelo AHS $RDF^{AHS}(R)$ para as condições assumidas. É observada uma boa concordância entre essas funções. Todos os detalhes presentes na função experimental estão também presentes na função dada pelo modelo AHS.

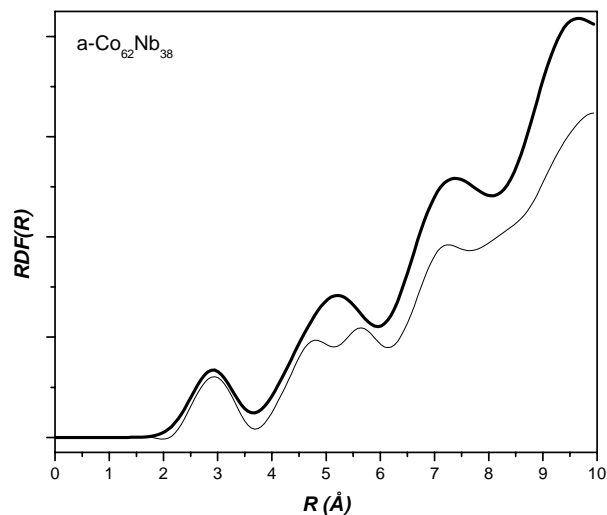


Figura VIII. 13.: Função $RDF(R)$ experimental (linha fina) e $RDF(R)$ obtida do modelo AHS (linha grossa).

As funções $S_{ij}^{AHS}(K)$, $\gamma_{ij}^{AHS}(R)$ e $RDF_{ij}^{AHS}(R)$ estão mostradas nas figuras VIII. 14., VIII. 15. e VIII. 16. respectivamente, juntamente com aquelas provenientes da simulação RMC. Podemos observar um bom acordo entre elas. Esses resultados sugerem que a estrutura da liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ é predominantemente randômica devido às semelhanças com os dados do modelo AHS.

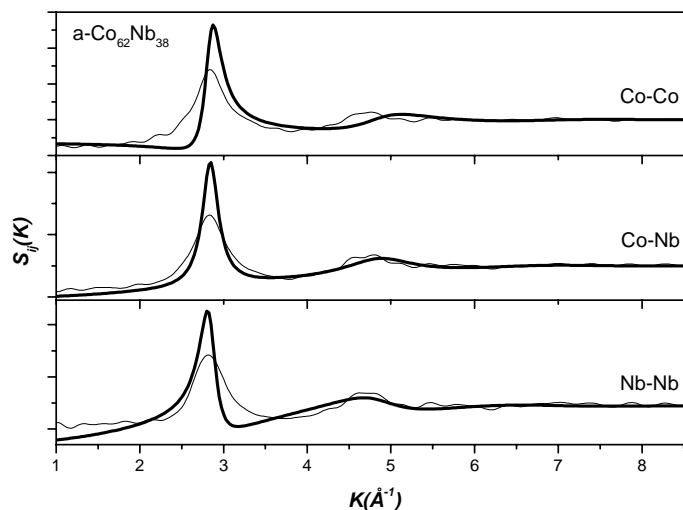


Figura VIII. 14.: Fatores de estrutura parciais da liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ obtidos pelo método RMC (linha fina) e do modelo AHS (linha grossa).

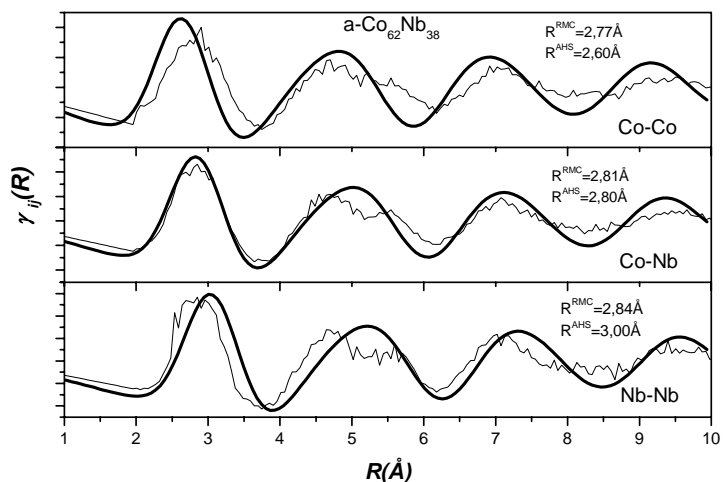


Figura VIII. 15.: Funções parciais $\gamma_{ij}(R)$ da liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ obtidas pelo método RMC (linha fina) e as $\gamma_{ij}(R)$ do modelo AHS (linha grossa).

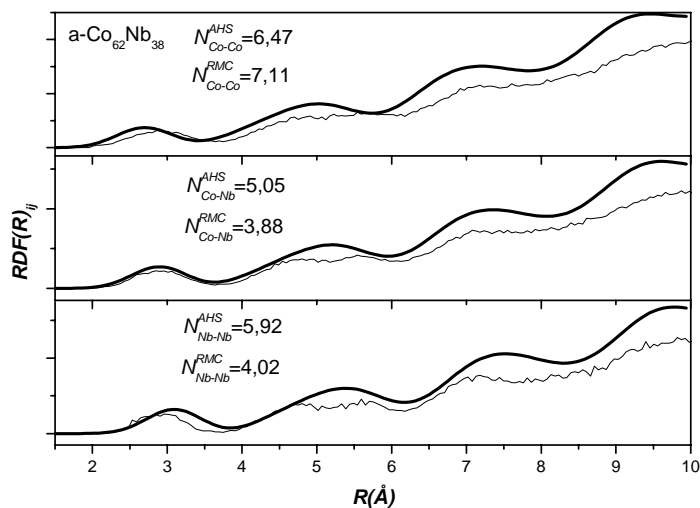


Figura VIII. 16.: Funções parciais $RDF(R)$ da liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ obtida pelo método RMC (linha fina) e as RDF 's do modelo AHS (linha grossa).

Os números de Coordenação e distâncias interatômicas para os primeiros vizinhos foram calculados, como já descrito anteriormente e estão listados na Tabela VIII. 2. Desta tabela observamos uma excelente concordância entre esses dados cristalográficos.

	N_{CoCo}	N_{CoNb}	N_{NbCo}	N_{NbNb}	R_{CoCo} (Å)	R_{CoNb} (Å)	R_{NbNb} (Å)	ρ (g/cm^3)
RMC	7,1	3,9	6,4	4,0	2,77	2,80	3,00	6,0
AHS	6,5	5,1	8,3	5,9	2,60	2,81	2,84	7,9
Co_3Nb	6,0	6,0	12,0	4,0	2,38	2,78	2,90	8,94
Co_2Nb	6,0	6,0	12,0	4,0	2,44	2,81	2,93	9,04
CoNb	4,0 ou 6,0*	6,0 ou 7,0*	6,0 ou 12,0*	4,0/8,0/9,0*	2,46	2,87 a 2,98*	2,68 a 3,16*	8,88

Tabela VIII. 2.: Números de coordenação e distâncias interatômicas para os primeiros vizinhos obtidos para a liga amorfa $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ e para o modelo AHS.

* Conforme a escolha do átomo origem

Similarmente ao que foi feito para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$, vamos comparar as funções e os dados cristalográficos obtidos pelo método RMC para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ com os dados extraídos dos cristais Co_3Nb , Co_2Nb e CoNb . Nas figuras **VIII. 17.**, **VIII. 18.** e **VIII. 19.** mostradas as funções $RDF_{ij}^{Cristal}(R)$ para os pares Co-Co, Co-Nb e Nb-Nb obtidos para os compostos acima, juntamente com as mesmas funções obtidas para a liga $a\text{-Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ (linha grossa).

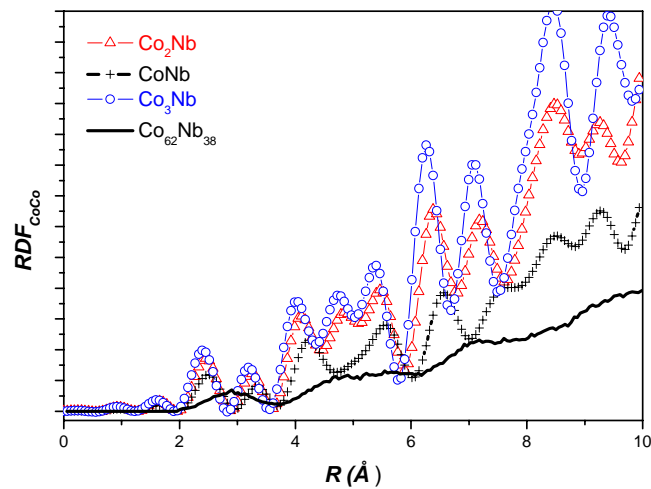


Figura VIII. 17.: Funções distribuição radial parcial Co-Co para a liga amorfa $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ (linha grossa) e para os cristais Co_3Nb (-o-), Co_2Nb (-Δ-) e CoNb (-+-)..

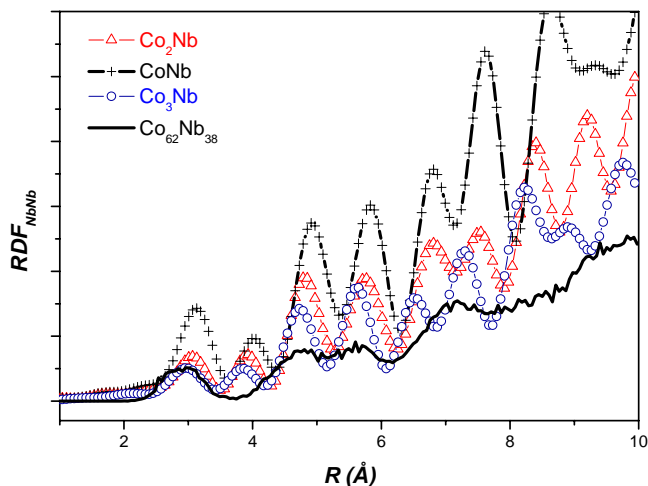


Figura VIII. 18.: Funções distribuição radial parcial Nb-Nb para a liga amorfa $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ (linha grossa) e para os cristais Co_3Nb (-o-), Co_2Nb (-Δ-) e CoNb (-+-).

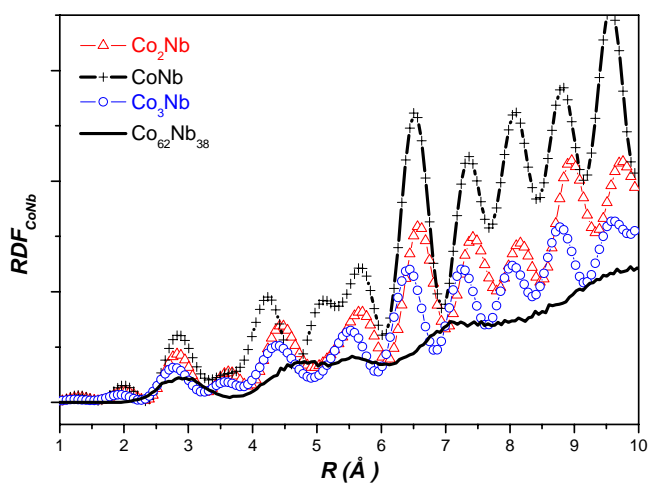


Figura VIII. 19.: Funções distribuição radial parcial, par cruzado Co-Nb para a liga amorfa $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ (linha grossa) e para os cristais Co_3Nb (-o-), Co_2Nb (-Δ-) e CoNb (-+-).

Da figura VIII. 17 podemos observar que para os pares Co-Co a estrutura de curto alcance é também bastante diferente, como no caso anterior. Porém na figura VIII. 18 podemos observar que certas características presentes nos cristais para os pares Nb-Nb estão também presentes na liga amorfa, como por exemplo, a camada referente aos primeiros vizinhos tem aproximadamente a mesma posição. Características semelhantes são também encontradas para pares Co-Nb (figura VIII. 19), porém as distâncias interatômicas são mais curtas na liga amorfa. Os pares Co-Nb dão indícios de mostrarem características semelhantes, porém uma análise visual é mais complexa.

Muito embora a comparação seja qualitativa, fica claro que a densidade da liga amorfa $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ é maior que as dos cristais devido a maior proximidade e maior número de coordenação entre pares atômicos Nb-Nb e Co-Nb, enquanto para a liga $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$ a densidade é menor a dos cristais devido a menor distância interatômica entre os pares Co-Co e Nb-Nb como mostrado na Tabela VIII. 2.

CAPÍTULO IX

EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA ATÔMICA LOCAL NAS LIGAS AMORFAS $\text{Co}_X\text{Nb}_{1-X}$ ($X = 0,25, 0,41$ e $0,62$)

As figuras IX. 1., IX. 2. e IX. 3. mostram as funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{\text{Co-Co}}(R)$, $\gamma_{\text{Co-Nb}}(R)$ e $\gamma_{\text{Nb-Nb}}(R)$ obtidas pelo método RMC para as ligas amorfas $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$, $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$, respectivamente. A liga $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$ foi estudada por nosso grupo anteriormente e os resultados alcançados estão reportados na Ref. [12].

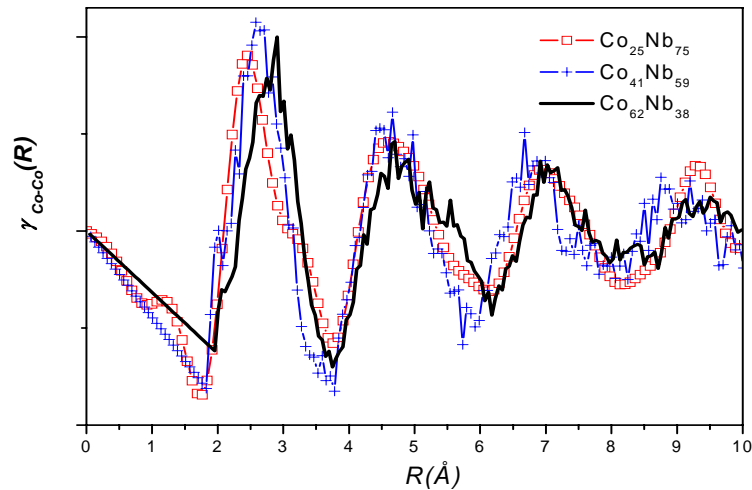


Figura IX. 1.:Mostram as funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{\text{Co-Co}}(R)$, obtidas pelo método RMC para as ligas amorfas $\text{Co}_{25}\text{Nb}_{75}$, $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e $\text{Co}_{62}\text{Nb}_{38}$.

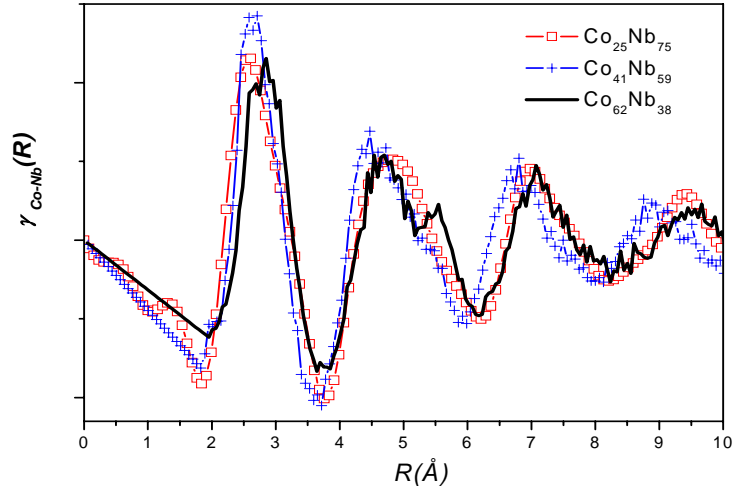


Figura IX. 2.:Mostram as funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{Co-Nb}(R)$, obtidas pelo método RMC para as ligas amorfas $Co_{25}Nb_{75}$, $Co_{41}Nb_{59}$ e $Co_{62}Nb_{38}$.

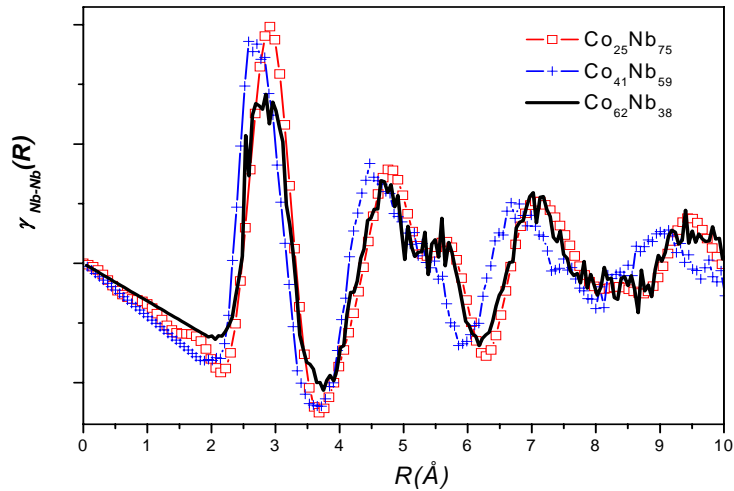


Figura IX. 3.:mostram as funções parciais distribuição radial reduzida $\gamma_{Nb-Nb}(R)$, obtidas pelo método RMC para as ligas amorfas $Co_{25}Nb_{75}$, $Co_{41}Nb_{59}$ e $Co_{62}Nb_{38}$.

Podemos ver nestas três figuras, que a liga amorfa $Co_{41}Nb_{59}$ possui maior proximidade entre os pares atômicos tanto para ordem de curto alcance quanto para médio alcance enquanto que para a liga $Co_{62}Nb_{38}$ as distâncias são maiores.

A Tabela IX. 1 mostra os números de coordenação e as distâncias interatômicas médias obtidas para cada uma das ligas amorfas acima, para cada mistura de Co e Nb estudada pelo modelo AHS e para os cristais mencionados nos Capítulos VII e VIII .

Liga	N_{CoCo}	N_{CoNb}	N_{NbCo}	N_{NbNb}	R_{CoCo} (Å)	R_{CoNb} (Å)	R_{NbNb} (Å)	ρ (g/cm ³)
<i>a-Co₂₅Nb₇₅</i>								
RMC	3,0	9,4	3,1	9,7	2,70	2,75	2,93	8,41
AHS	2,5	8,6	2,9	10,1	2,60	2,83	2,83	8,56
<i>a-Co₄₁Nb₅₉</i>								
RMC	5,2	7,7	5,4	7,9	2,62	2,73	2,77	9,27
AHS	4,2	8,0	5,6	7,2	2,60	2,80	3,00	9,72
<i>a-Co₆₂Nb₃₈</i>								
RMC	7,1	3,9	6,4	4,0	2,77	2,80	3,00	6,00
AHS	6,5	5,1	8,3	5,9	2,60	2,81	2,84	7,90
<i>Cristais</i>								
<i>Co₃Nb</i>	6,0	6,0	12,0	4,0	2,38	2,78	2,90	8,94
<i>Co₂Nb</i>	6,0	6,0	12,0	4,0	2,44	2,81	2,93	9,04
<i>CoNb</i>	4,0 ou 6,0*	6,0 ou 7,0*	6,0 ou 12,0*	4,0/8,0/9,0*	2,46	2,87 a 2,98*	2,68 a 3,16*	8,88

Tabela IX. 1: Números de coordenação e distâncias interatômicas para os primeiros vizinhos obtidos para as ligas amorfas $a-Co_xNb_{1-x}$, para misturas estudadas pelo modelo AHS e para alguns cristais.

* Conforme a escolha do átomo origem

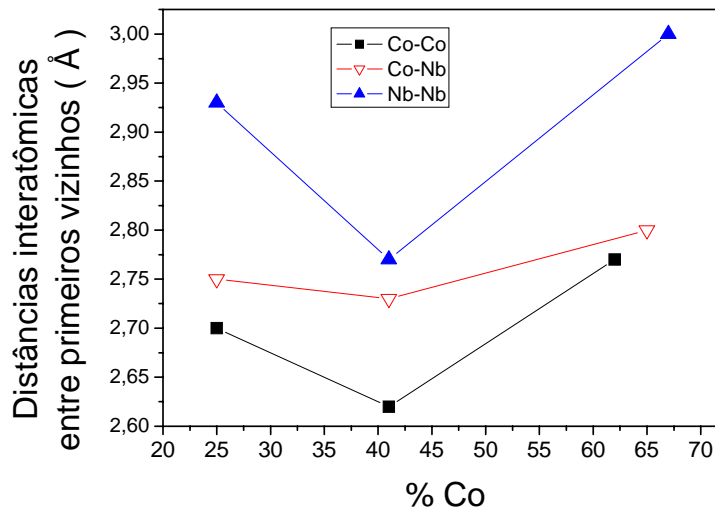


Figura IX. 4.: Distâncias entre primeiros vizinhos versus a concentração de Co nas três ligas.

A Figura IX. 4 mostra as distâncias entre primeiros vizinhos versus a concentração de Co nas três ligas de composições diferentes.

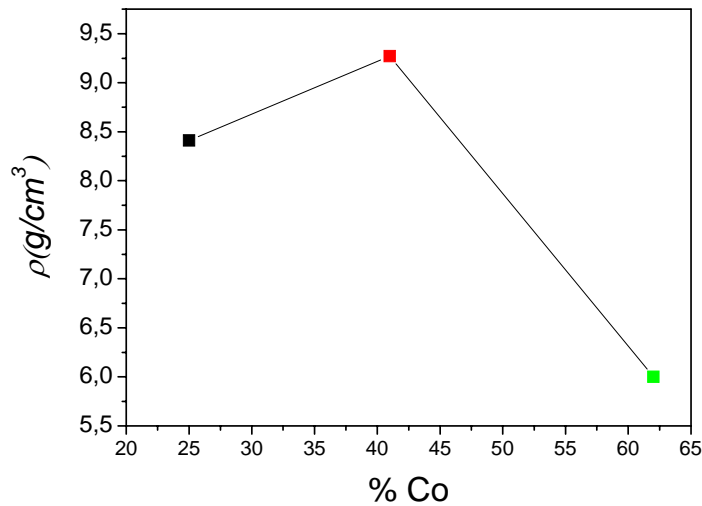


Figura IX. 5.: Densidade versus a concentração de Co nas três ligas.

A Figura IX. 5 mostra a densidade versus a concentração de Co nas três ligas de composições diferentes.

Da Tabela, portanto, podemos extrair as seguintes observações:

1) O número de primeiros vizinhos Co-Co cresce com o aumento da concentração de cobalto nas ligas amorfas. Comportamento similar é também observado nas misturas estudadas pelo modelo AHS e nos cristais.

2) O número de primeiros vizinhos Co-Nb diminui com o aumento da concentração de cobalto nas ligas amorfas. Comportamento similar é também observado nas misturas estudadas pelo modelo AHS e nos cristais.

3) O número de primeiros vizinhos Nb-Co cresce com o aumento da concentração de cobalto nas ligas amorfas. Comportamento similar é também observado nas misturas estudadas pelo modelo AHS e, o inverso é observado nos cristais.

4) O número de primeiros vizinhos Nb-Nb diminui com o aumento da concentração de cobalto nas ligas amorfas. Comportamento similar é também observado nas misturas estudadas pelo modelo AHS e nos cristais.

5) A distância interatômica média dos primeiros vizinhos Co-Co apresenta um mínimo para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e se mantém quase inalterada para as outras duas composições. Essa distância permanece constante para as misturas estudadas pelo

modelo AHS, uma vez que este modelo é aditivo. Nos cristais ela diminui com o aumento da concentração de cobalto.

6) A distância interatômica dos primeiros vizinhos Co-Nb apresenta um mínimo para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e se mantém quase inalterada para as outras duas composições. Essa distância permanece quase constante para as misturas estudadas pelo modelo AHS, uma vez que este modelo é aditivo. Nos cristais ela diminui com o aumento da concentração de cobalto.

7) A distância interatômica dos primeiros vizinhos Nb-Nb apresenta um mínimo para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e se mantém quase inalterada para as outras duas composições. Essa distância apresenta um máximo para a mistura com composição $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e permanece constante para as outras duas misturas estudadas pelo modelo AHS. Nos cristais ela apresenta pouca variação com o aumento da concentração de cobalto.

8) A densidade apresenta um valor máximo para a liga $a\text{-Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ e, a partir dessa composição ela diminui com o aumento da concentração de cobalto. Comportamento similar é também observado para as misturas estudadas pelo modelo AHS. Nos cristais é independente da composição.

9) Embora as composições amorfas estudadas nessa dissertação evidenciam que suas estruturas atômicas são parecidas com aquelas previstas pelo modelo AHS para misturas de Co e Nb de mesma composição nominal das ligas, i.e., distribuições atômicas randômicas tridimensionais, existe uma distribuição randômica de átomos que apresenta maior compactação, a qual é a composição $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$. Para ligas amorfas com composição maiores que $\text{Co}_{41}\text{Nb}_{59}$ ocorre uma menor densificação na estrutura atômica.

CAPÍTULO X CONCLUSÕES

Das ligas estudadas nessa dissertação podemos extrair as seguintes conclusões:

X. 1. Liga nanoestruturada $Ga_{40}Se_{60}$.

1. Partindo da mistura de pós elementares Ga e Se foi possível obter por moagem mecânica a liga nanoestruturada Ga_2Se_3 , na forma monoclnica, após 10 horas de moagem. Em estudos não apresentados nessa dissertação verificou-se que após 1 hora de moagem essa fase já estava nucleada. Observou-se também a coexistência de uma fase amorfa, cujos resultados dão evidências que sua composição química é próxima daquela correspondente a fase monoclnica.
2. A fase monoclnica se mostrou estável após tratamento térmico em 713K.
3. O valor calculado da energia correspondente a região proibida (gap óptico) apresenta pequena variação quando comparados com os valores da literatura para este material na forma massiva (bulk).
4. O valor calculado para o parâmetro difusividade térmica está em acordo com o valor reportado na literatura para a liga Ga_2Se_3 .
5. A fase amorfa se mostrou estável durante o processo de moagem. Foi observado que a variação de entalpia no processo de cristalização é pequena comparada à alta energia de ativação.
6. A temperatura de transição vítrea observada para a fase amorfa coexistente com a fase monoclnica Ga_2Se_3 é maior do que a temperatura de transição vítrea para a fase amorfa GaSe. Este resultado reforça a idéia de que a composição da fase amorfa descrita neste trabalho é diferente da composição equiatômica.
7. A fase amorfa obtida neste trabalho cristalizou-se durante o tratamento térmico a 713 K.

X. 2. Ligas amorfas Co_xNb_{1-x} ($x = 0,41$ e $0,62$).

1. Modelo termodinâmico previu a formação de ligas de Co-Nb confirmadas neste trabalho.
2. Com apenas um fator de estrutura oriundo de medidas de difração de raios x, foi determinada a estrutura atômica local das ligas amorfas usando o método Monte Carlo Reverso.
3. Existe uma equivalência no ambiente químico em torno dos átomos de Co e Nb para ambas as ligas.
4. As estruturas atômicas amorfas são bem descritas pelo modelo de empilhamento aleatório de esferas rígidas.
5. Resultados evidenciam a existência de uma composição para a qual a estrutura amorfa apresenta maior compactação, essa tendência é também observada para misturas de mesma composição estudada pelo modelo AHS.

CAPÍTULO XI

Sugestões para trabalhos futuros

1. Obter a liga Ga_2Se_3 na forma amorfa por moagem mecânica
2. Obter a liga Ga_2Se_3 na forma amorfa por outras técnicas e comparar com os resultados deste trabalho.
3. Estudar os sistemas $\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x}$ ($x = 0,20, 0,50$ e $0,60$) longe e perto das composições estudadas nesta dissertação.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Gleiter, Acta mater. 48, 29,(2000).
- [2] H.Gleiter, progress in Materials Science 33, 223, 315, 1989.
- [3] Gleiter, H;Mater.Sci.Eng.52,91,(1982).
- [4] C. Julien, M. Eddrief, K. Kambas, M. Balkanski, thin Solids Films, 137, 27,(1986).
- [5] Adachi S, Ozaki S. Jpn J Appl Phys 32, 4446, (1993).
- [6] Abdal-Rahman M, Elshaikh HA, Belal AE, Ashraf IM. Indian J Pure Appl Phys 33, 751,(1995).
- [7] Khan MY. Indian J Phys. 68A, 159,(1994).
- [8] C.E.M. Campos, J.C. de Lima, T.A. Grandi, P.S. Pizani, Solid State Comm. 126 611(2003).
- [9] TAPP, version 2.2, E. S. Microwave Inc., Wade Court, Hamilton, OH.
- [10] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Philadelphia (2000).
- [11] K.D. Machado, J.C. de Lima, T. A. Grandi, C.E.M. Campos, A.A.M. Gasperini, Chemical Physics Letters , 384, 4, 386,(2004).
- [12] Y. Niu, F. Gesmundo, F. Viani, F. Rizzo and M. J. Monteiro, Corrosion Science, 38, 2, 193, (1996).
- [13] Tarciso Antônio Grandi, Tese de Doutorado, UFSC, (1999).
- [14] R.B. Scharwz, R.R. Petrich, C.K. Saw, J. Non-Cryst. Solids, 76, 281,(1985).
- [15] J.C. de Lima, V.H.F. dos Santos, T.A. Grandi, P.C. D’Ajello, and A. Dmitriev, Physical Reviews B, 62,13 (2000).
- [16] R.L. Fleischer, MRS Symp. Proc.133, 305,(1989).
- [17] Don T. Cromer and Joseph B. Acta Cryst A24, 321,(1968).
- [18] Rietveld 1969, Whittaker & Robinson 1937.
- [19] R.A.Young, The Rietveld Method, Oxford University Press (1996).
- [20] J.Krogh-Moe, Acta Cryst.,9,951,(1956).
- [21] N.Norman, Acta Cryst.,10, 370, (1957).
- [22] T.E. and J.M. Ziman, Philos. Mag. 11, (1965).
- [23]J.M. Cowley, J. Appl. Phys. 21, 24 (1950).
- [24] R.L. McGreevy, L. Pusztai, Mol. Simulat. 1, 359,(1988).
- [25] R.L. McGreevy, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 354, 1, (1995).

- [26] RMCA version 3, R.L. McGreevy, M. AA Howe, J.D. Wicks, (1993).
Available from: <<http://www.studsvik.uu.se>>.
- [27] R.L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter.* 13, 877,(2001).
- [28] Percus, J. K.; Yevick, G. *J. Phys. Rev.* 110, 1,(1958).
- [29] J.D. Weeks, *Philos. Mag.* 35 1345,(1977).
- [30] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials (Liquid and Amorphous Solids)*, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [31] G. Ziegler and D.P.H. Hasselman, *J. Mater. Sci.* 16,495 (1981).
- [32] C.S. Sunandana *phys. Stat. Sol. (a)* 105, 11 (1988).
- [33] Charpentier P., Lepoutre, F. Bertrand, *L.J. Appl. Phys.* 53(1), 608 (1982).
- [34] A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.* 47, 64,(1976).
- [35] M.S. Silva, I.N. Bandeira, and L.C.M. Miranda, *J. Phys. E* 20, 1476 (1987).
- [36] T.P. McLean, *Progress in Semiconductors* 5, 65,(1960).
- [37] V. Georgeva and A. Tanusevski, BPU-5: Fifth General Conference of the Balkan Physical Union, 25, Vrnjačka Banja, Serbia and Montenegro (2003).
- [38] S.I. Boldish and W.B. White, *American Mineralogist* 83, 865,(1998).
- [39] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim *Differential Scanning Calorimetry*, Springer (1996)
- [40] *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ Karlsruhe, 1995.
- [41] Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA,(1978).
- [42] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 46, (2001).
- [43] Sharp J V, Makin M J and Christian J W *Phys. Status Solidi* 11 845 (1965).
- [44] Kissinger, H.E. *J. Res. Nat. Bur. Stand* 57 (4): 217-221, (1956).
- [45] C. Yoon, K. Park, D. Kim, T. Park, M. Jin, S. Oh, W. Kim, *J. Phys. Chem. Solids* 62 1131, (2001).
- [46] M. Peressi and A. Baldereschi, *J. Appl. Phys.* 83, 3092,(1998).
- [47] R. L. McGreevy and L. Pusztai, *Mol. Simul.*, 1, 359,(1988).
- [48] P. Jónvári and L. Pusztai, *Phys. Rev. B* 64, 014205, (2001).
- [49] D. A. Keen and R. L. McGreevy, *Nature (London)* 344 423(1990).
- [50] Y. Wang, K. Lu, and C. Li, *Phys. Rev. Lett.* 79, 3664,(1997).
- [51] M. Bionducci, G. Navarra, R. Bellisent, G. Concas and F. Congiu, *J. Non-Cryst. Solids* 250, 605 (1999).

- [52] K. D. Machado, J. C. de Lima, C. E. M. de Campos, T. A. Grandi and D. M. Trichês, Phys. Rev. B 66 094205, (2002).
- [53] J.C. de Lima , T.O. Almeida, A.R. Jerônimo, S.M. Souza,C.E.M. Campos, T.A. Grandi, Journal of Non-Crystalline Solids 352, 109 (2006) .
- [54] *CrystalOffice98* Copyright 1995-1998 Atomic SofteK version 1998.