



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas  
Programa de Pós-Graduação em Física

**Síntese de Nanomateriais Calcogênicos (*In-Te* e *Zn-S*) e  
Caracterização de Suas Propriedades Físicas**

Fabício Luiz Faita

Florianópolis  
Abril de 2010



Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC  
Curso de Pós-Graduação em Física

**Síntese de Nanomateriais Calcogênicos (*In-Te* e *Zn-S*) e  
Caracterização de Suas Propriedades Físicas**

Fabício Luiz Faita

Dissertação apresentada ao curso de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de *Mestre* em Física.

Orientador: **Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos**

**Florianópolis, abril de 2010.**

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da  
Universidade Federal de Santa Catarina

F174s    Faita, Fabrício Luiz  
          Síntese de nanomateriais calcogênicos (In-Te e Zn-S)  
          e caracterização de suas propriedades físicas [dissertação]  
          / Fabrício Luiz Faita ; orientador, Carlos Eduardo Maduro  
          de Campos. - Florianópolis, SC, 2010.  
          119 p.: il., grafs., tabs.

          Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
          Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
          Programa de Pós-Graduação em Física.

          Inclui referências e apêndices

          1. Física. 2. Raios X - Difração. 3. Rietveld, Método  
          de. 4. Nanomateriais. 5. Raman, Espectroscopia de. 6.  
          Microscopia eletrônica de varredura. I. Campos, Carlos  
          Eduardo Maduro de. II. Universidade Federal de Santa  
          Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

**Síntese de Nanomateriais Calcogênicos (*In-Te* e *Zn-S*) e  
Caracterização de Suas Propriedades Físicas**

Fabício Luiz Faita

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM FÍSICA**, na área de concentração de **FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.

---

Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos  
(FSC/UFSC - Orientador)

---

Prof. Dr. Roberto Cid Fernandes Junior  
(FSC/UFSC - Coordenador do Curso)

---

Prof. Dr. Carlos E. M. de Campos  
(FSC/UFSC - Presidente)

---

Prof. Dr. Fabio Furlan Ferreira  
(FSC/UFABC)

---

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
(FSC/UFSC)

---

Prof. Dr. Ivo Vencato



## **Agradecimentos**

*Fico honrado em poder agradecer a todos que de alguma forma, oportunizaram a realização de meu curso de mestrado.*

*Inicialmente agradeço a DEUS, que é meu guia nas caminhadas por caminhos desconhecidos, pela saúde e proteção e por abençoar a quem tenho afeto.*

*Agradeço especialmente ao meu orientador Professor Dr. Carlos E. M. de Campos pela confiança em mim depositada, dedicação, empenho, paciência e companheirismo, compartilhando comigo seus conhecimentos e experiências ao decorrer de todas as etapas deste trabalho, pela garra e vontade enaltecendo o espírito de luta e perseverança, qualidades a serem seguidas pra vida toda.*

*Ao Professor Dr. João Cardoso de Lima pela impagável oportunidade de convivência, colaboração, discussões e aprendizado dos mais diversos e abstrusos assuntos abordados nesta dissertação e inclusive aos que desta extrapolam.*

*Aos amigos e ex-colegas do Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) Leandro, Rangel, Cláudio, Daniela, Sérgio, e em especial, ao amigo Kleber Ersching pelas valiosas discussões, trocas de conhecimentos e informações, auxílios dos mais diferentes tipos, enfim por toda contribuição quer seja direta ou indiretamente que possibilitaram o aprimoramento desse trabalho.*

*Ao Professor Dr. Paulo Sérgio Pizani (DF/UFSCar) por permitir o uso do laboratório sob sua responsabilidade, onde foram feitas as medidas de espectroscopia Raman.*

*Aos amigos Eduardo e Javier do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelas medidas e discussões de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.*

*A toda minha família, mãe Ivanise, pai Deonildo, irmãs Flávia e Márcia, cunhados Eliberto e Marcos, aos sobrinhos João Vinícius, Luiz Fernando e Vítor Gabriel pelo contínuo apoio e incentivo.*

*Em especial a minha carinhosa e amável namorada Luana que sempre foi uma companheira amiga, de amor inquestionável, sempre incentivando e apoiando a cada dia desses quase dois anos de estudo, onde as alegrias foram poucas, mas muito mais marcantes.*

Obrigado a Todos



## Lista de Abreviações

$\%wt$	fração de fase cristalina concentração em massa ( <i>weight percent</i> );
$\alpha$	tensor Raman de polarizabilidade;
$\lambda$	comprimento de onda;
$\rho$	densidade;
$\Delta H$	variação de entalpia;
$a b c$	parâmetros de rede;
BPR	razão entre as massas do pó e das esferas ( <i>Ball-to-Powder weight Ratio</i> );
BZ	Blenda de Zinco;
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> (dispositivo de detecção de cargas acopladas);
$c\text{-In}$ , $c\text{-Te}$ , $c\text{-Zn}$ , $c\text{-S}$	pós reagentes cristalinos (Índio, Telúrio, Zinco, Enxofre);
$d$	distância interplanar;
DRX	Difração de Raios X;
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimetria diferencial de varredura);
EDX ou EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy microanalysis</i> (fluorescência de raios X por dispersão de energia);
EP	Elétrons Primários;
ER	Espectroscopia Raman;
ERe	Elétrons Retroespalhados;
ES	Elétrons Secundários;
$f(\theta, \lambda)$	fator de espalhamento atômico;
$F_{hkl}$	fator de estrutura;
FWHM ou $\delta$	<i>Full Width at Half Maximum</i> (largura de linha à meia altura);
GEOER	Grupo de Espectroscopia Óptica e Espectroscopia Raman (UFSCar)
GSAS	<i>General Structure Analysis System</i> (pacote de programas, usado para ajustes de Rietveld);
$h, k, l$	índices de Miller da rede recíproca;
$H_p$	<i>High pressure</i> (alta pressão);
$H_t$	<i>High temperature</i> (alta temperatura);
ICDD-JCPDS	<i>International Centre for Diffraction Data – Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> ;

ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> (banco de dados cristalográficos);
$I_{\max}$ e $I_{\text{rel}}$	Intensidade máxima e relativa;
LEDs	<i>Light Emission Diodes</i> (diodos emissores de luz);
LO	<i>Longitudinal Optical</i> (modo óptico longitudinal);
LSCM	Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais;
McET	Microscópio Eletrônico de Transmissão;
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
METAR	Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MM	Moagem Mecânica;
MPD	<i>Multi Propose Diffractometer</i> ;
MR	Método de Rietveld;
MS	Mecano-Síntese;
MSDS	<i>Material Safety Data Sheet</i> (ficha de segurança);
NMs	Nanomateriais;
$p$	tamanho médio de cristalitos;
pV	pseudo-Voigt;
pV-TCHZ	pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hasting;
QD	<i>Quantum Dots</i> (pontos quânticos);
$R_F^2$ , $R_{wp}$ , $R_p$ e $\chi^2$	parâmetros que indicam a qualidade dos ajustes pelo método de Rietveld ;
RS	<i>Rock Salt</i> ;
$s$	microdeformação;
$T_f^{\text{Fe}}$ , $T_f^{\text{Co}}$ , $T_f^{\text{Se}}$ , $T_f^{\text{Al}}$	temperaturas de fusão dos elementos (Ferro, Cobalto, Selênio, Alumínio);
TF	Transformada de Fourier;
TO	<i>Transversal Optical</i> (modo óptico transversal);
$U_{\text{iso}}$	amplitude de vibração atômica isotrópica ao quadrado;
WZ	Wurtzita;
$x$ $y$ $z$	posição dos átomos na cela unitária;
ZAF, PROZA	métodos de correção de fluorescências de raios X;

## Lista de Figuras

Figura 1: Número de publicações sobre NMs nos últimos cinco anos, baseado em [2].	1
Figura 2: Modelo bidimensional de sólido nanocristalino, retirado da Ref. [29]. Círculos pretos representam a componente cristalina e os brancos a componente interfacial.	3
Figura 3: Diagrama de fases possíveis ao sistema In-Te por técnicas baseadas em fusão[32].	6
Figura 4: Esquema ilustrando as transições de fase estrutural induzidas por pressão e temperatura reportadas para o InTe [36, 41 e 42].	7
Figura 5: Diagrama de fases possíveis ao sistema Zn-S por técnicas baseadas em fusão [32].	8
Figura 6: Esquema ilustrando as transições de fase estrutural induzidas por pressão e temperatura reportadas para o ZnS [49 - 54].	9
Figura 7: Esquema representativo de colisões durante o processo de MS. (A) colisão envolvendo esfera-pó-parede e (B) envolvendo esfera-pó-esfera.	.....
Figura 8: Número de publicações relacionado com MS nos últimos 5 anos, segundo a base de dados [2].	14
Figura 9: Foto da câmara de atmosfera inerte, <i>glove bag</i> (1) acoplada ao cilindro de gás inerte de Ar (2).	20
Figura 10: Esquema ilustrativo dos procedimentos adotados nessa dissertação para produzir nanomateriais por MS. À esquerda, foto do conjunto de ferramentas de moagem, (1) anel de vedação, (2) tampa do pote, (3) rosca de fixação da tampa, (4) conjunto de esferas, (5) pote. À direita, foto do moinho (SPEX-8000) e ventilador, no detalhe local de fixação do pote.	20
Figura 11: Esquema representativo da difração de raios X por uma família de planos cristalinos. No topo equação da Lei de Bragg	22
Figura 12: Representação de pico de DRX para (a) cristal real e (b) cristal perfeito. Adaptado da referência [98]	24
Figura 13: Exemplo de curva característica de DSC.	28
Figura 14: Representação em corte transversal da célula DSC utilizada. (1) forno, (2) referência, (3) amostra, (4) disco de contato, (5) tampa, (6) termopares, (7) isolamento da câmara com atmosfera inerte.	29
Figura 15: Representação esquemática da produção e emissão de raios X.	31
Figura 16: Esquema ilustrativo das linhas espectrais devido aos decaimentos radioativos de um átomo. Adaptado de [104].	31
Figura 17: Esquema do mecanismo de contraste massa-espessura em uma imagem campo claro. Adaptado de [111].	34
Figura 18: Imagens MET (100 KeV) de $In_{75}Te_{25}$ . À esquerda imagem de campo escuro, à direita imagem de campo claro.	34

Figura 19: (A) Imagem MEV da amostra $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ e (B) espectros EDX obtidos das regiões indicadas (R1, R2 e R3). .....	40
Figura 20: (A) Espectros EDX, (B) e (C) Imagens MEV da amostra de $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}$ após 20 h e 40 h de moagem.....	41
Figura 21: (A) Imagem MEV da amostra $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-40h}$ e seus respectivos mapas químicos (de diferentes cores) (B), (C), (D) e (E), obtidos utilizando o sistema de micro análise ajustado para detectar individualmente as contribuições de cada elemento (C, O, In e Te).....	42
Figura 22: Padrões de DRX da amostra $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ em função do tempo de moagem e dos pós precursores ( <i>c-In</i> e <i>c-Te</i> ). Padrões de DRX das fases $\text{InTe(I)}$ , $\text{InTe(II)}$ e $\text{In}_2\text{O}_3$ extraídos do ICSD [34]. .....	43
Figura 23: Evolução do percentual de fases cristalinas da liga $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ em função do tempo de moagem.....	44
Figura 24: Ajuste do padrão de DRX da liga $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ . Experimental (linha preta ruidosa), fases ajustadas teoricamente (linhas cinza) e diferença entre o padrão experimental e o calculado (linha cinza ruidosa). .....	44
Figura 25: Evolução dos parâmetros de rede ( <i>c/a</i> e <i>a</i> ), tamanho médio de cristalitos ( <i>p</i> ), microdeformações ( <i>s</i> ) e percentuais das fases majoritárias da liga $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ em função do tempo de moagem.....	45
Figura 26: Padrões de DRX da amostra $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ em após 0, 3, 6, 12 meses da moagem. ....	46
Figura 27: Evolução nas frações de fase, parâmetros de rede ( <i>c/a</i> e <i>a</i> ), tamanhos médios de cristalitos ( <i>p</i> ) e microdeformações ( <i>s</i> ) em função do tempo após a produção da liga $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ (envelhecimento). .....	46
Figura 28: Padrões de DRX da liga $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ medidos <i>in-situ</i> em temperaturas pré-determinadas entre 100 °C e 600 °C. Padrões de DRX das fases, $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{InTe(I)}$ , $\text{InTe(II)}$ , $\text{In}_2\text{Te}_3$ e $\text{In}_7\text{Te}_{10}$ extraídos do banco de dados ICSD [34]. .....	47
Figura 29: (a) Curvas de DSC das amostras de <i>c-Te</i> , <i>c-In</i> e da liga $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ após 2 h, 5 h e 15 h de moagem. (b) e (c) Aumento das regiões selecionadas em (a). .....	48
Figura 30: Espectros Raman das amostras <i>c-Te</i> e da liga $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ moída por 15 h. No detalhe ampliação da região em altas frequências. ....	49
Figura 31: Histograma de distribuição de tamanhos de nanopartículas de $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ (com base na Figura 31). .....	51
Figura 32: Imagem MET de nanopartículas de $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ obtida com o McET de 200 KeV. ....	51
Figura 33: Imagem METAR da amostra $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ - McET de 200 KeV. Distâncias ( <i>d</i> ) obtidas usando <i>DigitalMicrograph™</i> . As linhas tracejadas sugerem contornos para regiões contendo fases cristalinas $\text{InTe(I)}$ (brancas) e $\text{In}_2\text{O}_3$ (preta). .....	52
Figura 34: (A) Espectro EDX da imagem de MEV (B) da amostra de $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}\text{-10h}$ . .....	53

Figura 35: Padrões de DRX da amostra $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ em função do tempo de moagem e dos pós precursores ( <i>c-In</i> e <i>c-Te</i> ). .....	54
Figura 36: Evoluções de microdeformação ( <i>s</i> ), tamanho médio de cristalitos ( <i>p</i> ) e parâmetros de rede ( <i>c/a</i> ) para a fase Te trigonal da liga $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ ente 2 h e 10 h de moagem. ....	54
Figura 37: (A) Curvas de DSC da liga $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ após 2 h, 5 h e 10 h de moagem. (B) e (C) Aumento das regiões selecionadas em (A). ....	55
Figura 38: Espectros Raman das amostras <i>c-Te</i> e da liga $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ -10h. No detalhe ampliação da região em altas frequências. ....	56
Figura 39: (A) Imagem de MEV da amostra $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ -31h. (B) Espectros EDX das regiões indicadas (A1, A2 e A3). ....	58
Figura 40: (A2 e A3) Imagens de MEV, aglomerados de partículas da amostra $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ -31h.....	59
Figura 41: Imagem MEV (A) da amostra $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ -31h e respectivos mapas químicos (B, C, D e E), dos elementos C, O, In e Te.....	60
Figura 42: Padrões de DRX da amostra $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ em função do tempo de moagem e dos pós precursores ( <i>c-In</i> e <i>c-Te</i> ). Padrões de DRX das fases $\text{In}_4\text{Te}_3$ e $\text{In}_2\text{O}_3$ extraídos da Ref. [34]. ....	61
Figura 43: Padrões de DRX experimentais da amostra $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ após 14 h e 31 h de moagem (linhas ruidosas cinzas) e calculado (linhas lisas pretas). 31h_12M é relativo há 12 meses após a produção da liga ( $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ -31h). A diferença entre experimental e calculado (linhas ruidosas de cor cinza claro) é apresentada abaixo de cada padrão de DRX correspondente. ....	62
Figura 44: Evolução das frações de fases cristalinas da liga $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ em função do tempo de moagem.....	62
Figura 45: Evolução dos parâmetros de rede ( <i>b/a</i> e <i>c/a</i> ), microdeformação ( <i>s</i> ) e tamanho médio de cristalitos ( <i>p</i> ) das fases majoritárias da liga $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ em função do tempo de moagem. ....	63
Figura 46: Curvas de DSC das amostras de <i>c-Te</i> , <i>c-In</i> e da liga $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ após 2 h, 5 h e 31 h de moagem. ....	64
Figura 47: Espectros Raman das amostras <i>c-Te</i> e da liga $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ moída por 31 h. No detalhe ampliação da região em altas frequências. ....	65
Figura 48: Imagem METAR da liga $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ -31h. Linhas pretas destacam regiões da fase $\text{In}_2\text{O}_3$ . Linhas paralelas representam as distâncias interplanares e entre parênteses os índices de Miller ( <i>hkl</i> ) correspondentes. ....	66
Figura 49: Figura METAR da liga $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ -31h. Linhas paralelas representam planos da fase $\text{In}_4\text{Te}_3$ . Entre linhas pretas pontilhadas região de componente interfacial. ....	67
Figura 50: Imagem de METAR da liga $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ (lado direito), figura da transformada de Fourier da correspondente a imagem na região demarcada pelo quadro pontilhado em cor branca. ....	67

Figura 51: (A e B) Imagens de MEV da amostra $Zn_{50}S_{50}-3h$ . Aglomerados de partículas submicrométricas formadas durante a MS. (C) espectro EDX obtido na região da imagem (B).....	69
Figura 52: (A e B) Imagens de MEV da amostra $Zn_{50}S_{50}-10h$ . (C) espectro EDX obtido na região da imagem (B).....	69
Figura 53: Imagem MEV (A) da amostra $Zn_{50}S_{50}-10h$ e os seus respectivos mapas químicos (B, C, D e E). .....	70
Figura 54: Padrões de DRX da amostra $Zn_{50}S_{50}$ em 0 h, 0,5 h, 3 h, 5 h, e 10 h de moagem. Em cinza padrões de DRX das fases ZnS-BZ, ZnS-WZ, Zn, e S extraídos da Ref. [34].....	71
Figura 55: Evolução do percentual das fases, entre 3 h e 10 h de moagem, da liga $Zn_{50}S_{50}$ . .....	72
Figura 56: Padrões experimentais de DRX (linhas ruidosas em cinza escuro) da amostra $Zn_{50}S_{50}$ , após 3 h, 5 h e 10 h de moagem. Fases ajustadas (linhas pretas). A linha cinza representa a diferença entre o experimental e o calculado. ....	72
Figura 57: Evolução dos parâmetros de rede ( $c/a$ e $a$ ), tamanho médio de cristalitos ( $p$ ) e microdeformações ( $s$ ) das fases WZ e BZ para a liga $Zn_{50}S_{50}$ em função do tempo de moagem. ....	73
Figura 58: Espectros Raman do precursor $c-S$ e da liga $Zn_{50}S_{50}$ após 3 h e 10 h de moagem. ....	74
Figura 59: Imagem METAR da liga $Zn_{50}S_{50}-10h$ . Os subscritos (BZ e WZ) indicam a fase a qual o plano representado pelas linhas paralelas pertence. ....	75
Figura 60: Imagem de METAR da liga $Zn_{50}S_{50}-10h$ .....	76
Figura 61: Informações químicas tabeladas dos elementos utilizados (Zn, In, S e Te) [60].....	89
Figura 62: Ajuste de Rietveld do padrão de DRX da amostra de $Y_2O_3$ a fim de gerar um arquivo intrumental (PRM). ....	92

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Relação entre o número total de átomos e o percentual de átomos na superfície, extraída da Ref. [28].....	4
Tabela 2: Rotas e processos mais utilizados na síntese de NMs. Compilada de [28].....	5
Tabela 3: Valores da energia de <i>gap</i> óptico ( $E_g$ ) para $\alpha$ -In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> * [45].....	7
Tabela 4: Descrição dos estágios da MS na formação de ligas, descritos em [91]......	13
Tabela 5: Descrição temporal dos fatos importantes para o desenvolvimento da MS, extraídos de [31]......	14
Tabela 6: Principais indicadores estatísticos utilizados pelo GSAS nos ajustes de Rietveld [101].....	27
Tabela 7: Resultados das análises químicas (EDX) da liga In <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> -15h. (+/- erro).....	40
Tabela 8: Resultados das análises químicas (EDX) das amostras N-In <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> (20h e 40h). .....	41
Tabela 9: Frequências dos modos Raman ativos (cm <sup>-1</sup> ) detectados para as amostras <i>c</i> -Te, In <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> -15h e os referenciados para as fases InTe(I), Te e $\alpha$ -TeO <sub>2</sub> . .....	50
Tabela 10: Resultados das análises químicas (EDX) realizadas para a amostra In <sub>25</sub> Te <sub>75</sub> -10h na região da Figura 33 (B). .....	53
Tabela 11: Análises químicas (EDX) da liga In <sub>75</sub> Te <sub>25</sub> -31h, realizadas nas ampliações (A1, A2 e A3). .....	59
Tabela 12: Resultados das análises químicas (EDX) para a liga Zn <sub>50</sub> S <sub>50</sub> moída por 3 h (51-B) e 10h (52-B). .....	69
Tabela 13: Frequências dos modos Raman ativos (cm <sup>-1</sup> ) detectados para as amostras <i>c</i> -S, Zn <sub>50</sub> S <sub>50</sub> (3h e 10h) e dos reportados para as fases ZnS-BZ, ZnS-WZ e S. ....	74
Tabela 14: Dados utilizados no cálculo das massas para as estequiometrias desejadas. ....	91
Tabela 15: Dados do ajuste de Rietveld da amostra padrão de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cúbica ( <i>I a -3</i> ), base para o arquivo PRM. ....	93
Tabela 16: Dados dos ajustes de Rietveld das ligas In <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> . .....	94
Tabela 17: Dados dos ajustes de Rietveld da liga In <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> -15h em função do envelhecimento.....	95
Tabela 18: Dados dos ajustes de Rietveld da liga In <sub>75</sub> Te <sub>25</sub> . .....	96
Tabela 19: Dados dos ajustes de Rietveld da liga Zn <sub>50</sub> S <sub>50</sub> . .....	97



## Resumo

Os estudos dessa dissertação de mestrado tiveram como objetivos a produção de nanomateriais calcogênicos, dos sistemas In-Te e Zn-S na forma de pó, através da Mecano-Síntese e a caracterização de suas propriedades físicas. Foi observada a potencialidade da Mecano-Síntese na obtenção de fases do diagrama de fases para ambos os sistemas e da fase de alta pressão InTe(II). Foi necessário tempos de moagem curtos ~2h para a formação das fases. As fases obtidas foram InTe tetragonal, InTe cúbica de alta pressão, In<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> ortorrômbica, ZnS cúbica do tipo blenda de zinco e ZnS hexagonal do tipo wurtzita. As morfologias e composições químicas dos produtos finais foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura combinada com fluorescência de raios X por dispersão de energia. A difração de raios X foi empregada para acompanhar a evolução estrutural das amostras em função do tempo de moagem, da temperatura e do envelhecimento após a produção. As informações cristalográficas das fases cristalinas identificadas foram obtidas através de análises de Rietveld dos difratogramas experimentais, utilizando o pacote de programas GSAS de distribuição gratuita. Os tamanhos médios de cristalitos das fases obtidas variaram entre 8 e 26 nm, estimados através da combinação das técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. A calorimetria diferencial de varredura foi capaz de mostrar a fusão de Te e In não reagidos e da fase In<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>, e sugeriu cristalização/relaxamento estrutural e variação no calor específico das fases presentes nas amostras feitas por Mecano-Síntese. Utilizando a espectroscopia Raman foi possível identificar modos vibracionais das fases de Te,  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, InTe(I), S e ZnS. As discrepâncias entre os valores de frequência obtidos e os da literatura sugerem condições de tensão/deformação das redes cristalinas presentes nas amostras produzidas por Mecano-Síntese. Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas supracitadas possibilitaram uma ampla caracterização das ligas apresentadas nessa dissertação. Até o presente momento, os resultados dos estudos dessa dissertação foram apresentados em 2 congressos nacionais e permitiram a redação/submissão de dois artigos (em avaliação) em revistas internacionais.

**Palavras Chave:** Nanomateriais calcogênicos. Mecano-Síntese. Difração de raios X. Método de Rietveld. Espectroscopia Raman. Microscopia eletrônica de varredura. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.



## Abstract

The studies of this dissertation were aimed at producing nanomaterials of chalcogenides systems In-Te and Zn-S by Mechanical Alloying and characterization of their physical properties. It was observed a high potential for mechanical alloying on the obtention of phases of the phase diagram including the high-pressure cubic InTe(II) phase. Short milling time  $\sim 2$ h, were needed for the formation of phases. Tetragonal InTe phase, high-pressure cubic InTe phase, orthorhombic  $\text{In}_4\text{Te}_3$  phase, cubic (zinc blend) and hexagonal (wurtzite) ZnS phases were obtained. The morphologies and chemical compositions of the samples were analyzed by scanning electron microscopy combined with electron dispersive spectroscopy analyses. The X-ray diffraction technique was used to observe the structural evolution of the samples as a function of milling time, temperature and aging after production. The crystallographic information of the identified crystal phases were obtained by Rietveld analyses of the diffraction patterns, using the GSAS program package, freely distributed. The mean crystallite sizes of the phases ranged between 8 and 26 nm, estimated by combining X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy techniques. The differential scanning calorimetry was able to show the melting of the Te and In unreacted and melting of the orthorhombic  $\text{In}_4\text{Te}_3$  phase. Moreover, suggested crystallization and/or structural relaxation and variation in the specific heat of the phases in the samples were observed. By means of Raman spectroscopy it was possible to identify the vibrational modes of the trigonal Te phase, cubic  $\alpha\text{-te}_2$  phase, tetragonal InTe(I) phase, hexagonal S phase and of the two (cubic and hexagonal) ZnS phases. The discrepancies between the frequency values obtained and the literature suggested conditions of stress and/or deformation of crystalline lattice in the samples produced by MS. The results obtained by different techniques enabled a broad characterization of the alloys presented in this dissertation. So far, the results of studies of this dissertation were presented on 2 national conferences and led to the writing and submission of two articles (in evaluation) in international journals.

**Keywords:** Mechanical Alloying. X-ray diffraction. Rietveld method. Raman spectroscopy. Scanning electron microscopy. High-resolution transmission electron microscopy.



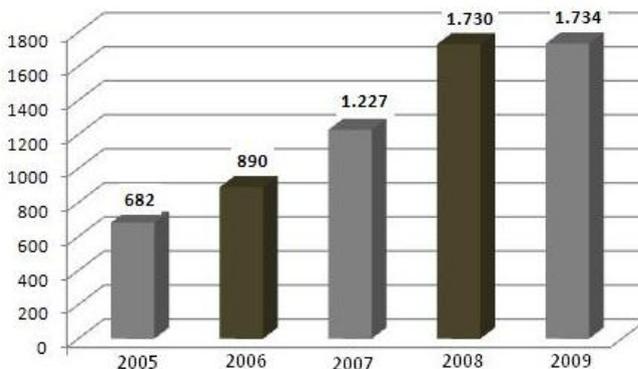
## Sumário

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>viii</b>
<b>Lista de Abreviações</b> .....	<b>x</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>xii</b>
<b>Lista de Tabelas</b> .....	<b>xvi</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>xviii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xx</b>
<b>Motivação Científica</b> .....	<b>1</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>3</b>
<b>Sistemas Estudados</b> .....	<b>6</b>
1.1    Sistema In-Te .....	6
1.2    Sistema Zn-S.....	8
<b>Técnicas Experimentais</b> .....	<b>11</b>
2.1    Mecano-Síntese.....	11
2.1.1    Contextualização Histórica.....	13
2.1.2    Variáveis no Processo .....	15
2.1.2.1    Tipos de Moinhos .....	15
2.1.2.2    Tipos de Potes: .....	15
2.1.2.3    Velocidade de Moagem: .....	16
2.1.2.4    Tempo de Moagem:.....	17
2.1.2.5    Razão entre as massas ( <i>BPR</i> ): .....	17
2.1.2.6    Preenchimento do Pote: .....	17
2.1.2.7    Atmosfera:.....	18
2.1.2.8    Temperatura: .....	18
2.1.3    Procedimentos experimentais adotados para MS.....	19
2.2    Difração de Raios X.....	20
2.2.1    Posição das reflexões de Bragg .....	22
2.2.2    Intensidade e largura das reflexões .....	23
2.2.3    Método de Rietveld.....	25
2.3    Calorimetria Diferencial de Varredura .....	28
2.4    Microscopia Eletrônica .....	30
2.4.1    Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia.....	30
2.4.2    Microscopia Eletrônica de Varredura .....	32
2.4.3    Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	33
2.4.3.1    Preparação de amostras.....	35
2.5    Espectroscopia Raman .....	35

<b>Resultados e Discussões.....</b>	<b>38</b>
3.1 Sistema In-Te .....	38
3.1.1 Síntese: .....	38
3.1.2 Liga In <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> .....	40
3.1.2.1 Análises MEV e EDX .....	40
3.1.2.2 Análise DRX .....	42
3.1.2.3 Análise DSC .....	48
3.1.2.4 Análise Raman.....	49
3.1.2.5 Análise MET .....	51
3.1.3 Liga In <sub>25</sub> Te <sub>75</sub> .....	53
3.1.3.1 Análise MEV e EDX.....	53
3.1.3.2 Análise DRX .....	54
3.1.3.3 Análise DSC.....	55
3.1.3.4 Análise Raman.....	56
3.1.4 Liga In <sub>75</sub> Te <sub>25</sub> .....	58
3.1.4.1 Análise MEV e EDX.....	58
3.1.4.2 Análise DRX .....	60
3.1.4.3 Análise DSC.....	63
3.1.4.4 Análise Raman.....	64
3.1.4.5 Análise MET .....	65
3.2 Sistema Zn-S .....	68
3.2.1 Síntese .....	68
3.2.2 Liga Zn <sub>50</sub> S <sub>50</sub> .....	68
3.2.2.1 Análise MEV e EDX.....	68
3.2.2.2 Análise DRX .....	70
3.2.2.3 Análise Raman.....	73
3.2.2.4 Análise MET .....	75
<b>Conclusões.....</b>	<b>77</b>
4.1 Sugestões de estudos futuros .....	78
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>79</b>
<b>Apêndice 1 – Dados Gerais da Síntese.....</b>	<b>88</b>
<b>Apêndice 2 – Dados dos Ajustes de Rietveld.....</b>	<b>92</b>

## Motivação Científica

Do ponto de vista científico, os nanomateriais (NMs) têm sido fonte de diversas pesquisas por apresentar inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas em eletrônica, catálise, armazenamento de dados, componentes estruturais, entre outras [1]. Devido à ampla variedade de aplicações em áreas tecnológicas, a produção e o estudo das propriedades físicas e estruturais dos NMs aumentaram exponencialmente nos últimos anos, sendo mais de 6.264 artigos publicados nos últimos cinco anos [2] (ver Figura 1). Do ponto de vista de pesquisa básica, o interesse de estudar os NMs está fortemente relacionado com o desenvolvimento e/ou uso de teorias que possam explicar as novas propriedades físicas e químicas observadas experimentalmente.



**Figura 1:** Número de publicações sobre NMs nos últimos cinco anos, baseado em [2].

Nos últimos anos, é notável o crescente interesse de pesquisadores em ligas calcogênicas; este interesse está relacionado com as propriedades fotovoltaicas e semicondutoras destes materiais. Tais propriedades optoeletrônicas possibilitam que essas ligas sejam usadas correntemente na indústria para fabricação de fotocopiadoras, células solares, memórias ópticas permanentes e reversíveis, fibras ópticas especiais e dispositivos de óptica não-linear.

As primeiras ligas calcogênicas a serem utilizadas em células solares foram CdTe [3, 4], CuInSe<sub>2</sub> [5, 6] e CdS [7], e mais recentemente Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (conhecida pela sigla CIGS) com uma eficiência de conversão da energia solar em energia elétrica em torno de 20% [8]. Por outro lado, ligas baseadas nos sistemas Sb-Te [9], Sb-Te-Ge [10, 11], In-Sb-Te [12] e In-Te [13], têm sido aplicadas em

memórias ópticas permanentes e reversíveis.

Recentemente, vidros dopados com materiais calcogênicos (S, Se, Te) têm sido produzidos e suas aplicações vão desde sensores de poluição ambiental até os avançados dispositivos de fotônica e comunicação óptica. Vidros calcogenetos interagem tanto com fótons quanto com elétrons, o que possibilita ainda mais aplicações tecnológicas para esses materiais [14, 15].

Pesquisadores do Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) do Departamento de Física da UFSC, vêm se dedicando desde 1992 à produção de materiais nanocristalinos e amorfos usando a Mecano-Síntese (MS), bem como a caracterização das propriedades estruturais, térmicas e ópticas destes materiais. Diversos sistemas já foram produzidos e estudados, inclusive materiais calcogênicos, como por exemplo, os sistemas X-Se (X = Fe, Ni, Co, Zn, Ga e Ge) [16 - 21] e Y-Te (Y = Cd, Zn) [22, 23]. Os resultados dessas pesquisas foram publicados em vários trabalhos apresentados em congressos e artigos em periódicos especializados internacionais. Além disso, dez dissertações de mestrado e três teses de doutorado sobre síntese e caracterização de NMs foram concluídas e defendidas publicamente, consolidando a política de atuação do LSCM na formação recursos humanos com aptidão à física experimental.

A pesquisa desta dissertação teve início em meados de 2008 com a intenção de: *i*) produzir ligas nanocristalinas calcogênicas de In-Te e Zn-S através da MS, e *ii*) estudar as propriedades estruturais, térmicas, químicas e ópticas dessas ligas. Os sistemas calcogênicos acima citados foram escolhidos devido ao fato de haver consideráveis quantidades de informações disponíveis na literatura para amostras na forma massiva (*bulk*), por não haver referências da produção de ligas  $\text{In}_x\text{Te}_{1-x}$  por MS e devido ao grande potencial de uso dessas ligas em aplicações tecnológicas [24, 25].

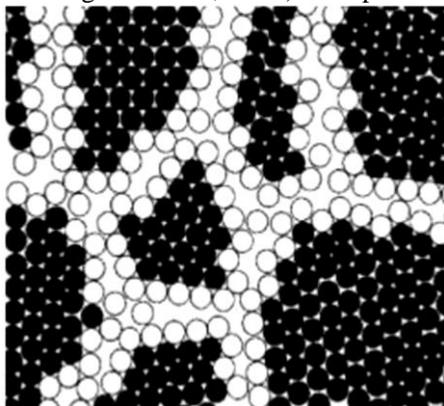
## **Introdução**

Nos últimos anos, a nanociência tem gerado grandes interesses da comunidade científica em diferentes áreas (física, engenharias, química, biologia, etc.), devido às atraentes propriedades descobertas em materiais de escalas nanométricas. Desta forma, os nanomateriais surgem como uma nova classe de material, para a qual as leis da física clássica não são válidas, sendo necessários modelos quânticos para a interpretação dos fenômenos físicos associados às novas propriedades dos nanomateriais (NMs) observadas experimentalmente, como é o caso das emissões características decorrente do confinamento quântico em pontos quânticos (*quantum dots* - QD) [26, 27].

Por definição, materiais nanocristalinos são caracterizados por possuir uma microestrutura de cristalitos com tamanho de 1 a 99 nm. Materiais com tamanho de cristalito de 0,1 a 0,3  $\mu\text{m}$  são classificados como materiais submicrométricos [28]. Os NMs apresentam propriedades (químicas, físicas ou mecânicas) únicas. Por exemplo, o ouro na forma *bulk* funde a 1063 °C, no entanto a temperatura de fusão do ouro nanocristalino decresce bruscamente (quando formado por nanocristais menores de 5 nm), podendo fundir em ~300 °C [28].

Os NMs são usualmente divididos em duas componentes: *i*) cristalina, com dimensões nanométricas (chamada de cristalito) que possui essencialmente a mesma característica estrutural dos materiais na forma *bulk*, ou seja, ordem de longo alcance, e *ii*) componente interfacial, que representa as regiões de interface e de contorno de grãos, repleta de defeitos, tais como: lacunas, discordâncias, contornos de grãos, linhas de defeitos, contornos interfaciais, etc. Um esquema ilustrativo destas duas componentes pode ser visto na Figura 2.

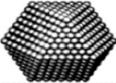
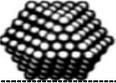
Uma característica crucial dos NMs é a enorme quantidade de átomos na componente interfacial. Quanto menor for o tamanho do cristalito maior será o



**Figura 2:** Modelo bidimensional de sólido nanocristalino, retirado da Ref. [29]. Círculos pretos representam a componente cristalina e os brancos a componente interfacial.

percentual de átomos que estarão na superfície (ver Tabela 1). Cristalitos com tamanhos entre 10 a 20 nm possuem mais de 50% de seus átomos na componente interfacial [28]. A Tabela 1 foi gerada partindo da premissa que as nanopartículas são formadas por *clusters* de átomos iniciando por um átomo central, envolvido por uma primeira camada de 12 átomos, uma segunda de 42, uma terceira de 92 átomos, etc. Dessa forma é possível calcular o número de átomos na superfície usando  $10n^2 + 2$ , onde  $n$  é o número da camada [28].

**Tabela 1:** Relação entre o número total de átomos e o percentual de átomos na superfície, extraída da Ref. [28]

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

Desta forma, manipular a componente interfacial, por exemplo, por meio de tratamentos térmicos, possibilita desenvolver materiais com propriedades físicas específicas para aplicações em áreas tecnológicas.

A produção dos NMs tem se aprimorado muito. Diversas técnicas têm sido desenvolvidas permitindo a síntese em escalas comerciais. As técnicas de síntese de NMs foram divididas em quatro rotas, segundo a Ref.[28] (ver Tabela 2).

**Tabela 2:** Rotas e processos mais utilizados na síntese de NMs. Compilada de [28].

---

<b>Rota</b>	<b>Processos utilizados</b>
Vapor	Deposição física e/ou química de fase gasosa, processo aerossol
Líquida	Sol-gel, solidificação rápida ou <i>quenching</i> , eletrodeposição
Sólida	Mecano-Síntese ( <i>mechanical Alloying</i> ); Moagem Mecânica ( <i>mechanical milling</i> ); mecano-química ( <i>mechanochemical</i> )
Combinação de rotas	Vapor – líquido – sólido

---

As duas primeiras rotas (vapor e líquida) podem ser consideradas técnicas de crescimento, pois se baseiam no agrupamento de conjuntos de átomos em fases gasosas ou líquidas e a posterior condensação das mesmas para produzir nanopartículas. Por outro lado, a Moagem Mecânica (MM) é considerada como uma técnica de degeneração, pois se baseia na redução do tamanho de grãos de elementos puros e/ou ligas policristalinas, reduzindo-os a alguns poucos nanômetros através de severas deformações mecânicas. Já a MS, parte da mistura física dos elementos que se deseja ligar, a síntese ocorre devido às repetidas quebras e soldas-a-frio das partículas do material precursor, reduzindo-as a escalas nanométricas. Os átomos das componentes interfaciais tornam-se altamente reativos, devido à grande quantidade de energia armazenada nos centros de defeitos [30]. É aí então que as ligas se formam através de uma reação de estado sólido [31].

O trabalho desta dissertação está redigido e organizado em quatro capítulos, contendo: Capítulo I – revisões bibliográficas acerca dos sistemas estudados (In-Te e Zn-S); Capítulo II – descrição das técnicas experimentais utilizadas; Capítulo III – detalhes da síntese, resultados e discussões da caracterização de cada sistema; Capítulo IV – conclusões. Além disso, os apêndices descrevem: *i*) os cálculos das massas e dados das ferramentas e condições de moagem, e *ii*) tabelas completas com os dados dos ajustes de Rietveld realizados.

## Capítulo I

### Sistemas Estudados

Neste capítulo será apresentada uma pequena revisão bibliográfica dos sistemas estudados nessa dissertação, In-Te e Zn-S.

#### 1.1 Sistema In-Te

De acordo com o diagrama de fases do sistema In-Te, apresentado na Figura 3 [32], existem seis compostos cristalinos possíveis de serem obtidos em condições de pressão ambiente. Sendo eles:  $\text{In}_4\text{Te}_3$ ,  $\alpha\text{-In}_3\text{Te}_5$ , InTe,  $\text{In}_3\text{Te}_4$ ,  $\alpha\text{-In}_2\text{Te}_3$ , e  $\text{In}_2\text{Te}_5$ , verificados nos bancos de dados cristalográficos ICDD-JCPDS [33] e ICSD [34]. A seguir, serão apresentados detalhes apenas das fases obtidas/estudadas nessa dissertação (InTe e  $\text{In}_3\text{Te}_4$ ).

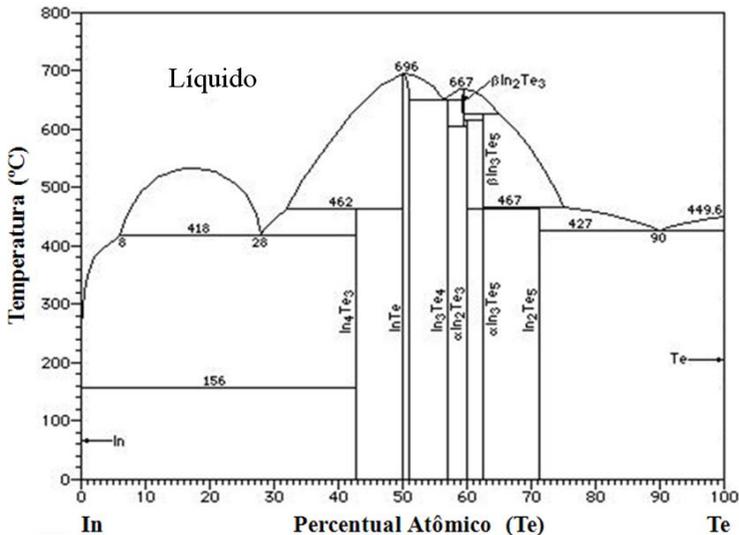


Figura 3: Diagrama de fases possíveis ao sistema In-Te por técnicas baseadas em fusão[32].

A fase InTe apresenta um interessante quadro de transformações de fase: InTe(I) fase tetragonal (tipo – TlSe) é estável em condições



$\alpha$ - $\text{In}_2\text{Te}_3$  possuem características de semicondutores com *gaps* de energia entre 0,5 e 1,22 eV [44], sendo que a fase  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Te}_3$  na forma de filme fino sobre substrato de vidro possui *gaps* que variam com a temperatura do substrato durante sua deposição, como mostrado na Tabela 3 [45].

Minuciosas pesquisas nas bases de dados disponíveis [2, 46, 47] revelaram que ligas de In-Te nunca tinham sido produzidas por MS. Desta forma, esta dissertação contribui, de maneira inédita, para a comunidade científica.

## 1.2 Sistema Zn-S

O diagrama de fases do sistema Zn-S [32] é mostrado na Figura 5. Este sistema apresenta apenas um composto possível em temperatura ambiente, com o composto equiatômico ZnS. Sob condições de pressão ambiente, o composto ZnS possui dois tipos de estruturas cristalinas: hexagonal  $\alpha$ -ZnS para baixas temperaturas do tipo wurtzita (WZ) e a cúbica  $\beta$ -ZnS para altas temperaturas ( $T > 1020$  °C) do tipo blenda de zinco (BZ) [48], que pode ser retida a temperatura ambiente. A fase BZ possui parâmetros de rede em torno de 5,345 Å [34], e sua temperatura de fusão é de 1718 °C [32].

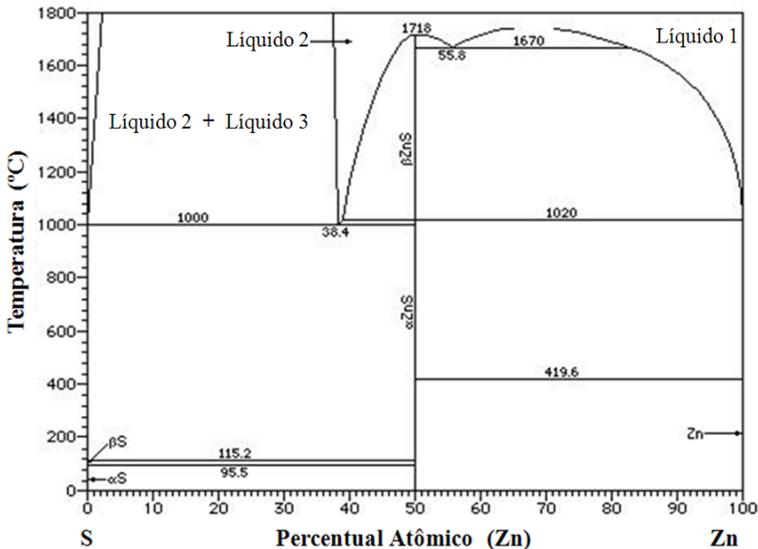
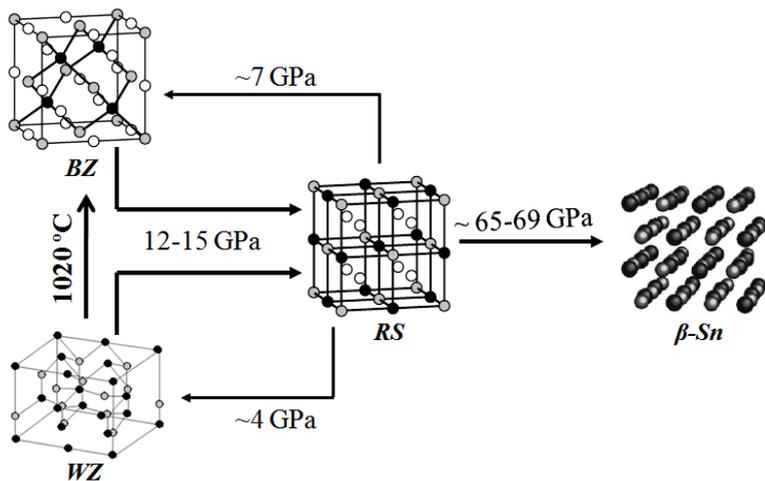


Figura 5: Diagrama de fases possíveis ao sistema Zn-S por técnicas baseadas em fusão [32].

Observa-se a existência de dois pontos eutéticos um em 38,4 at% de Zn e outro em 55,8 at% de Zn ocorrendo fusão em 1000 °C e 1670 °C, respectivamente. A fusão do S é reportada em 95,5 °C (fase  $\alpha$ -S) e 115,2 °C (fase  $\beta$ -S), sendo indicada para toda a região de concentrações ricas em S (Zn < 50 at%). Já para o Zn a temperatura indicada é de 419,6 °C, indicando fusão para toda concentração Zn > 50 at%. Os líquidos (1, 2 e 3) representados no diagrama possuem composições químicas distintas. O líquido 2 é o que mais se aproxima de um composto equiatômico, já os líquidos 1 e 3 são basicamente formados por Zn e S, respectivamente.

Ambos polimorfos de ZnS sofrem transições de fase em 15 GPa, indo para a fase cúbica do tipo NaCl (*Rock-Salt* – RS) [49 - 52] e em 69 GPa passando para a fase ortorrômbica do tipo  $\beta$ -Estanho ( $\beta$ -Sn) [53, 54]. A Figura 6 mostra um esquema qualitativo para as transformações do polimorfo ZnS.



**Figura 6:** Esquema ilustrando as transições de fase estrutural induzidas por pressão e temperatura reportadas para o ZnS [49 - 54].

O sulfeto de zinco é um importante semiconductor do grupo II-VI e tem sido bastante estudado nos últimos anos. Este calcogeneto possui grande potencial de aplicabilidade tecnológica devido ao seu *gap* de 3,72 eV para BZ [55] e de 3,77 eV para WZ [56] em condições ambientes.

O ZnS possui propriedades únicas propiciando aplicações em diversas áreas como a óptica [57], eletrônica [58], fotocatalise [59], detecção de raios X [60]. O sulfeto de zinco tem sido muito usado em

dispositivos fotoluminescentes, eletroluminescentes e catodoluminescentes, devido a sua ótima estabilidade química. Em optoeletrônica encontramos ZnS aplicado em diodos emissores de luz (LEDs), refletores e filtros dielétricos [61]. Contudo é possível produzir LEDs de cores distintas utilizando ZnS, com a adição de poucas partes por milhão (ppm) de um elemento ativador. Utilizando Cu como ativador, a emissão ocorre entre o azul (412 nm) ao verde (538 nm) [62]. Já quando é utilizado Ag, a emissão é apenas verde (528 nm) [63]. Estes resultados sugerem que sistemas ZnS:E, onde (E = elemento ativador/dopante), podem formar uma nova classe de materiais luminescentes com aplicações em mostradores digitais (*displays*), iluminação de ambientes, e *lasers* [64, 65]. Além disso, ZnS é muito apropriado como uma camada de “janela” sobre a heterojunção de células solares fotovoltaicas [66, 67].

Na natureza, ZnS é encontrado principalmente na forma do mineral esfarelita, em regiões de atividades vulcânicas recentes, possuindo composição química de 67 at% de Zn e 33 at% de S, e a estrutura cristalina é a BZ. No entanto, a esfarelita possui impurezas (Fe, Mn, Cd, Ga, In, Ti e Hg) [68, 69] difíceis de serem eliminadas, possuindo propriedades distintas das fases puras, inviabilizando aplicações tecnológicas.

Diversos métodos de síntese já foram utilizados para a obtenção de ligas de ZnS, os mais comuns são os que envolvem ignição da mistura de Zn e S, precipitação pela adição de íons  $S^{2-}$  (oriundos de, por exemplo, gás sulfúrico,  $H_2S$ ) em soluções contendo  $Zn^{2+}$  [70], evaporação térmica [71 - 73], ablação à laser [74 - 76], descarga de arco [77], processos solvotérmicos, MS [78 - 84] e ainda métodos químicos e de auto-montagem [85, 86]. Na maioria das vezes essas ligas foram obtidas na forma de filmes finos, mono e/ou policristalinos, e mais recentemente, nanoestruturas em uma dimensão, obtidas através da deposição de fases gasosas em membranas de alumina anodizadas [87]. A liga ZnS apresenta grande reprodutibilidade em sua síntese sendo qual for o método, o que torna uma liga potencialmente aplicável tanto para fins práticos quanto para ciência básica.

## Capítulo II

### Técnicas Experimentais

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas para obter os resultados que serão apresentados nessa dissertação. O aprofundamento teórico nas descrições das técnicas utilizadas é proporcional ao seu grau de importância/utilização para a presente pesquisa e ao tempo de estudo dispensado para cada uma das técnicas. As principais técnicas estudadas e empregadas foram a mecano-síntese e a difração de raios X, e estas serão apresentadas com maior riqueza de detalhes. Já para as outras técnicas (fluorescência de raios X por dispersão de energia, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia Raman, e microscopia eletrônica de transmissão) a descrição se concentrará nos princípios básicos e nos arranjos experimentais utilizados, descritos ao final de cada seção.

#### 2.1 Mecano-Síntese

A Mecano-Síntese (MS) é um método de processamento de pós, envolvendo contínuas deformações plásticas e fraturas de suas partículas. Os agentes responsáveis pelas repetidas soldas-a-frio e fraturas das partículas podem ser esferas, cilindros e combinações destes. As paredes do recipiente que contêm o pó e as ferramentas também

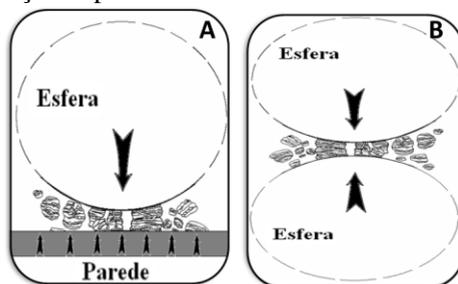


Figura 7: Esquema representativo de colisões durante o processo de MS. (A) colisão envolvendo esfera-pó-parede e (B) envolvendo esfera-pó-esfera.

atuam como agentes da síntese. O recipiente e/ou as ferramentas de moagem são

movimentados através de máquinas “engenhosas”, chamadas moinhos, que convertem a energia elétrica na energia mecânica usada na síntese.

A Figura 7 apresenta um esquema da interação entre as partículas de pó, a ferramenta de síntese (B) e a parede do recipiente (A).

É importante diferenciar a MS, do inglês, *Mechanical Alloying*, de moagem mecânica (MM), do inglês *Mechanical Milling*. Apesar de baseadas nos mesmos mecanismos físicos (solda e fratura), a MM parte de um elemento puro ou da liga já formada, tornando-os nanométricos rapidamente, e a MS parte de pós precursores (elementares ou não) diferentes para obter uma liga destes.

A MS tem se mostrado eficiente em sintetizar uma grande variedade de materiais fora do equilíbrio, tais como, soluções sólidas supersaturadas, fases cristalinas metaestáveis, fases quasicristalinas, ligas amorfas e ligas nanocristalinas. Destaca-se por possibilitar a formação de ligas de elementos imiscíveis por meio de técnicas baseadas na fusão [31], pela facilidade em produzir ligas de elementos com pontos de fusão muito diferentes como Fe-Se [16] e Co-Se [18], ( $T_f^{Fe} = 1535\text{ °C}$ ,  $T_f^{Co} = 1495\text{ °C}$  e  $T_f^{Se} = 217\text{ °C}$ ), etc.

A MS apresenta vantagens relacionadas ao custo dos equipamentos (moinhos, recipientes, esferas, reagentes, etc.), consumo de energia, simplicidade de execução, possibilidade de produção de novas ligas e a viabilidade para produção em larga escala. Entre as principais desvantagens deste método estão: *i*) a contaminação por metais (comumente Fe, Ni e Cr oriundos das ferramentas e recipientes de síntese) e oxidação (devido exposição do pó ao ar atmosférico durante o manuseio); *ii*) diferença entre a composição química inicial e final, comprometendo a reprodutibilidade. Os efeitos indesejáveis podem ser minimizados evitando moagens por tempos muito longos, utilizando gás nobre (Ar) como atmosfera interna e evitando (quando possível) a exposição dos pós reagentes ao ar atmosférico.

A MS, mesmo que de simples execução, é considerada complexa devido ao grande número de variáveis associadas ao processo de síntese. Entre as variáveis estão os tipos de moinhos, tipos de recipientes, velocidade de agitação, tempo, atmosfera e temperatura, razão entre as massas das ferramentas (esferas) e do pó (*Ball-to-powder weight ratio - BPR*), e preenchimento do recipiente. A grande correlação entre as variáveis torna o trabalho de elaborar modelos teóricos para descrever os mecanismos de formação de ligas extremamente complicado. Apesar disso, alguns modelos teóricos descrevem em partes os mecanismos da MS [30, 88-90]. Benjamin e Volin [91] descreveram o processo de MS em cinco estágios, ilustrados e descritos na Tabela 4.

Atualmente, a MS é muito empregada em diversas linhas de

pesquisas baseadas na produção de novos materiais, porém esta não é uma técnica nova. Na sequência, uma breve contextualização histórica faz um pequeno resgate dos momentos que mais contribuíram para a evolução desta técnica.

**Tabela 4:** Descrição dos estágios da MS na formação de ligas, descritos em [91].

<b>Representação hipotética</b>	<b>Estágio: Descrição</b>
	<p><i>Estágio 1:</i> Ocorrem deformação e redução do tamanho de partículas. Partículas moles, com módulo de compressibilidade/volumétrico (<i>bulk</i>) baixo, ficam com formato de agulha ou lamelar e as mais duras são quebradas (não mostrada na representação). Início da soldagem a frio em camadas paralelas.</p>
	<p><i>Estágio 2:</i> Formação de estruturas lamelares espessas e com composição mais homogênea de várias camadas.</p>
	<p><i>Estágio 3:</i> Redução da estrutura lamelar, surgimentos de “gargalos” e divisão das partículas.</p>
	<p><i>Estágio 4:</i> Formação aleatória de novas partículas compostas devido às repetidas soldagens a frio.</p>
	<p><i>Estágio 5:</i> Partículas com tamanhos próximos, composição química uniforme e de máxima dureza. Componentes interfaciais com elevada energia de mistura negativa, favorecendo as reações de estado sólido. Formação de novas fases (cristalinas e/ou amorfas).</p>

### **2.1.1 Contextualização Histórica**

Embora com mais uso na atualidade, foi reportada a utilização de um processo de moagem para o recobrimento de partículas de WC (carbeto de tungstênio) já em 1930 [92]. Mas, foi na década de sessenta que John S. Benjamim e colaboradores, no laboratório de pesquisa “Paul D. Merica” da INCO (*International Nickel Company*), utilizaram esta técnica para a obtenção de superligas, à base de Níquel e Ferro, endurecidas devido à dispersão de óxidos - ODS (*oxide dispersion strengthened*) [93]. E, logo em 1966, foi empregada comercialmente,

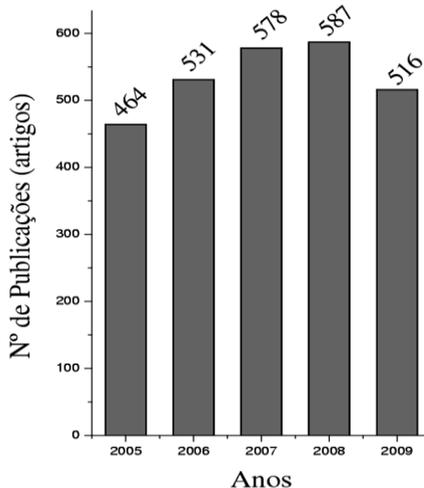
tendo como primeira aplicação a fabricação de hélices de turbinas a gás, direcionadas para a indústria aeroespacial [94].

Nas décadas seguintes, a MS foi ganhando cada vez mais espaço na comunidade científica, por se apresentar como uma técnica de síntese capaz de obter ligas impossíveis pelos métodos convencionais, como o caso de ligas metal-óxido [95]. Em virtude da ampla utilização da técnica, em 1994 foi lançada uma revista dedicada a MS e a mecano-química (*The International Journal of Mechanical Chemistry and Mechanical Alloying*) [31]. A Tabela 5 apresenta os fatos mais importantes no desenvolvimento da MS obtida na Ref. [31].

**Tabela 5:** Descrição temporal dos fatos importantes para o desenvolvimento da MS, extraídos de [31].

Ano de ocorrência	Fatos importantes no desenvolvimento da Mecano-Síntese
1966	<i>Formação de ligas ODS baseadas em Ni e Fe</i>
1981	<i>Amorfização de fases inter metálicas</i>
1982	<i>Desordenamento de compósitos ordenados</i>
1983	<i>Amorfização de misturas homogêneas de pós elementares</i>
1987/88	<i>Síntese de fases nanocristalinas</i>
1989	<i>Síntese de quasicristais</i>

A Figura 8 mostra que a MS continua a ser amplamente utilizada, com mais de 2675 artigos científicos publicados nos últimos 4 anos[2, 46, 47].



**Figura 8:** Número de publicações relacionado com MS nos últimos 5 anos, segundo a base de dados [2].

## **2.1.2 Variáveis no Processo**

Na sequência são descritas separadamente as principais variáveis da MS.

### **2.1.2.1 Tipos de Moinhos**

Os moinhos diferem entre si, essencialmente, na capacidade de carga, velocidade de operação, na habilidade de controle da operação variando a temperatura de moagem e na capacidade de minimizar a contaminação dos pós. A escolha do moinho está relacionada ao tipo e a quantidade de pó a ser processado.

Existem, basicamente, três tipos de moinhos: agitação, atrito e planetário. Os mais usados são: os de agitação/bolas de alta energia (podendo moer de 10 a 20 g de amostra por vez), moinhos de atrito (grandes capacidades de processamento entre 0,5 a 4,0 kg de pó por vez), moinhos planetários e moinhos de uma bola (capacidade de ~2 kg por síntese). Ainda, existem os moinhos de atrito para fins comerciais que podem sintetizar até 100 kg por vez.

Descrições mais detalhadas dos diferentes tipos de moinhos e aplicações específicas de cada um podem ser encontradas na Ref. [31]. Uma breve descrição enfatizando o modelo do moinho de agitação SPEX-8000, utilizado na síntese das ligas desta dissertação é feita abaixo:

Este moinho possui um movimento de vibração em que o pote realiza movimentos em forma de “8”. A combinação da amplitude de vibração (5 cm) com a velocidade de rotação (1200 rpm) atribuem altas velocidades (5 m/s) às esferas no interior do recipiente e, conseqüentemente, as forças de impacto das esferas são extraordinariamente elevadas. As velocidades lineares das esferas em moinhos planetários são ainda maiores, no entanto a frequência de impactos é muito menor. Desta forma, o moinho de agitação é considerado de alta energia se comparado com os moinhos planetários e também com os de atrito.

### **2.1.2.2 Tipos de Potes:**

Os potes, ou recipientes, desenvolvem um importante papel na MS, pois, assim como as ferramentas de moagem, também são fundamentais na minimização da contaminação do produto da síntese. Logo, o material de que o pote é feito é um importante fator a ser

analisado. Com a moagem pode ocorrer desprendimento de material do pote e incorporação deste na amostra. Desta forma, se o material do pote for diferente da amostra poderá haver contaminação, mas se for igual poderá produzir alteração na composição química. Ambos os casos dificultam a reprodutibilidade da síntese.

Os potes utilizados para a MS podem ser fabricados de diversos materiais, entre eles aço inox, aço temperado, carbetto de tungstênio, alumina, zircônia, ágata e plástico. A Figura 10 (pg. 19) mostra o conjunto (pote de aço inox, anel de vedação e esferas) utilizado nas sínteses das ligas desta pesquisa.

A forma do pote também é importante, especialmente as geometrias internas. Tanto potes de fundo plano quanto com fundo curvo têm sido empregados para a MS em moinhos de agitação/bolas. Evidências experimentais relatadas por Harringa e colaboradores apontam uma maior eficiência na síntese da mistura Si-Ge quando usado potes de fundo plano (Ref. 101 em [31]).

### **2.1.2.3 Velocidade de Moagem:**

A velocidade de moagem não está diretamente relacionada com a rapidez e/ou eficiência com que a síntese é realizada. Por exemplo, moinhos do tipo planetário possuem uma velocidade crítica onde, acima dela as esferas ficam presas nas paredes do pote, não exercendo, assim, nenhuma força de impacto.

Outra característica limitante para velocidades máximas é que velocidades altas (ou intensidade de moagem) aumentam a temperatura do recipiente a valores elevados (acima de 50°C). Em alguns casos, onde a difusão é requisitada para a homogeneização e/ou ligamento dos pós, esse efeito pode ser vantajoso. Porém, em outros casos esse efeito pode trazer desvantagem, pois o aumento da temperatura acelera o processo de transformação, resultando na decomposição de soluções sólidas supersaturadas e/ou de outras fases metaestáveis formadas durante a moagem. Adicionalmente, altas temperaturas podem facilitar a contaminação da amostra. Tem sido reportado (Ref. 103 em [31]) que durante a formação de ligas nanocristalinas com moagem de alta intensidade, ocorre aumento do tamanho médio de cristalitos e redução nas deformações internas devido ao aumento da dinâmica de recristalização induzida pelo aumento na temperatura. Ainda, é notado que a temperatura máxima é diferente para cada tipo de moinho e para os sistemas moídos, na média os valores variam entre 50 °C e 215 °C.

#### **2.1.2.4 Tempo de Moagem:**

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes e mais simples de ser controlado no processo de síntese. Entretanto, é muito importante conhecer o tempo mínimo para que o estado estacionário entre as fraturas e soldas a frio, das partículas de pó, seja atingido. Como esse tempo mínimo depende simultaneamente do sistema de pós a ser sintetizado, do tipo de moinho, intensidade de moagem, razão entre as massas (esferas/amostra), temperatura de moagem, etc. a única maneira de determiná-lo é experimentalmente.

Muitos destes estudos revelaram que tempos de moagem longos (acima de 2 vezes o tempo mínimo) aumentam a probabilidade de contaminação da amostra. Por outro lado, maiores tempos de moagem podem apresentar novas nucleações de fases e/ou evolução/migração das fases nucleadas para outras, como é reportado para o composto  $Fe_{25}Se_{75}$  [16]. Assim, torna-se imprescindível um estudo sistemático durante a MS, acompanhando as evoluções existentes nas ligas em função do aumento no tempo de moagem.

#### **2.1.2.5 Razão entre as massas (BPR):**

A razão entre as massas das esferas e dos pós (do inglês, *Ball-to-Powder weight Ratio – BPR*) é uma variável importante no processo de moagem. Os valores utilizados variam muito desde 1:1 até 220:1. Geralmente, a razão mais utilizada é 10:1 para moagem de pós em moinhos de baixa capacidade como moinhos de agitação e entre 50:1 a 100:1 nos moinhos de alta capacidade, como os de atrito.

A *BPR* possui relação direta com o tempo de moagem, quanto maior a *BPR* menor o tempo de moagem necessário para atingir o produto desejado. Porém, com o aumento da *BPR* aumenta-se o número de esferas e, conseqüentemente, as colisões são mais intensas, produzindo uma energia de colisão maior e com isso, um aumento da temperatura. Estes efeitos tornam o processo de síntese mais rápido, mas também podem modificar a constituição do produto final obtido. Além disso, o elevado número de esferas pode preencher demasiadamente o pote, que é outra variável a ser considerada.

#### **2.1.2.6 Preenchimento do Pote:**

O preenchimento do pote, ou espaço livre, é crucial para a formação de ligas. Considerando que as ligas entre as partículas de pó

acontecem devido a forças de impacto exercidas sobre elas, é necessário espaço para as esferas se moverem livremente e colidirem com o pó; quanto mais cheio o pote menos espaço, logo o pó recebe menos força de impacto. Porém, síntese com potes com muito espaço livre perdem a eficiência e as chances de contaminação aumentam. É usual manter cerca de 50% do pote preenchido [31].

#### **2.1.2.7 Atmosfera:**

A atmosfera de moagem pode ser escolhida para evitar e/ou minimizar a contaminação do produto final, mas também pode ser usada para gerar produtos específicos como nitretos e hidretos (Ref. 123, 124 e 125 de [31]). Para evitar contaminação, os pós são moídos em potes preenchidos com gases inertes (Argônio ou Hélio), sendo Argônio de alta pureza o mais usado para evitar oxidação e/ou contaminação durante a moagem. Alguns resultados bastante curiosos foram reportados, (Ref. 122 de [31]), como o caso da moagem de uma mistura de Ti-Al-W em atmosfera de O<sub>2</sub> que após 20 horas de moagem absorveu apenas 1,5 wt% de O, enquanto uma mistura idêntica moída por um mesmo período de tempo em atmosfera de N<sub>2</sub> absorveu 4,7 wt% de O. Assim, uma atmosfera de moagem pode contribuir para minimização da oxidação e/ou contaminação e também pode atuar como catalisador em alguns processos.

#### **2.1.2.8 Temperatura:**

A temperatura de moagem é outro parâmetro importante para a constituição do produto final da síntese. Alguns estudos aplicaram a variação da temperatura intencionalmente (Nitrogênio líquido para baixá-la e aquecedores elétricos para aumentá-la) e verificaram que fases nanocristalinas tinham cristalitos maiores e menos deformações quando submetidas à MS em altas temperaturas, sendo observada também redução da faixa de solubilidade sólida para alguns sistemas como Cu-Ag, Zn-Al e Ni-Ag. Outros pesquisadores observaram que a eficiência dos processos de amorfização de determinadas ligas (Ni-Ti, Ni-Zr) depende da temperatura da síntese. Altas temperaturas implicam em alta eficiência de amorfização, temperaturas baixas implicam em baixa eficiência [31].

### 2.1.3 Procedimentos experimentais adotados para MS

A escolha das misturas  $A_xB_{(1-x)}$  estudadas nessa dissertação teve como principal objetivo a continuidade aos estudos decorrentes à produção de materiais calcogênicos por MS, como já vem acontecendo desde 1999 no LSCM [96], tendo como motivação a investigação da capacidade da MS em reproduzir fases previstas nos diagramas de fases, obtidas por outras técnicas, normalmente, baseadas em fusão.

Durante todos os processos de produção e caracterização foram levados em consideração aspectos de segurança, em relação aos riscos toxicológicos envolvidos ao manipular reagentes (principalmente Te) de alta toxicidade. É importante destacar que o alto grau de pureza pode causar níveis elevados de intoxicação. Por isso, as fichas de segurança (*Material Safety Data Sheet* – MSDS) dos materiais precursores e das ligas obtidas foram obtidas e lidas com atenção.

O roteiro dos procedimentos experimentais relacionados à MS adotados nessa dissertação foi:

1) **Seleção dos reagentes:** Os reagentes precursores utilizados foram *c-In* (Alfa Aesar – 99.999% puro, partículas < 44  $\mu\text{m}$ ), *c-Te* (Merck > 99% puro, partículas < 75 $\mu\text{m}$ ), *c-Zn* (Alfa Aesar–99.9% puro, partículas < 149  $\mu\text{m}$ ) e *c-S* (Alfa Aesar–99.999% puro, partículas < 44  $\mu\text{m}$ ), na forma de pó cristalino. Outras informações, para os precursores, são descritas no Capítulo III.

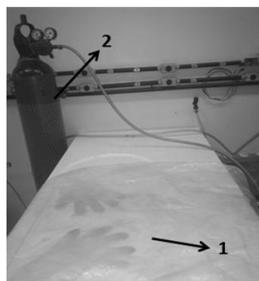
2) **Escolha do conjunto de ferramentas de moagem:** Dois conjuntos (esferas + potes) foram usados, sendo para o sistema In-Te ( 8 esferas de aço inox: 3 com 11 mm e 5 com 10 mm de diâmetro e 1 pote com 34,55  $\text{cm}^3$ ) e para o sistema Zn-S (6 esferas de aço inox: 4 com 11,11 mm e 2 com 9,40 mm de diâmetro e 1 recipiente de 38,95  $\text{cm}^3$ ). Os potes contavam com anéis de vedação de borracha, devidamente limpos, aferidos e lubrificados antes de cada fechamento. E um moinho do tipo agitação de alta energia, SPEX-8000.

3) **Cálculo das massas:** As massas foram calculadas considerando os pesos atômicos, as composições desejadas e a *BPR*. Os cálculos das massas e demais detalhes das sínteses dessa dissertação são apresentados no Apêndice 1.

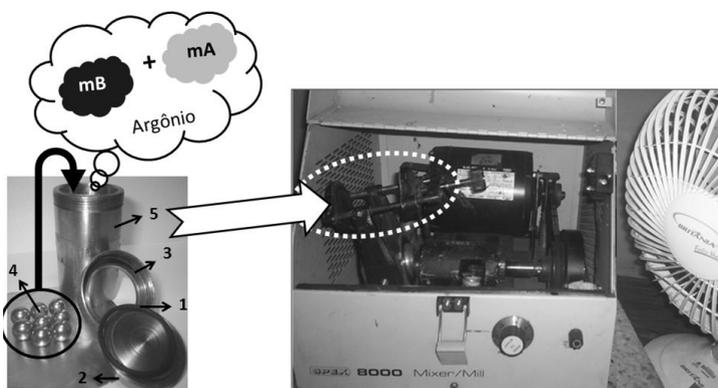
4) **Pesagem e acondicionamento das misturas:** As massas foram pesadas em balança digital com precisão de  $10^{-4}$  g. As misturas de pós foram acondicionadas nos potes juntamente com os conjuntos de esferas em atmosfera de gás inerte (Ar), em uma bolsa plástica (*glove bag*), como mostra a Figura 9. Antes do fechamento do pote (dentro da *glove bag*) foram realizados três ciclos de enchimento e esvaziamento

da bolsa plástica, a fim de minimizar a presença de ar atmosférico em seu interior.

5) **Moagem:** O pote selado e carregado foi montado no moinho (ver Figura 10) e a MS iniciada. A síntese foi sistematicamente interrompida, ora para realizar caracterizações do produto obtido (medidas de DRX e DSC), ora para preservar o moinho e evitar um superaquecimento do mesmo.



**Figura 9:** Foto da câmara de atmosfera inerte, *glove bag* (1) acoplada ao cilindro de gás inerte de Ar (2).



**Figura 10:** Esquema ilustrativo dos procedimentos adotados nessa dissertação para produzir nanomateriais por MS. À esquerda, foto do conjunto de ferramentas de moagem, (1) anel de vedação, (2) tampa do pote, (3) rosca de fixação da tampa, (4) conjunto de esferas, (5) pote. À direita, foto do moinho (SPEX-8000) e ventilador, no detalhe local de fixação do pote.

## 2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais, além de muito eficiente e de aplicação simples é uma técnica não destrutiva. Combinada a ajustes teóricos, por exemplo, método de Rietveld, possibilita a obtenção de inúmeras informações cristalográficas como: quantidade relativa de fases, orientações preferenciais, tamanho médio de cristalitos e microdeformações, etc.

Os raios X possuem comprimentos de onda compreendidos entre 0,01 à 100Å (em termos de energia de 100 eV à 1000 keV). Na

classificação das radiações eletromagnéticas os raios X estão entre os valores característicos dos raios- $\gamma$  (menores comprimentos de onda) e os raios ultravioleta (maiores comprimentos de onda). Porém, para ocorrer o fenômeno da difração o comprimento de onda  $\lambda$  de ondas eletromagnéticas (fótons e/ou partículas – elétrons, nêutrons, etc.) deve ser da mesma ordem de grandeza dos centros espalhadores. As dimensões das estruturas cristalinas possuem dimensão de alguns poucos angstroms (Å), devido a isso é usualmente utilizado raios X ( $K\alpha_1$ ) com  $\lambda$  entre 0,21 Å (W-Tungstênio) e 2,29 Å (Cr – Cromo) [97].

Os raios X são espalhados por elétrons (Thomson e Compton) livres ou ligados (átomos). Resumidamente, o modelo de Thomson teoriza a interação entre o campo elétrico oscilante do feixe de raios X e o elétron, onde os elétrons são forçados a oscilar emitindo raios X com o mesmo  $\lambda$  incidente (espalhamento elástico). Para o espalhamento Compton, entendido a partir da teoria quântica, ocorre na incidência dos raios X sobre elétrons fracamente ligados (ou mesmo livres) e a radiação espalhada possui  $\lambda$  maior que o incidente, devido à transferência de energia do fóton para o elétron (espalhamento inelástico) [98].

A radiação espalhada, observada experimentalmente, possui tanto o efeito Thomson quanto Compton, porém os espalhamentos Compton não produzem padrões de interferência [98].

Desta forma, é possível considerar que o espalhamento dos raios X ao atingirem um material ocorre de forma totalmente elástica, ou seja, sem perda de energia (espalhamento ou dispersão coerente). Assim, após colidirem com elétrons da amostra, a trajetória dos raios X é alterada e a fase é perdida, sendo reconstituída após efeitos de interferência. Por outro lado, as energias dos fótons incidentes são conservadas. É observado apenas interferências construtivas em pontos bem definidos e interferências destrutivas para os demais ângulos, devido a diferenças de caminhos percorridos pela onda eletromagnética. O modelo de Thomson diz que a intensidade da radiação espalhada  $I$  por um elétron de massa  $m_e$ , carga  $-e$  a uma distância  $r$  do elétron espalhador é dada por:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{Eq. 1})$$

Do ponto de vista da física ondulatória, a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida. Desta forma, cada elétron atua como um centro de emissão de raios X. Se o espalhamento de raios X ocorre em átomos simetricamente distribuídos,

como numa estrutura cristalina, com distâncias próximas do comprimento de onda incidente, verifica-se periodicidade nos espalhamentos e os efeitos da difração podem ser observados em vários ângulos. No entanto, algumas condições devem ser obedecidas para a ocorrência de picos de difração (reflexão de Bragg), impostas pela Lei de Bragg (ver Figura 11).

### 2.2.1 Posição das reflexões de Bragg

A lei de Bragg é mais facilmente compreendida utilizando as considerações clássicas para o espalhamento de raios X. Assim, as ondas eletromagnéticas (raios X) são espalhadas com mesmo ângulo ( $\theta$ ) que as incidentes. A Figura 11 mostra um esquema de raios X sendo difratados por planos atômicos separados a uma distância  $d$ . Efeitos de interferência ocorrem: destrutivamente, devido a ondas em contra-fase em algumas direções e construtivamente (formando picos de difração) quando os raios X difratados possuem a mesma fase (números inteiros de  $n$ ).

Logo a variação na fase  $\Delta\phi$  pode ser definida como:

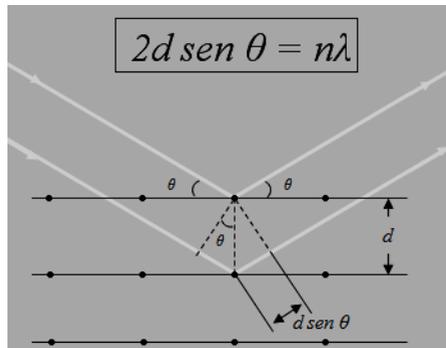
$$\Delta\phi = 2\pi \frac{2(d \text{ sen } \theta)}{\lambda} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde  $2(d \text{ sen } \theta)$  é a diferença de caminho entre os raios X, assim é possível escrever  $\Delta\phi$  em função de  $n$ , ficando:

$$\Delta\phi = n2\pi \rightarrow \frac{\Delta\phi}{2\pi} = n \quad (\text{Eq. 3})$$

Da equação (Eq. 3) podemos perceber que para qualquer múltiplo de  $2\pi$  as ondas eletromagnéticas estarão em fase e  $n$  assume valor inteiro e positivo  $\geq 1$ .

Como as fases sofrem influência pela diferença de caminho, ou seja, em  $2d \text{ sen}\theta$ , temos então que para diferentes planos cristalinos, as interferências construtivas serão geradas por diferentes ângulos ( $\theta$ ). Assim, as



**Figura 11:** Esquema representativo da difração de raios X por uma família de planos cristalinos. No topo equação da Lei de Bragg.

posições dos picos podem ser determinadas utilizando as relações entre as redes reais e recíprocas, onde as famílias de planos são identificadas pelos índices de Miller ( $h, k, l$ ), e os parâmetros de rede ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ) da célula unitária determinam as distâncias de ordenamento dos átomos na rede. Desta forma, as distâncias interplanares podem ser escritas em função dos índices  $h, k, l$  e dos parâmetros de rede, da seguinte forma:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}; \quad \text{rede cúbica } (a = b = c) \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}; \quad \text{rede tetragonal } (a = b \neq c) \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}; \quad \text{rede ortorrômbica } (a \neq b \neq c) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}; \quad \text{rede hexagonal } (a = b \neq c) \quad (\text{Eq. 7})$$

### 2.2.2 *Intensidade e largura das reflexões*

O fator de estrutura permite relacionar as intensidades difratadas com as posições dos átomos na célula unitária. Que pode ser calculada pela equação [98]:

$$F_{hkl} = \sum_1^n f(\theta, \lambda)_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (\text{Eq. 8})$$

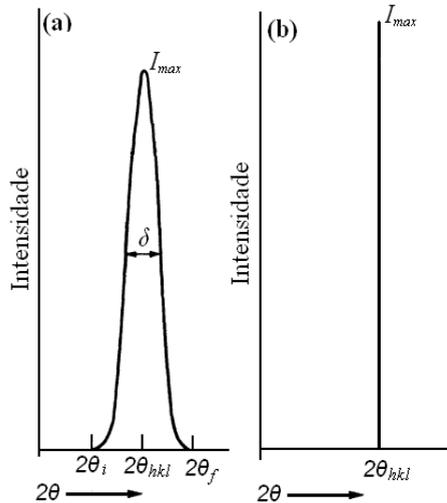
Onde o somatório é realizado sobre os  $n$  átomos da célula unitária localizados nas coordenadas ( $x_n, y_n$  e  $z_n$ ) e pelo fator de espalhamento atômico  $f(\theta, \lambda)_n$ , que descreve a eficiência de espalhamento de raios X por um tipo de átomo numa dada direção. A amplitude de vibração dos átomos, causada principalmente pela temperatura, também influencia o  $f(\theta, \lambda)$ .

Geralmente,  $F_{hkl}$  é um número complexo que expressa tanto a amplitude quanto a fase da onda resultante. O valor absoluto da amplitude  $|F_{hkl}|$  é dado em termos da relação entre a amplitude da onda resultante e a amplitude da onda espalhada por um único elétron. Temos que  $|F_{hkl}|$  é definido como a razão das amplitudes [98]:

$$|F_{hkl}| = \frac{\text{ampl. da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}}$$

A intensidade dos raios X difratados por todos os átomos da célula unitária, nas direções predefinidas pela Lei de Bragg, é proporcional ao quadrado da amplitude dos raios X resultantes  $|F_{hkl}|^2$ .

Existem outros parâmetros que podem influenciar não só na posição dos picos, mas também na intensidade e o perfil do difratograma. Teoricamente o padrão de difração de raios X em cristais ditos perfeitos deveria apresentar picos extremamente estreitos e bem definidos em  $\theta_{hkl}$ , com intensidade máxima ( $I_{\max}$ ). Porém, o observado experimentalmente, em cristais reais, são picos formados por ligeiras variações em torno de  $\theta_{hkl}$ , atribuindo assim uma largura de linha a meia altura  $\delta$  e



**Figura 12:** Representação de pico de DRX para (a) cristal real e (b) cristal perfeito. Adaptado da referência [98]

uma redução na  $I_{\max}$ , gerando uma intensidade relativa ( $I_{\text{rel}}$ ) que pode ser relacionada à área sob o pico de difração. A Figura 12 mostra um esquema representativo de um pico de DRX para um cristal real (a) e um cristal perfeito (b).

Tanto  $\delta$  quanto  $I_{\max}$  possuem fatores correlacionados. Assim, em alguns casos o aumento de  $\delta$  implica na redução da  $I_{\max}$ . Estes efeitos estão relacionados a: fatores geométricos das condições experimentais de medida (alargamento instrumental - abertura das fendas de espalhamento e divergente), fatores de Polarização e de Lorentz, a posição (altura) relativa da amostra em relação ao centro da circunferência descrita pelo goniômetro, etc. outros fatores como absorção e temperatura influenciam as intensidades dos picos em baixo e alto ângulo, respectivamente [98, 99].

Ainda, o caráter nanométrico de materiais cristalinos (nanocristalitos) contribui essencialmente para o aumento de  $\delta$ . Desta forma, dos padrões de DRX, além das informações estruturais e

químicas, é possível obter informações da dimensão/morfologia (tamanho médio de cristalitos) dos cristais. O método de Rietveld é um dos principais métodos de ajuste que possibilita essas análises. Na sequência é descrito, em linhas gerais, o método e a influência da dimensão/morfologia e microdeformação, bem como o programa computacional e a função utilizada nos ajustes dessa dissertação.

### **2.2.3 Método de Rietveld**

O Método de Rietveld (MR), desenvolvido por Hugo M. Rietveld em 1969, tem por base a simulação de um padrão de difração partindo de modelos teóricos (um por fase cristalina) e a comparação deste com padrões experimentais de difração de raios X ou de nêutrons [100]. O MR permite caracterizar quantitativamente frações de fases cristalinas, refinar parâmetros estruturais de célula unitária, deslocamentos atômicos (vibração térmica), posições de coordenadas atômicas, etc. Ainda, permite determinar orientações preferenciais, tamanho médio de cristalitos ( $p$ ) e microdeformação estrutural ( $s$ ).

Atualmente, existem diversos programas computacionais que utilizam o MR para refinamento estrutural, entre os mais populares/utilizados estão o GSAS, FullProf, DBWS, TOPAS, HighScore Plus, LHPM1, etc. As análises de Rietveld dessa dissertação foram realizadas utilizando o pacote de programas GSAS + EXPGUI (interface gráfica) [101, 102], pois este é de acesso livre, sendo utilizado por diversos pesquisadores e possui atualizações constantes com uma ótima interface gráfica. Além disso, possui funções, como a função de perfil 4, que permitem o cálculo de  $p$  e  $s$ .

O refinamento de parâmetros pelo MR ocorre em todo o difratograma, ponto a ponto, onde as diferenças são ajustadas utilizando o método de mínimos quadrados, visando minimizar as diferenças entre os difratogramas observados (experimental) e calculados (teórico). Desta forma, objetiva-se minimizar a função residual  $S_y$  dada por:

$$S_y = \sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2 \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde o somatório ocorre sobre os  $j$ -ésimos passos (posição angular) do difratograma,  $w_j = 1/y_{oj}$  é relativo à intensidade observada e  $y_{cj}$  é a intensidade calculada, no  $j$ -ésimo passo. É importante destacar a importância de um difratograma experimental com milhares de pontos. Adota-se experimentalmente valores de 5 a 10 pontos de medida acima da largura de linha a meia altura do pico ( $\delta$  ou *Full Width at Half*

*Maximum – FWHM*) com variações angulares ( $\Delta 2\theta$ ) constantes, desta forma o padrão de difração de DRX terá pontos suficientes (cerca de  $5 \times 10^3$  pontos, o que pode variar dependendo dos ângulos iniciais e finais medidos e do passo  $\Delta 2\theta$  adotado), sendo considerado apropriado para o MR.

Como é bem conhecido, um pico de DRX possui a forma de uma função de Voigt, ou seja, convolução linear de uma função de Gauss com uma função de Lorentz. No entanto, em padrões de DRX de amostras onde os cristalitos possuem tamanhos variáveis em torno de um valor médio, onde o mais correto e muito mais difícil seria utilizar a soma de várias funções de Voigt, têm sido utilizado funções pseudo-Voigt (pV) com grande eficiência nos ajustes. A função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hasting (pV-TCHZ), modificada por Young, é uma convolução de uma pV e uma função que considera assimetrias nos picos de difração devido às divergências axiais do feixe de raios X.

Para os estudos dessa dissertação, foi utilizado para os ajustes de MR a função perfil 4 do pacote de programas GSAS que refina os padrões de DRX utilizando a função pV-TCHZ, sendo:

$$pV - TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde  $\eta$  é a fração de lorentziana, descrita em função de uma função gaussiana ( $H_G$ ) e uma função lorentziana ( $H_L$ ) dada por:

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3 \quad (\text{Eq. 11})$$

Sendo:  $q = \frac{H_L}{H}$  onde,

$$H = \sqrt[5]{H_G^5 + AH_G^4 H_L + BH_G^3 H_L^2 + CH_G^2 H_L^3 + DH_G H_L^4 + H_L^5} \quad (\text{Eq. 12})$$

A função de perfil 4 utiliza a função pV-TCHZ modificada nos ajustes de MR, sendo adaptada para determinação de tamanho médio de cristalitos ( $p$ ) e microdeformação ( $s$ ). Os valores das componentes lorentziana (LX) e gaussiana (GU), esta segunda somente para modelos isotrópicos, obtidos nos ajustes, são utilizados para os cálculos de  $p$  e  $s$  na forma [101]:

$$p = \frac{18000K_S \lambda}{\pi LX} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$s = \left( \frac{\pi}{18000} \sqrt{8 \ln 2 (GU - GU_0)} \right) 100\% \quad (\text{Eq. 14})$$

Sendo  $\lambda$  o comprimento de onda de raios X incidente e  $K_S$  a constante de Scherrer (considerando cristallitos esféricos, ou seja, modelo isotrópico  $K_S = 0,91$ ).  $GU_0$  está relacionado ao alargamento instrumental dos picos de DRX.

A qualidade dos ajustes é verificada pelos indicadores numéricos (estatísticos), utilizados durante os cálculos no processo de refinamento e após a conclusão deste. A observação contínua destes indicadores revela se o refinamento está ocorrendo de maneira satisfatória. A Tabela 6 apresenta alguns dos principais indicadores estatísticos utilizados pelo pacote de programas GSAS nos refinamentos pelo MR [101].

**Tabela 6:** Principais indicadores estatísticos utilizados pelo GSAS nos ajustes de Rietveld [101]

<b>Equação</b>	<b>Correspondente à:</b>
$\chi^2 = \frac{S_y}{N_{obs} - N_{calc}} = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 15})$	“ <i>Goodness of fit</i> ”
$R_F = \frac{\sum   \sqrt{I_K(\text{"obs"})} - I_K(\text{calc})  }{\sum   \sqrt{I_K(\text{"obs"})}  } \quad (\text{Eq. 16})$	<b>R</b> de fator de estrutura
$R_{exp} = \sqrt{\frac{N_{obs}}{\sum w_j (y_{oj})^2}} \quad (\text{Eq. 17})$	<b>R</b> esperado ( <i>expected</i> )
$R_p = \frac{\sum   (y_{oj} - y_{cj})  }{\sum y_{oj}} \quad (\text{Eq. 18})$	<b>R</b> de perfil
$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum   w_j (y_{oj} - y_{cj})^2  }{\sum w_j (y_{oj})^2}} \quad (\text{Eq. 19})$	<b>R</b> de perfil ponderado

$I_K$  é a intensidade das reflexões de Bragg ao final de K ciclos de refinamento. Os termos *obs* e *calc* são de observado e calculado, respectivamente. “**obs**” (entre aspas) em  $R_F$  e  $R_B$ , pois  $I_K$  é obtido de cálculos.  $N_{obs}$  e  $N_{calc}$  são números de observações e números de parâmetros sendo refinados, respectivamente.

É possível determinar a contribuição do alargamento instrumental em um padrão de DRX ajustando, pelo método de Rietveld ou Le Bail, um difratograma de uma amostra padrão. Uma amostra é considerada padrão quando praticamente não possui defeitos estruturais e seus cristallitos sejam bastante grandes (possuem tamanho médio  $\gg 2000 \text{ \AA}$ ), sendo possível desprezar as contribuições da amostra para o

alargamento dos picos de DRX. Os parâmetros de alargamento instrumental são considerados como valores iniciais de parâmetros ajustáveis (GU, LX,  $U_{iso}$ , etc.) para o padrão de DRX da amostra a ser analisada.

### 2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

A análise térmica é um ramo da ciência dos materiais, onde se estuda como as propriedades químicas e físicas dos materiais mudam com a temperatura.

Nessa dissertação, a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi utilizada para o estudo das ligas produzidas por MS.

A DSC é uma técnica termoanalítica em que a diferença na quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma amostra e da referência é medida em função da temperatura. Tanto a amostra quanto a referência são mantidas quase à mesma temperatura durante o experimento. O forno, usado para a análise DSC, é programado para que a temperatura aumente linearmente em função do tempo. A amostra de referência deve ter uma capacidade térmica bem definida no intervalo de temperaturas varrido.

A principal aplicação da DSC é estudar transições de fase, como a fusão, as transições vítreas, ou decomposições exotérmicas (cristalização/relaxamento estrutural). Essas transições envolvem mudanças de energia ou alterações da capacidade de calor que podem ser detectadas com grande sensibilidade [103]. É uma técnica que pode complementar a outras técnicas de análises experimentais como DRX, Raman, MET, entre outras.

O resultado de um experimento de DSC é uma curva de fluxo de calor versus temperatura ou em função do tempo. Há duas convenções diferentes: reações exotérmicas e reações endotérmicas, o exemplo mostrado na Figura 13 com um pico positivo e negativo, respectivamente.

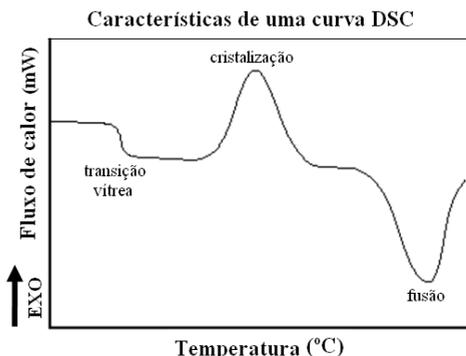


Figura 13: Exemplo de curva característica de DSC.

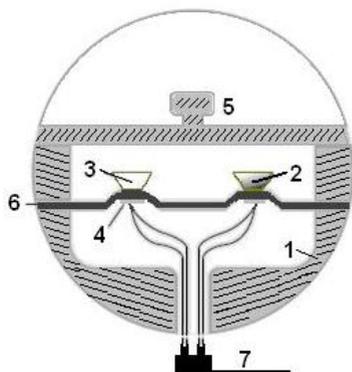
A curva de DSC pode ser usada para calcular as variações de entalpia ( $\Delta H$ ) existentes nas transições de fase. Isto é feito através da integração do pico (área interna) correspondente a uma dada transição. Pode ser mostrado que a variação de entalpia de transição pode ser expressa através da seguinte equação:

$$\Delta H = kA \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde  $\Delta H$  é a variação de entalpia de transição,  $k$  é a constante calorimétrica, e  $A$  é a área sob a curva. A constante calorimétrica é variável de instrumento para instrumento, e pode ser determinada através da análise de uma amostra de referência com  $\Delta H$  conhecida.

Geralmente, a  $\Delta H$  possui informações físicas mais relevantes do que apenas a entalpia ( $H$ ). Para processos quase estáticos ocorrendo sob pressão constante,  $\Delta H$  é igual à variação da energia interna do sistema mais o trabalho que o sistema tenha feito em seus arredores. Em outras palavras significa dizer que a mudança de entalpia nessas condições é a energia necessária para que uma reação química ocorra.

A Figura 14 mostra um corte transversal da célula DSC que foi utilizada para obter os resultados apresentados nessa dissertação.



**Figura 14:** Representação em corte transversal da célula DSC utilizada. (1) forno, (2) referência, (3) amostra, (4) disco de contato, (5) tampa, (6) termopares, (7) isolamento da câmara com atmosfera inerte.

Para análises térmicas das ligas produzidas por MS apresentadas nessa dissertação, foi usado um aparelho de DSC modelo 2010 da *TA-Instruments*, painéis herméticos de Alumínio, tanto para referência (panela vazia) quanto para a amostra. As medidas foram realizadas em atmosfera de  $N_2$  (para evitar oxidação), com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . A faixa de temperaturas varridas foi entre  $20\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_f^{Al} = 660\text{ }^\circ\text{C}$ ). A calibração da temperatura da célula do equipamento de DSC foi realizada utilizando uma amostra padrão de In ( $T_{\text{fusão}} = 156\text{ }^\circ\text{C}$  e  $\Delta H = 25,62\text{ J/g}$ ). A unidade usada para as variações de entalpia ( $\Delta H$ ) calculadas foi  $\text{J/g}$  (Joules por grama).

## 2.4 Microscopia Eletrônica

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) foram empregadas para o estudo morfológico dos pós, a fim de analisar composições químicas (devido à sonda química acoplada), estimar tamanhos médios de partículas/cristalitos, e até mesmo identificar/distinguir regiões cristalinas e/ou interfaciais (usando imagens de alta resolução).

### 2.4.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia

As análises químicas das amostras submetidas a MS foram realizadas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Microanalysis – EDX*), também conhecida como espectroscopia por dispersão de energia de raios X (*Energy Dispersive X-Ray spectroscopy - EDS*).

Pela equação (21) é possível calcular a energia de ionização  $E_n$  de um átomo em qualquer nível de energia (camada eletrônica). Onde  $n$  é um número inteiro relativo à camada em que o elétron é arrancado, sendo para  $K$  ( $n=1$ ),  $L$  ( $n=2$ ),  $M$  ( $n=3$ ), etc.

$$E_n = \frac{(13,6) \times (Z - 1)^2}{n^2} \quad (\text{Eq. 21})$$

Para o caso onde uma amostra é composta por dois elementos  $E_1$  e  $E_2$ , sendo que a energia da radiação característica de  $E_1$  é  $\geq$  a energia de ionização de  $E_2$ , poderá ocorrer uma fluorescência característica de  $E_2$  pela radiação de  $E_1$ . Tomando como exemplo o caso da radiação  $K\alpha$  do Níquel (7,47 keV), superior a energia de ionização da linha  $K\alpha$  do Ferro (7,11 keV). Para uma amostra contendo Ni e Fe, irá ocorrer a fluorescência da radiação aumentando a intensidade no espectro para o Fe e diminuindo para o Ni. Aplicando métodos de correção por fluorescência, uma melhor aproximação na contagem da radiação de Fe será feita. Isso aproximará as quantificações químicas ao real percentual existente.

A Figura 15 esboça a produção/emissão de raios X dividido em quatro etapas: (i) um elétron/fóton incide e interage com um elétron do átomo (camadas internas); (ii) o elétron/fóton incidente é espalhado e um elétron do nível mais interno ( $K$ ) é excitado, acessando níveis mais externos ( $L$ ,  $M$ , etc) ou liberado na forma de fotoelétron, nas duas situações é criado uma vacância no orbital de origem; (iii) um elétron de uma camada mais externa decai emitindo radiação (fluorescência de

raios X); (iv) o nível K fica totalmente ocupado e a fluorescência cessa.

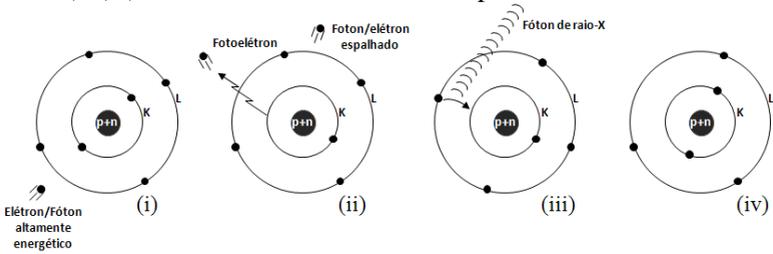


Figura 15: Representação esquemática da produção e emissão de raios X.

Como cada elemento químico possui seu número atômico  $Z$  e diferentes distribuições de elétrons em orbitais eletrônicos, a energia do fóton emitido em um decaimento é característica de cada elemento. Desta forma, é possível distinguir/identificar espécies químicas de acordo com a Lei de Moseley (Eq. 22):

$$\sqrt{\nu} = C_1(Z - C_2K) \quad (\text{Eq. 22})$$

Onde,  $\nu$  é a frequência (energia) dos fótons (raios X) emitidos,  $C_1$  e  $C_2$  são constantes com dependência da linha espectral, como representado na Figura 16.

Deste modo, ao incidir um feixe de elétrons sobre a amostra, são emitidas radiações com diversas frequências diferentes.

Basicamente, o espectrômetro de EDX analisa as energias e as intensidades dos raios X (emissões características) emitidos pelos átomos, utilizando uma complexa combinação de detectores, amplificadores de sinal, etc. e ainda, métodos de correção para quantificação.

Os detectores de energia dispersiva são dispositivos de estado sólido, geralmente Si(Li) (cristal de silício dopado com lítio), outros como Ge também são utilizados. Quando os raios X interagem com o detector perdem sua energia originando cargas elétricas, constituindo um sinal de carga. O sinal é amplificado por um fator  $10^{10}$  a fim de minimizar o

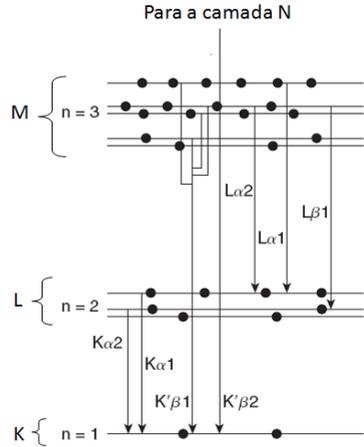


Figura 16: Esquema ilustrativo das linhas espectrais devido aos decaimentos radioativos de um átomo. Adaptado de [104].

ruído eletrônico existente e em seguida convertido para um sinal eletrônico (analógico). Um analisador de amplitude multicanal processa o sinal identificando a energia dos raios X, convertendo-o em digital. A identificação final dos elementos é feita através de programas computacionais [105].

As medidas EDX apresentadas nessa dissertação foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, utilizando uma sonda de microanálise (Thermo Scientific - NORAN X-Ray Six) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6390LV). A sonda usada é eficiente para detectar elementos acima do Berílio (Be), possuindo detector de Si(Li) e janela ultra fina [106]. O programa que permite interpretar os resultados obtidos da sonda NORAM utiliza alguns métodos de correção dos efeitos de matriz (número e absorção atômicos, fluorescência secundária) utilizando o procedimento PROZA ( $\varphi$ - $\rho$ -Z), uma variante do procedimento mais tradicional (ZAF). Estes procedimentos são adequados para matrizes/amostras compostas por elementos leves junto a pesados. Estes procedimentos são baseados no método de Bastin et al. [107, 108].

#### **2.4.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura***

As interações entre elétrons, chamados primários (EP), e a matéria (elásticas - apenas variação da trajetória - e inelásticas- variação em módulo da energia) possibilitam a formação de elétrons retroespalhados (ERe) ou secundários (ES). A energia máxima que os ERe podem assumir é a energia dos elétrons primários (EP). Além disso, os EP podem ionizar a amostra e esta emitir ES em todo o volume de interação do feixe de elétrons com a amostra, mas somente os ES gerados em pequenas distâncias poderão “escapar” da amostra.

Os ES detectados são provenientes de regiões superficiais (1 – 10 nm) e possuem energia média entre 2 e 5 eV, sendo estes utilizados na formação das imagens por diferenças de contraste. Características como topografia da amostra, inclinação, arestas, etc. geram diferentes contribuições de intensidades dos ES, assim as formas das partículas e aglomerados são convertidos em imagens [105]. Detalhes mais aprofundados da técnica de MEV, dos conceitos de formação de imagens e de análises EDX, podem ser encontrados nas referências especializadas [109, 110].

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) viabilizou estudos morfológicos e determinação do tamanho médio de aglomerados de partículas das amostras feitas por MS. As medidas

foram realizadas no LCME utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6390LV, operando na faixa de energia 0,5 keV até 30 keV, e magnificação de 25x a 300000x [106].

Uma vez que as amostras, estudadas nessa dissertação, eram constituídas de pequenas partículas desagregadas (pó) e as medidas de microscopia eletrônica de varredura são realizadas em alto vácuo, a preparação das amostras necessitou o uso de fita carbono (com cola dupla face) para fixar o pó no porta amostras. Esse cuidado é considerado essencial para minimizar efeitos de contaminação interna do microscópio por materiais das amostras, uma vez que não há outra opção pra medir pós.

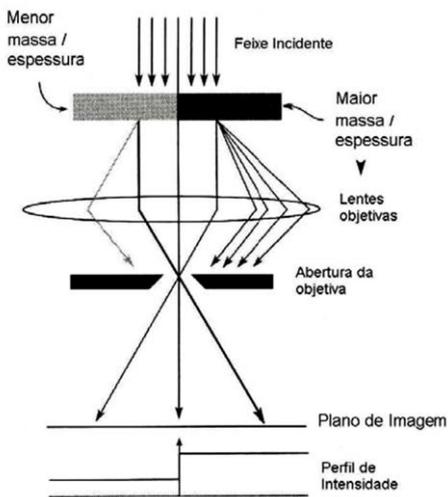
### **2.4.3** *Microscopia Eletrônica de Transmissão*

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no LCME da UFSC. Foram utilizados dois microscópios eletrônicos de transmissão (McET), sendo JEOL-JEM 1011 e JEOL-JEM 2100, operando com energias do feixe de elétrons em 100 keV e 200 keV, respectivamente.

A MET é uma técnica muito eficiente para a caracterização de materiais, uma vez que sua alta resolução permite obter informações a respeito da morfologia e tamanho de partículas (imagem direta), estrutura cristalina (padrões de difração e/ou tratamento de imagem direta), análises químicas (EDX) e ainda informação magnética e eletrostática (holografia de elétrons) [111]. Para esta dissertação utilizou-se basicamente imagens diretas de campo claro em alta resolução.

Esta técnica faz uso, basicamente, das propriedades dos elétrons que interagem com a amostra, tanto como onda quanto como partículas, mais especificamente dos elétrons transmitidos e difratados. De maneira mais geral, as imagens de MET são formadas por diferenças de contraste através da detecção de sinais transmitidos. O feixe de elétrons (onda eletromagnética) ao atravessar a amostra fina sofre mudanças de amplitude e fase. São estas mudanças que permitem a formação de contrastes nas imagens [111, 112].

As regiões mais finas das amostras são representadas por regiões mais claras (maior intensidade transmitida) nas imagens, pois espalha menos o feixe fora do eixo principal, já as regiões espessas desviam mais elétrons do eixo, gerando regiões mais escuras nas imagens. A Figura 17 exemplifica o mecanismo no qual as diferenças em massa e espessura causam contraste nas imagens.



**Figura 17:** Esquema do mecanismo de contraste massa-espessura em uma imagem campo claro. Adaptado de [111].

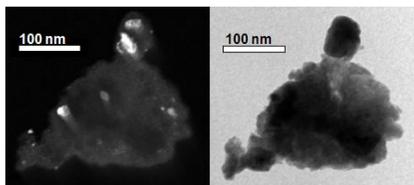
eletrônica de alta resolução (METAR), duas formas de contraste são formadas e utilizadas nas análises: contraste de difração e contraste de fase. O contraste de difração é baseado na mudança de amplitude da onda eletromagnética depois que o feixe de elétrons é transmitido através da amostra. Por outro lado, o contraste de fase é causado pelo padrão de interferência após o espalhamento incoerente dos elétrons (franjas de Moiré).

Devido ao contraste por interferência de difração em imagens de METAR é possível identificar as distâncias interplanares  $d$  do espaço real e consequentemente as estruturas cristalinas presentes na amostra.

Foi possível estabelecer relações e obter informações estruturais utilizando os conceitos da Lei de Bragg para a difração (planos cristalinos refletindo as ondas eletromagnéticas) e as informações da distância interplanar  $d$  obtidas das imagens. As análises das imagens foram realizadas utilizando o software *DigitalMicrograph*<sup>TM</sup> (versão 3.6.1) da Gatan [113]. Através desta análise foi possível obter tamanho de partículas, distâncias interplanares e identificar regiões de

O sinal transmitido pode ser observado de duas maneiras diferentes: como padrão de difração (figura de difração) ou como imagem (ver Figura 18). Além disso, podem ser obtidas imagens de campo claro (*Bright Field*) ou campo escuro (*Dark Field*). Em alguns casos, dependendo do que se quer observar, a comparação entre imagens de campo escuro e claro podem evidenciar melhor a morfologia da amostra.

Nas imagens de campo claro de microscopia



**Figura 18:** Imagens MET (100 KeV) de  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ . À esquerda imagem de campo escuro, à direita imagem de campo claro.

componentes interfaciais. Os resultados são apresentados no Capítulo III.

Mais detalhes da técnica de MET e conceitos teóricos mais aprofundados a respeito da formação de imagens de MET podem ser obtidos em livros especializados, como Williams-2009 [114], e também [115 e 116].

### **2.4.3.1 Preparação de amostras**

As amostras foram preparadas pelo método de gotejamento em grade de cobre – malha 300 com película de carbono (amorfo). Os procedimentos de preparação são descritos a seguir:

- a) Pesagem da massa da amostra (pó): foi usado ~ 0,010 g de pó para cada solução;
- b) Seleção do pó, apenas para liga In<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>: o pó foi peneirado em malha 270 (50 µm).
- c) Diluição em álcool isopropílico (99,999 puro): foi utilizado 5 ml de em cada diluição;
- d) Agitação em ultrassom: as misturas (pó + álcool) foram submetidas à agitação por 6 min;
- e) Gotejamento na grade: utilizando uma pipeta de laboratório foi depositada uma única gota da solução de cada amostra em uma grade específica.
- f) Evaporação do álcool: as grades foram acondicionadas em uma estufa com sistema de evacuação (baixo vácuo ≈ -500 mmHg), sendo utilizadas para medidas MET após 24 h da preparação.

## **2.5 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman (ER) é uma técnica que permite obter informações químicas e estruturais de praticamente todo tipo de material (orgânico ou inorgânico) [117]. De maneira simples, a ER consiste em iluminar uma região da amostra com uma luz monocromática (*laser*) e coletar a radiação espalhada. Apenas uma fração muito pequena, ( $10^{-7}$ ) dos fótons incidentes, sofre desvio com mudança de frequência (espalhamento Raman) [118, 119]. As variações de frequências observadas nos espalhamentos Raman são equivalentes a energia dos fônons (vibrações da rede/molécula). O espalhamento Raman ocorre simultaneamente com ganho/absorção (*Stokes*) e com perda/liberação de energia pelo fóton espalhado (*Anti-Stokes*).

Na interpretação clássica do efeito Raman, a interação da luz visível com a matéria ocorre através da polarizabilidade dos elétrons de valência. Temos então que o campo elétrico incidente  $E_0$  induz a polarização do momento do dipolo induzido. Desta forma podemos escrever [119]:

$$P = \epsilon_0 \alpha \vec{E}_0 \quad \text{ou} \quad P_j = \epsilon_0 \sum_j \alpha_{ij} \vec{E}_{j0} \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica do meio,  $\alpha$  é o tensor polarizabilidade e  $E_0$  o campo elétrico da luz incidente. Expandindo  $|\alpha|$  em série de Taylor (truncando 2º termo) e aplicando em Eq. 23, do momento de dipolo induzido (consideração adiabática), obtém-se:

$$\mu_{in} = \underbrace{\alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \vec{E}_0 r \underbrace{\left\{ \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right\}}_{\text{“Regra de seleção”}} \left\{ \underbrace{\cos[t(\omega_0 + \omega_q)]}_{\text{Anti-Stokes}} + \underbrace{\cos[t(\omega_0 - \omega_q)]}_{\text{Stokes}} \right\} \quad (\text{Eq. 24})$$

A vibração molecular/rede pode mudar sua polarizabilidade: i) mudanças grandes, modo Raman intenso; ii) mudanças pequenas, modo Raman fraco. Desta forma, a intensidade espalhada por um modo Raman é proporcional ao quadrado do momento de dipolo induzido e escreve-se:

$$I_{esp} \propto \mu_{in}^2 \propto \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. 25})$$

Para as amostras do sistema In-Te dessa dissertação foram realizadas medidas de ER para os produtos finais da síntese. Já para a liga de Zn<sub>50</sub>S<sub>50</sub> foram colhidos espectros Raman em 3 h e 15 h de moagem. As medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. Carlos E. M. Campos (orientador desse trabalho) em colaboração com o Grupo de Espectroscopia Óptica e Espectroscopia Raman – GEOER através do Prof. Dr. Paulo S. Pizani (DF-UFSCar, São Carlos – SP). Foi utilizado um espectrômetro Jobin-Yvon (modelo T64000) acoplado a um microscópio ótico, um detector tipo CCD (*charge-couple device*) refrigerado a nitrogênio líquido e um laser de Ar<sup>+</sup> ( $\lambda = 5145 \text{ \AA}$  e energia = 2,41 eV). Utilizou-se geometria de retroespalhamento e as amostras foram mantidas à temperatura ambiente.

A fim de evitar e/ou minimizar os efeitos de aquecimento, amorfização/cristalização e/ou oxidação das amostras a potência do *laser* foi sempre < 1mW. O uso de lentes ópticas com aumentos  $\geq 50\times$

garantiu que o diâmetro do feixe incidente nas amostras fosse sempre menor que 2  $\mu\text{m}$ . A calibração do equipamento foi realizada utilizando uma amostra de silício (1 0 0), com linha Raman do modo *LO* em 521,6  $\text{cm}^{-1}$ .

A fim de obter as posições dos picos principais, os espectros Raman foram ajustados por funções lorentzianas. Os resultados das análises são apresentados, separadamente para cada liga estudada, nas sessões de Análise Raman do Capítulo III.

## Capítulo III

### Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais aplicados na síntese das ligas dos sistemas estudados (In-Te e Zn-S). Os resultados e considerações das análises realizadas para cada liga (MEV/EDX, DRX, DSC, Raman, e TEM) são apresentados separadamente para cada uma das amostras:  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ ,  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ ,  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  e  $\text{Zn}_{50}\text{S}_{50}$ . A estequiometria bem como a quantidade de ligas sintetizadas/estudadas esteve baseada no diagrama de fases (capítulo I - seção 1.1) dos dois sistemas. Objetivou-se estudar a possível obtenção das fases descritas nos respectivos diagramas de fases, realizando assim a caracterização de suas propriedades físicas e estruturais.

#### 3.1 Sistema In-Te

##### 3.1.1 Síntese:

Para o sistema In-Te, foram sintetizadas três ligas de diferentes estequiometrias ( $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ ,  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$  e  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ ), sendo utilizados como precursores os pós de In (Alfa Aesar – 99.999% puro, com tamanho de partículas  $< 44 \mu\text{m}$ ) e Te (Merck  $> 99\%$  puro, com tamanho de partículas  $< 75 \mu\text{m}$ ). A metodologia e alguns dos dados básicos usados no cálculo das massas de reagentes necessárias para a síntese nas composições supracitadas são apresentados no Apêndice 1. Uma vez que a principal variável da mecano-síntese estudada foi o tempo de moagem, sempre que possível, foram usados os mesmos equipamentos (moinho, ferramentas de moagem, atmosfera, etc) e as mesmas metodologias científicas.

Para este sistema foi utilizado um conjunto de ferramentas de moagem constituído por 8 esferas de aço inox de 2 diâmetros distintos, sendo 3 com 11 mm e 5 com 10 mm e um pote de aço inox de fundo plano com diâmetro e altura interna de 3,93 cm e 5,5 cm, respectivamente. O conjunto foi utilizado na moagem das três das ligas.

Para a síntese das três ligas foi adotada a mesma razão de massas esferas/amostra (*BPR*) de 8:1 e atmosfera de Argônio. O moinho usado

foi de alta energia SPEX (modelo 8000). Um ventilador foi usado para manter a temperatura próxima à ambiente, minimizando os efeitos decorrentes do aquecimento do motor e do atrito das peças móveis do moinho.

As massas foram pesadas com base nos cálculos apresentados no Apêndice 1. Para a liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  foi utilizado 2,3993 g e 2,6211 g, de In e Te, respectivamente. As massas dos precursores para as ligas  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$  foram de 1,1446 g de In e 3,8319 g de Te, já a liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  foi feita usando 3,6411 g de In e 1,3760 g de Te. As sínteses da ligas  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$  foram interrompidas três vezes (2, 5, 15 e 2, 5 10 horas, respectivamente) para que medidas DRX fossem realizadas, com o objetivo de acompanhar eventuais nucleações de fases e evoluções estruturais. Com o mesmo objetivo, a liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  teve quatro interrupções (após 2, 5, 14 e 31 horas de moagem). Ainda, pequenas quantidades de amostra (~15 mg) foram usadas para fazer as medidas DSC de cada intervalo. Foi observado durante as três sínteses que o pó permaneceu solto (do pote e esferas) durante todas as interrupções da síntese, tendo coloração variável para cada liga, indo de um tom cinza escuro ( $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ ) para um preto intenso ( $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ ). Os produtos finais ( $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h,  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ -10h e  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ -31h) foram recolhidos e utilizados para análises futuras, para estudar efeitos de envelhecimento (MEV/EDX, Raman, MET e DRX).

Observou-se que a amostra  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ -10h apresentou efeitos de eletrostática (carregamento) e absorção de energia (transferência de momento), tornando a amostra sensível sendo danificada pelo feixe de elétrons (a amostra fritou).

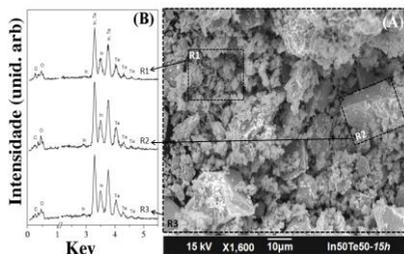
Após a síntese de cada uma das três ligas ( $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ ,  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$  e  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ ) foi realizada a limpeza do pote e uma nova mistura  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  ( $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}$ ) foi submetida à mecano-síntese. As massas usadas foram 2,4800 g de In e 2,7567 g de Te. O conjunto de ferramentas de moagem utilizado foi diferente das 3 ligas anteriores e são apresentados no final do Apêndice 1. A síntese foi interrompida duas vezes (após 20 h e 40 h de moagem) para que medidas DRX fossem realizadas, com o objetivo de acompanhar eventuais nucleações de fases e evoluções estruturais. A coloração da mistura e o aspecto do pó no pote e esferas (grudado em 2 h e solto para tempos maiores) eram praticamente idênticos aqueles observados na primeira síntese da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ . O produto final ( $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}$ -40h) foi recolhido e armazenado para análises DRX e MEV/EDX.

### 3.1.2 Liga $In_{50}Te_{50}$

#### 3.1.2.1 Análises MEV e EDX

A Figura 19 mostra uma imagem MEV gerada por ES (A) e os espectros EDX (B) da amostra  $In_{50}Te_{50}$ -15h presa a fita carbono.

O lado (A) da Figura 19 mostra grande heterogeneidade no tamanho das partículas da amostra  $In_{50}Te_{50}$ -15h e a existência de alguns aglomerados de partículas (blocos > 10  $\mu m$ ) formadas devido ao processo de síntese (soldagens a frio). As análises EDX das regiões R1 e R2, indicadas na imagem (A), demonstram a homogeneidade química e ainda comprovam que o produto final da síntese preserva a composição original desejada (ver Tabela 7).



**Figura 19:** (A) Imagem MEV da amostra  $In_{50}Te_{50}$ -15h e (B) espectros EDX obtidos das regiões indicadas (R1, R2 e R3).

Como os espectros de EDX apresentam emissões características dos elementos mais leves (O e C) e considerando que a presença de C deve-se ao uso da fita carbono utilizada na fixação da

**Tabela 7:** Resultados das análises químicas (EDX) da liga  $In_{50}Te_{50}$ -15h. (+/- erro)

Região	Ampliação	In(%)	Te(%)	O(%)
R1	X3200	50,02 (+/- 1,83)	49,98 (+/- 2,48)	-
R2	X3200	47,53 (+/- 1,64)	52,47 (+/- 2,23)	-
R3	a	48,47 (+/- 1,97)	51,53 (+/- 2,64)	-
	b	42,56 (+/- 1,73)	45,23 (+/- 2,32)	12,22 (+/- 1,48)

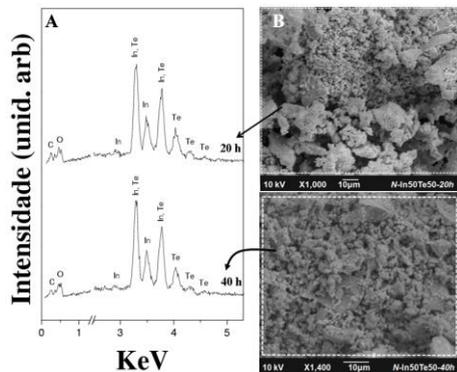
amostra, foi realizada uma quantificação considerando a presença de oxigênio a partir do espectro da região R3, indicando a presença de fase óxido em quantidade expressiva (ver Tabela 7 e resultados DRX a seguir).

A Figura 20 mostra os espectros EDX (A) juntamente com as respectivas imagens (B e C) da liga  $N-In_{50}Te_{50}$  após 20 h e 40 h de moagem.

As imagens mostram grande heterogeneidade do tamanho das partículas. Entretanto, é possível observar que, em geral, as partículas da 40

amostra moída por 20 h são maiores (~ 20 µm) que aquelas da amostra moída por 40 h (< 10 µm). Este é um resultado esperado, pois quanto maior o tempo de moagem menor deve ser o tamanho das partículas, devido às sucessivas fraturas decorrentes do processo de moagem.

Os espectros de EDX das amostras  $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}$  após 20 h e 40 h de moagem são praticamente idênticos e confirmam que composição química ficou bem próxima da desejada e, conseqüentemente, da amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$  (ver Tabela 8).



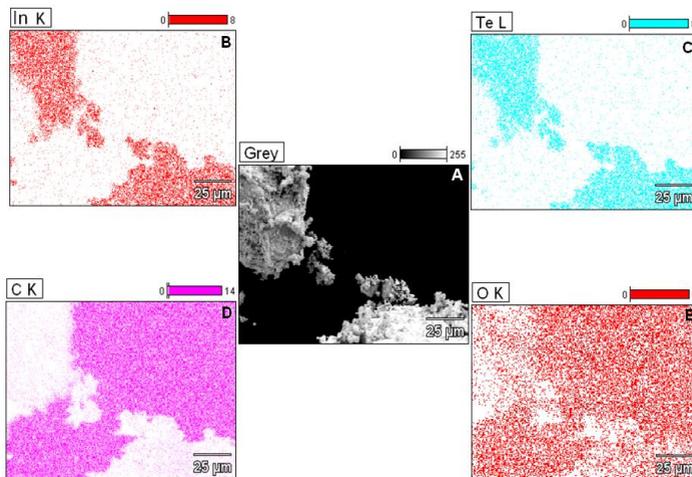
**Figura 20:** (A) Espectros EDX, (B) e (C) Imagens MEV da amostra de  $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}$  após 20 h e 40 h de moagem.

**Tabela 8:** Resultados das análises químicas (EDX) das amostras  $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}$  (20h e 40h).

Amostra	In(%)	Te(%)
20 h	50,55 (+/- 1,67)	49,45 (+/- 2,16)
40 h	49,61 (+/- 1,79)	50,39 (+/- 2,31)

A Figura 21 mostra uma imagem MEV e os respectivos mapas químicos (*collor maps*) feitos usando a sonda EDX. É notório que há contribuição expressiva de

oxigênio pela fita carbono (ver quadro **E** na Figura 21), fato que pode contribuir para análises químicas imprecisas. Porém podemos observar que também há contribuições para o oxigênio nas regiões da amostra. Atentando para estes fatos e buscando minimizar as contribuições extra-amostras, as análises químicas ocorreram sempre em regiões abundantes de amostra, onde a fita carbono estava totalmente recoberta. Fica evidente que os elementos In e Te estão localizados basicamente nas regiões da amostra (ver quadros **B** e **C**). O quadro **D** mostra que o elemento carbono é única e exclusivamente devido à fita carbono.



**Figura 21:** (A) Imagem MEV da amostra  $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-}40h$  e seus respectivos mapas químicos (de diferentes cores) (B), (C), (D) e (E), obtidos utilizando o sistema de microanálise ajustado para detectar individualmente as contribuições de cada elemento (C, O, In e Te)

### 3.1.2.2 Análise DRX

A Figura 22 mostra os padrões de DRX dos pós precursores cristalino In (*c-In*), cristalino Te (*c-Te*) e da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  em função do tempo de moagem.

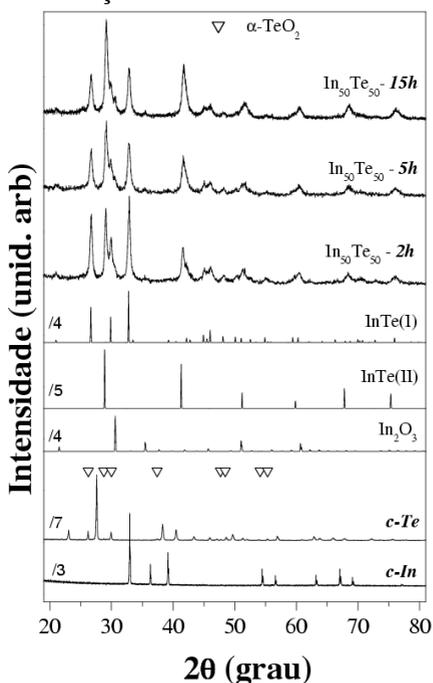
Os picos de maior intensidade no padrão de DRX da amostra *c-Te* foram atribuídos à fase de Telúrio trigonal (cartão ICSD n° 65692) e alguns dos picos de menor intensidade (ver triângulos na Figura 22) foram atribuídos a fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  tetragonal (cartão ICSD n° 27515). Análises utilizando o método de Rietveld revelaram um percentual de fase de 79,8 % *wt* para a fase de Telúrio trigonal e 20,2 % *wt* para a fase de  $\alpha\text{-TeO}_2$  tetragonal.

Os picos observados no padrão de DRX da amostra precursora de *c-In* são atribuídos apenas à fase de Índio tetragonal (cartão ICSD n° 64794).

O padrão DRX da amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  moída por 2 h mostra que os pós precursores reagiram formando duas fases cristalinas, sendo elas a fase  $\text{InTe(I)}$  tetragonal (cartão ICSD n° 606) e da fase  $\text{InTe(II)}$  cúbica (cartão ICSD n° 54597). Além destas duas fases majoritárias foi identificada a fase  $\text{In}_2\text{O}_3$  cúbica (cartão ICSD n° 14387). A fase  $\alpha\text{-TeO}_2$  não foi mais observada. O simples fato de observar a fase  $\text{InTe(II)}$  permite aferir que durante o processo de MS a mistura de pós

elementares foi submetida a pressões (não hidrostáticas) que equivalem a valores entre 2,8 e 15 GPa [36 e 41].

Os padrões de DRX da amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  moída por 5 h e 15 h são praticamente idênticos aos de 2 h, não sendo observados indícios de novas nucleações de fase. Todos os padrões de DRX da amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  foram ajustados pelo método Rietveld e os principais resultados são apresentados nas Figuras 23 e 25 e na Tabela 16 do Apêndice 2. A Figura 24 mostra o ajuste da amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h juntamente com as contribuições de cada fase identificada. Um pequeno pico foi observado em todos os padrões de DRX em  $\sim 25^\circ$ , o qual poderia ser associado ao plano (111) da fase  $\text{InTe(II)}$ . No entanto, os ajustes Rietveld dos padrões de DRX não foram capazes de reproduzir essa reflexão. Testes impondo orientação preferencial e a existência da fase  $\text{In}_2\text{Te}_3$  e de fases óxido (binárias e ternárias) foram realizados, mas também não permitiram identificar a origem de tal reflexão. Apenas medidas de DRX com temperatura puderam elucidar sua origem (ver Figura 28, pg. 42).

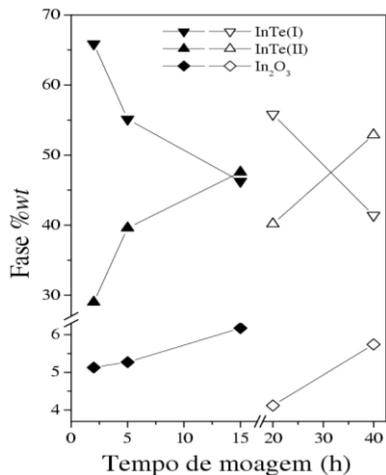


**Figura 22:** Padrões de DRX da amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  em função do tempo de moagem e dos pós precursores ( $c\text{-In}$  e  $c\text{-Te}$ ). Padrões de DRX das fases  $\text{InTe(I)}$ ,  $\text{InTe(II)}$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  extraídos do ICSD [34].

maiores que seus respectivos cartões ICSD (n° 54597 e n° 14387).

As variações nas intensidades relativas e alargamento dos picos observadas nos padrões DRX das amostras, com aumento do tempo de moagem de 5 h para 15 h, estão relacionados com variações nas frações de fases e diminuição dos tamanhos médios de cristalitos,

respectivamente. Os resultados dos ajustes Rietveld revelaram que de 2 h para 5 h de moagem a fração de fase InTe(I) decresceu ~10% e a fração da fase InTe(II) aumentou em cerca de 10%, sendo que a fração de fase óxido  $\text{In}_2\text{O}_3$  permaneceu praticamente constante (ver Figura 23).

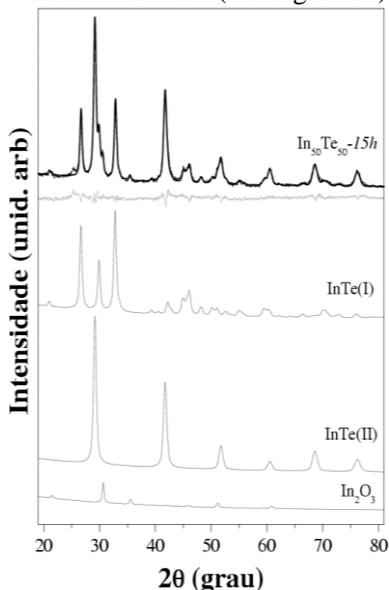


**Figura 23:** Evolução do percentual de fases cristalinas da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  em função do tempo de moagem. A barra de erros está na ordem de grandeza dos símbolos.

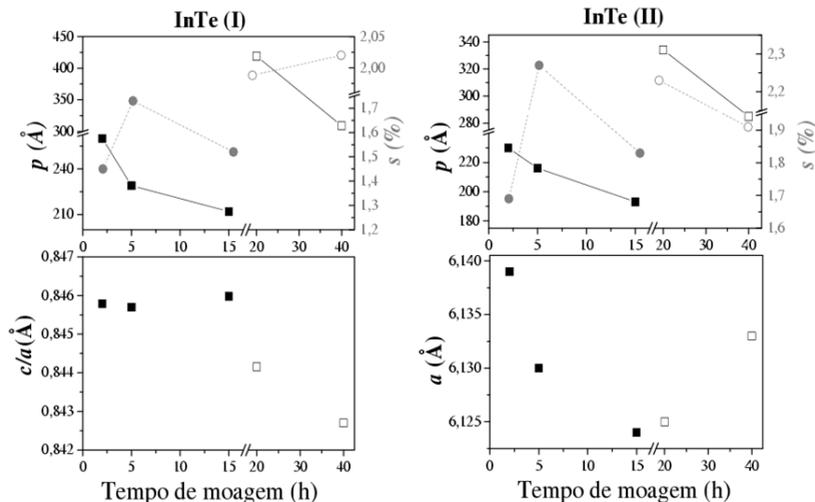
A comparação das frações de fase obtidas nos ajustes das amostras moídas 5 h e 15 h revelam que a fase InTe(I) tetragonal decresceu 9% a fase InTe(II) cúbica aumentou 8% e a fase  $\text{In}_2\text{O}_3$  aumentou 1% (ver Figura 23).

A Figura 25 mostra que os tamanhos médios de cristalitos para as fases majoritárias InTe(I) e InTe(II) diminuem em ~20% com o aumento do tempo de moagem de 2 para 15 h, mostrando que com apenas 2 h os cristalitos já atingiram tamanhos praticamente mínimos. Já as microdeformações oscilaram atingindo um valor máximo em 5 h de moagem.

Os resultados do ajuste Rietveld dos padrões DRX da segunda série da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  produzida ( $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}$ ), mostrados na Figura 23 e 25 revelaram não só reprodutibilidade da MS, mas também um menor nível de fase óxido (ver Figura 23).



**Figura 24:** Ajuste do padrão de DRX da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h. Experimental (linha preta ruidosa), fases ajustadas teoricamente (linhas cinza) e diferença entre o padrão experimental e o calculado (linha cinza ruidosa).



**Figura 25:** Evolução dos parâmetros de rede ( $c/a$  e  $a$ ), tamanho médio de cristallitos ( $p$ ), microdeformações ( $s$ ) e percentuais das fases majoritárias da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  em função do tempo de moagem. A barra de erros está na ordem de grandeza dos símbolos.

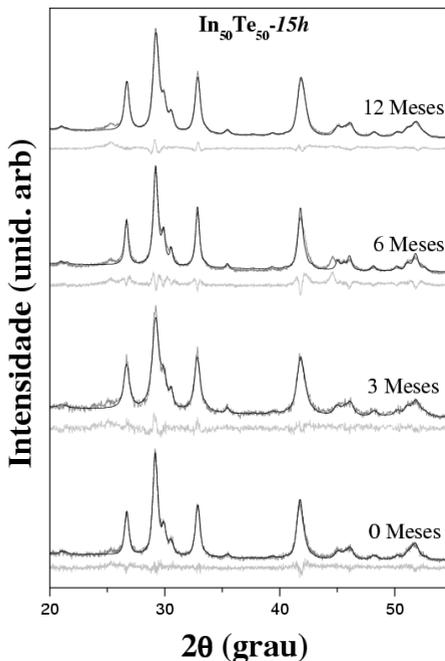
Durante a nova síntese, de maneira totalmente involuntária e inesperada, ocorreu deformação do fundo do pote, tornando-se côncavo. A síntese em potes de fundo curvo é menos eficiente quando comparada aos de fundo plano [31]. Essa variável adicional pode ser responsável pelos tamanhos médios de cristallitos superiores àqueles obtidos na primeira série, produzida com tempo de moagem inferior (ver Figura 25).

Há relatos na literatura de que a fase  $\text{InTe(II)}$ , de alta pressão, pode ser retida em condições ambiente (pressão e temperatura), mas esta sofre uma transformação gradual para a fase  $\text{InTe(I)}$  com o tempo (envelhecimento), revelando sua metaestabilidade [41]. Por isso, a amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$  foi sistematicamente submetida a medidas DRX até 12 meses após sua produção (ver Figura 26) a fim de acompanhar possíveis efeitos de envelhecimento (oxidação, transformação de fases, etc).

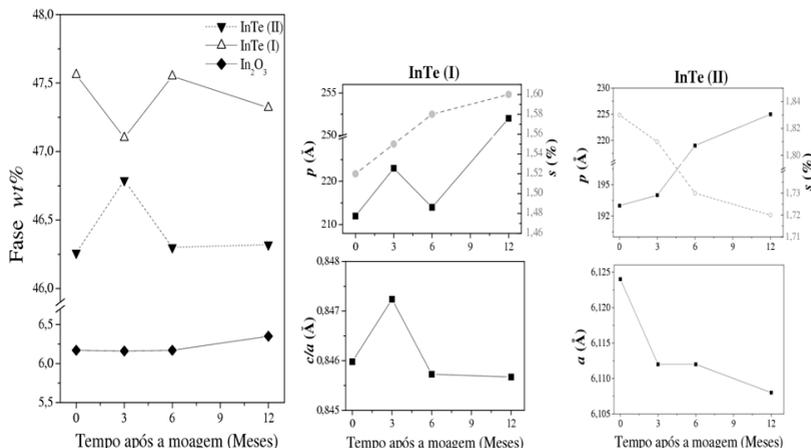
É importante ressaltar que a amostra foi armazenada em tubo plástico do tipo *pen cap*, fechado em condições ambientes (pressão, temperatura e atmosfera de ar).

Os resultados quantitativos (ver Figura 27) revelaram apenas pequenas flutuações nas frações de fases, demonstrando relativa estabilidade estrutural para a amostra como moída.

Foram observados acréscimos de ~5% e ~35% na microdeformação das fases InTe(I) e In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, com envelhecimento por 12 meses. Por outro lado, a microdeformação calculada para a fase InTe(II) diminuiu em ~6%. O tamanho médio de cristalito aumentou ~18% para fase InTe(I), ~16% para a fase InTe(II) e ~29% para a fase In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observou-se ainda um leve aumento na fração da fase de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em detrimento das fases InTe (I) e InTe(II), revelando oxidação da amostra



**Figura 26:** Padrões de DRX da amostra In<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>-15h em após 0, 3, 6, 12 meses da moagem.



**Figura 27:** Evolução nas frações de fase, parâmetros de rede ( $c/a$  e  $a$ ), tamanhos médios de cristallitos ( $p$ ) e microdeformações ( $s$ ) em função do tempo após a produção da liga In<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>-15h (envelhecimento). A barra de erros está na ordem de grandeza dos símbolos.



### 3.1.2.3 Análise DSC

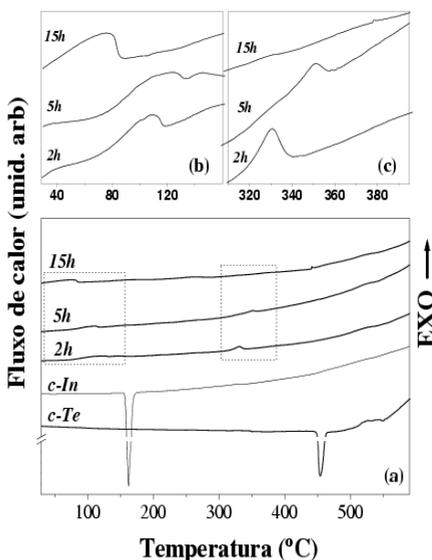
A Figura 29 mostra as curvas de DSC das amostras dos pós precursores *c-Te* e *c-In* e da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  moídas por 2 h, 5 h e 15 h.

A curva *c-Te* mostra um pico endotérmico em cerca de 450 °C que foi atribuído à fusão da fase Te trigonal, com variação de entalpia ( $\Delta H$ ) de 122 J/g. Além disso, apresenta uma reação exotérmica entre (490 °C e 550 °C) coexistindo com um aumento da linha de base, sendo atribuída à relaxação estrutural e ao crescimento de grãos e/ou aumento do calor específico da amostra.

A curva de DSC para *c-In* mostra apenas uma reação endotérmica em torno de 160 °C, sendo atribuída à fusão da fase de In tetragonal, com  $\Delta H = 25,62$  J/g.

As curvas de DSC para as amostras da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  moídas por 2 h, 5 h e 15 h são praticamente idênticas e não apresentam reações significativas. É importante ressaltar que não há quaisquer reações endotérmicas que indiquem a presença de In ou Te não reagidos nas amostras como moídas. Este fato corrobora com os resultados de DRX. Além disso, é oportuno lembrar que a fusão das fases de InTe obtidas na síntese ocorrem acima de 625 °C [32], e por isso não foram observadas.

As regiões destacadas (b) e (c), da Figura 29, compreendidas entre 35 a 140 °C e 310 a 390 °C, respectivamente, mostram reações exotérmicas largas e fracas ( $\Delta H$  menores que 2 J/g). As reações exotérmicas tanto em (b) quanto em (c) foram inicialmente associadas a relaxações estruturais. No entanto a largura da faixa de temperatura em (b) pode ser relativa à associação da relaxação estrutural seguida da mudança estrutural da fase de InTe. Sendo reportado e observado neste trabalho a



**Figura 29:** (a) Curvas de DSC das amostras de *c-Te*, *c-In* e da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  após 2 h, 5 h e 15 h de moagem. (b) e (c) Aumento das regiões selecionadas em (a).

instabilidade da fase InTe(II) cúbica acima de 100 °C. Em (c) pode ser associado à relaxação estrutural das fases existentes ou a cristalização lenta da fase In<sub>7</sub>Te<sub>10</sub> (ver Figura 28).

### 3.1.2.4 Análise Raman

A Figura 30 mostra espectros Raman obtidos para as amostras de *c-Te* e da liga In<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> após 15 h de moagem. O espectro Raman do pó precursor *c-Te* apresenta claramente três linhas Raman intensas sendo duas na região de baixas frequências (<200 cm<sup>-1</sup>) e outra localizada em ~ 650 cm<sup>-1</sup>. Linhas Raman de menor intensidade são observadas em aproximadamente 67, 430 e 684 cm<sup>-1</sup>. Todos os modos Raman do Te trigonal [120, 121] foram identificados (ver Tabela 9), no entanto os modos relativos à α-TeO<sub>2</sub> (24 modos vibracionais) [122] não foram totalmente identificados no ajuste do espectro *c-Te*. Uma das causas prováveis é de que a fase minoritária α-TeO<sub>2</sub> esteja sob condições de tensões impostas pela fase majoritária, Te trigonal. Outra possibilidade é a baixa cristalinidade da fase óxido.

O espectro Raman para In<sub>50</sub>Te<sub>50-15h</sub> mostra duas linhas Raman bem fracas em 68 e 97 cm<sup>-1</sup> e duas consideravelmente intensas em 131 e 146,5 cm<sup>-1</sup>. Estas linhas poderiam ser atribuídas aos modos Raman ativo A<sub>1</sub> e E<sub>g</sub> do Te trigonal, isto se os resultados de DRX e DSC apontassem sua existência. Por outro lado, são reportados modos Raman ativo em 123 e 136 cm<sup>-1</sup> para a fase InTe(I) [123] e 123, 143 e 158 cm<sup>-1</sup> para a fase In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [124], o que sugere que as linhas Raman observadas para In<sub>50</sub>Te<sub>50-15h</sub> podem ser associadas às fases InTe(I) e/ou In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> sob condições de tensão compressiva. Além disso, outra possível explicação para estas características é que elas estejam associadas ao caráter molecular do Te,

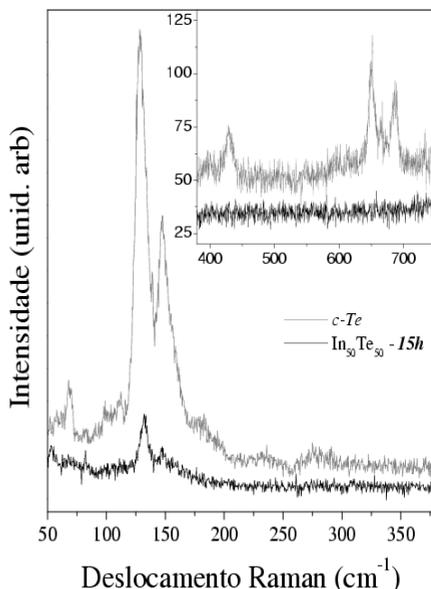


Figura 30: Espectros Raman das amostras *c-Te* e da liga In<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> moída por 15 h. No detalhe ampliação da região em altas frequências.

pequenas cadeias de Te, como observado para outros elementos da família VI, como o Se e o S [125].

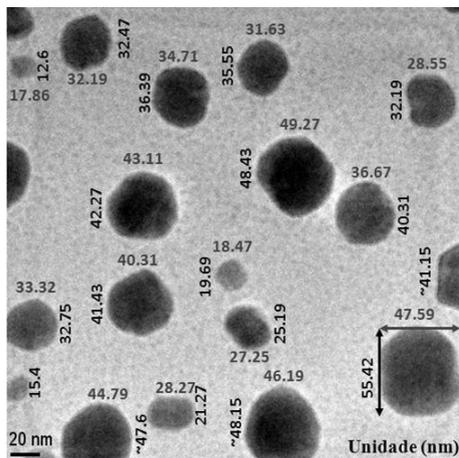
É importante destacar que os modos Raman ativos da fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> não são mais observados após a moagem (ver detalhe na Figura 30). Este fato corrobora com os resultados de DRX, uma vez que a fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> não é mais observada. Além disso, a fase InTe(II) possui caráter metálico, logo não possui modos Raman. A fase In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> não foi considerada, uma vez que sua identificação foi possível apenas após as medidas de DRX com temperatura.

**Tabela 9:** Frequências dos modos Raman ativos (cm<sup>-1</sup>) detectadas para as amostras *c-Te*, In<sub>50</sub>Te<sub>50-15h</sub> e as referenciadas para as fases InTe(I), Te e  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>.

<i>c-Te</i>	In <sub>50</sub> Te <sub>50-15h</sub>	InTe(I) [123]	Te [120, 121]	$\alpha$ -TeO <sub>2</sub> [122]
67	68			62 ( <i>B</i> <sub>1</sub> )
81				82 ( <i>A</i> <sub>2</sub> )
97	97		97 ( <i>E</i> )	-
121				121( <i>E</i> )
126	131	123	123 ( <i>A</i> <sub>1</sub> )	-
146,4	146,5	136	141( <i>E</i> )	-
151				152 ( <i>A</i> <sub>1</sub> )
157				157 ( <i>B</i> <sub>2</sub> )
174			174(2 <i>E</i> )	174 ( <i>E</i> )
179				179 ( <i>B</i> <sub>1</sub> )
231				210 ( <i>E</i> ), 218 e 235 ( <i>B</i> <sub>1</sub> )
274				259 ( <i>A</i> <sub>2</sub> )
281				281 ( <i>B</i> <sub>2</sub> )
288				297 ( <i>E</i> )
395				315 ( <i>A</i> <sub>2</sub> ), 330 e 379 ( <i>E</i> ), 392 ( <i>A</i> <sub>1</sub> )
429				415 ( <i>B</i> <sub>2</sub> )
592				575, 592 ( <i>B</i> <sub>1</sub> )
642				642 ( <i>E</i> )
650				649 ( <i>A</i> <sub>1</sub> )
680				769 ( <i>E</i> ), 786 ( <i>B</i> <sub>2</sub> )

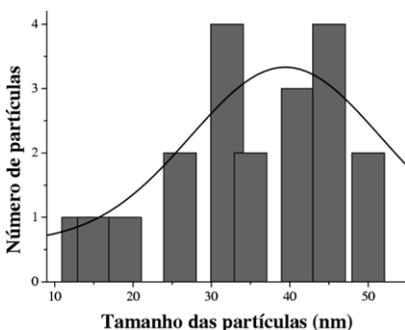
### 3.1.2.5 Análise MET

A Figura 31 mostra uma imagem de MET da amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ . A região da amostra selecionada apresenta partículas nanométricas de forma circular. Os tamanhos, horizontais (cinza) e verticais (preto), das partículas são dados em nanômetros (nm) e foram obtidos utilizando o programa *DigitalMicrograph*<sup>TM</sup>.



Através da Figura 31 é possível perceber que os tamanhos, tanto horizontais quanto verticais, possuem valores próximos descrevendo nanopartículas de formatos quase circulares (visualização bidimensional).

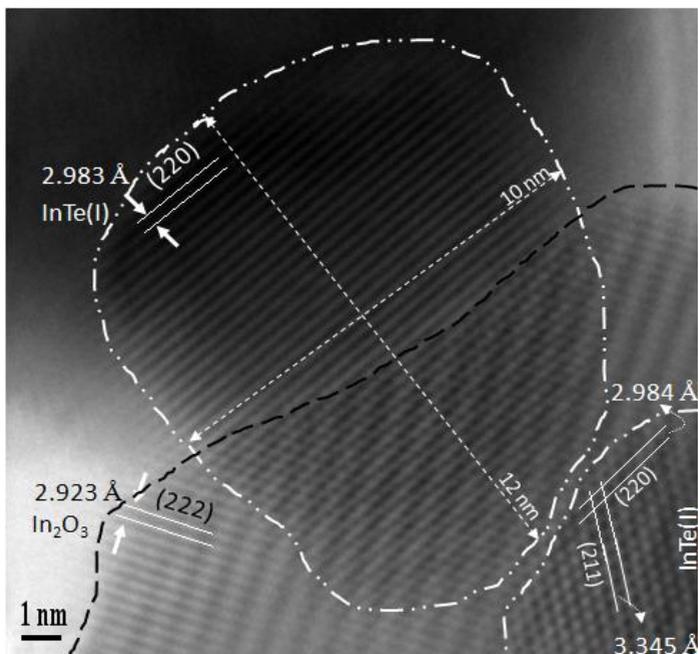
**Figura 31:** Imagem MET de nanopartículas de  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$  obtida com o McET de 200 keV.



**Figura 32:** Histograma de distribuição de tamanhos de nanopartículas de  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$  (com base na Figura 31).

Porém, em três dimensões as nanopartículas não devem possuir formatos de discos, mas sim esferas, uma vez que é observada variação de contraste entre as bordas (claras) e os centros (escuros) das nanopartículas. O histograma da Figura 32 mostra quão larga é a distribuição de tamanhos de partículas, também é possível verificar que o tamanho médio obtido (~39 nm) está em excelente concordância com os resultados Rietveld, levando em conta que as análises DRX consideram apenas a parte cristalina das partículas.

A Figura 33 apresenta uma imagem de METAR da amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-15h}$ , onde é possível identificar regiões de interferências devido aos planos cristalinos das fases presentes na amostra.



**Figura 33:** Imagem METAR da amostra  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}\text{-}15h$  - McET de 200 keV. Distâncias ( $d$ ) obtidas usando *DigitalMicrograph*<sup>TM</sup>. As linhas tracejadas sugerem contornos para regiões contendo fases cristalinas InTe(I) (brancas) e  $\text{In}_2\text{O}_3$  (preta).

Manipulando as diversas regiões da imagem usando sucessivas transformadas de Fourier, foi possível medir as distâncias entre as franjas de interferência ( $d$ ), associá-las com aquelas obtidas por DRX e, então, identificar as famílias de planos ( $hkl$ ) correspondentes. Desta forma, nanocristalitos das fases InTe(I) e  $\text{In}_2\text{O}_3$  puderam ser identificados na imagem.

A imagem da Figura 33 apresenta ainda evidências da sobreposição de cristalitos nanométricos das fases InTe(I) e  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

### 3.1.3 Liga $In_{25}Te_{75}$

#### 3.1.3.1 Análise MEV e EDX

A Figura 34 mostra o espectro EDX (A) juntamente com a imagem obtida da liga  $In_{25}Te_{75}-10h$  (B).

A imagem (lado B da Figura 34) mostra grande heterogeneidade no tamanho das partículas da amostra, onde se observa partículas e aglomerados de partículas de

diferentes dimensões, desde submicrométricas até algumas dezenas de microns, resultado da MS (série de fraturas e ressoldas). Podemos observar a existência de aglomerados de partículas menores que  $10\ \mu m$ , no entanto a grande maioria possui tamanhos maiores. Maiores

ampliações e/ou energia do feixe de elétrons não foram possíveis por degradar da amostra.

Foram realizadas duas quantificações químicas para o mesmo

espectro EDX e os percentuais obtidos nas quantificações são apresentados na Tabela 10, sendo ( $Q_1$ ) considerando apenas os elementos In e Te e ( $Q_2$ ) incluindo a quantificação de O.

A elevada contribuição do elemento O no espectro de EDX pode estar relacionada com a fase óxido ( $\alpha-TeO_2$ ) do precursor  $c-Te$  e/ou com as eventuais oxidações devido as exposições da amostra ao ar atmosférico durante o processo de síntese, porém não são descartadas contribuições da fita carbono. Os resultados das análises químicas

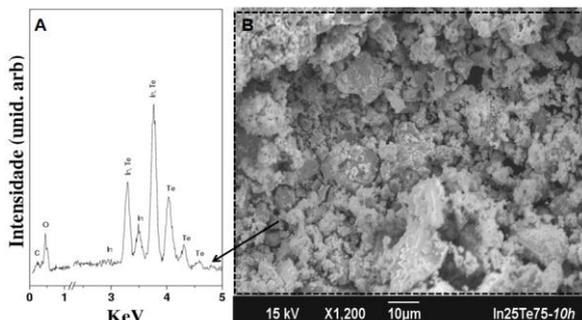


Figura 34: (A) Espectro EDX da imagem de MEV (B) da amostra de  $In_{25}Te_{75}-10h$ .

Tabela 10: Resultados das análises químicas (EDX) realizadas para a amostra  $In_{25}Te_{75}-10h$  na região da Figura 33 (B).

Quantificação	In(%)	Te(%)	O(%)
$Q_1$	24,4 (+/- 1,3)	75,5 (+/- 2,2)	-
$Q_2$	20,2 (+/- 1,1)	62,6 (+/- 1,8)	17,1 (+/- 0,9)

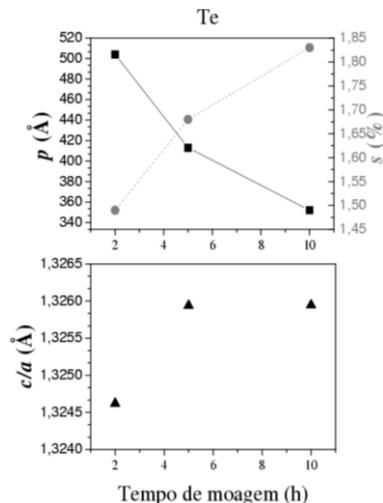
indicam que a composição química final ficou muito próxima da estequiometria desejada (25% de In e 75% de Te, ver Tabela 10).

### 3.1.3.2 Análise DRX

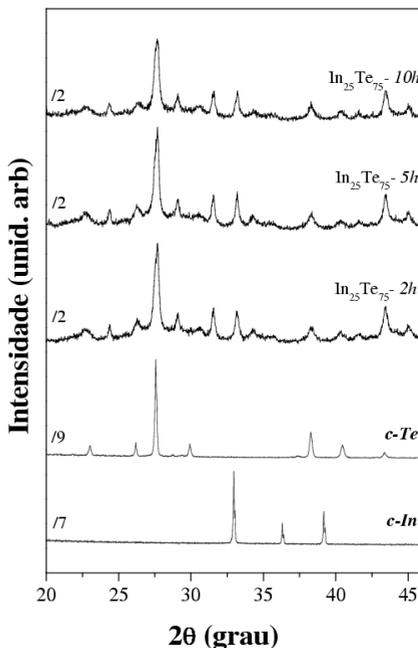
A Figura 35 mostra padrões de DRX da liga  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ , após 2 h, 5 h e 10 h de moagem, e dos precursores *c-In* e *c-Te* utilizados na síntese.

Alguns picos presentes em todos os padrões de DRX da amostra como moída foram relacionados com o Te trigonal (cartão ICSD n° 65692) não reagido, em acordo com as análises de DSC, apresentadas na sequência.

Através de análises de Rietveld, foram observadas, para



**Figura 36:** Evoluções de microdeformação ( $s$ ), tamanho médio de cristalitos ( $p$ ) e parâmetros de rede ( $c/a$ ) para a fase Te trigonal da liga  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$  entre 2 h e 10 h de moagem. A barra de erros está na ordem de grandeza dos símbolos.



**Figura 35:** Padrões de DRX da amostra  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$  em função do tempo de moagem e dos pós precursores (*c-In* e *c-Te*).

a fase de Te trigonal, evoluções de  $c/a$ , redução no tamanho médio de cristalitos de 50,4 nm para 35,2 nm e aumento na microdeformação de 1,49 % para 1,83 %, entre 2 h e 10 h de moagem. (ver Figura 36).

Os cartões de fases para os sistemas In-Te, In-O, Te-O e In-O-Te, existentes nos bancos de dados (ICDD-JCPDS e ICSD) [33, 34], foram cuidadosamente testados, porém sem sucesso na identificação

de fases. Além disso, os halos na linha de base indicam a existência de fases amorfas.

### 3.1.3.3 Análise DSC

A Figura 37 mostra as curvas de DSC (37-A), obtidas para a liga  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$  em função do tempo de moagem (2, 5 e 10 horas). As regiões pontilhadas (37-B) e tracejadas (37-C) são apresentadas com ampliação.

Foram observadas algumas semelhanças entre as curvas, destacando-se as reações exotérmicas em  $T < 300^\circ\text{C}$ . Para a curva de DSC após 2 h de moagem é observada uma banda larga exotérmica entre  $260^\circ\text{C}$  e  $340^\circ\text{C}$ , sendo atribuída apenas a relaxações estruturais. Por outro lado, as curvas de DSC após 5 h e 10 h de moagem apresentam reações exotérmicas que foram atribuídas a relaxações estruturais ( $65^\circ\text{C}$  a  $125^\circ\text{C}$ ) e pequenas cristalizações ( $150^\circ\text{C}$  a  $170^\circ\text{C}$ ) de eventuais fases amorfas. A existência de pequenas frações de fases amorfas pode ser relacionada com a existência de pequenos halos nas linhas de base dos padrões de DRX.

Outras semelhanças destacadas são as reações endotérmicas, ocorrendo acima de  $415^\circ\text{C}$  até  $\sim 470^\circ\text{C}$ . Estas reações poderiam ser atribuídas a fusão das fases  $\text{In}_2\text{Te}_5$  monoclinica e/ou  $\text{TeO}_3$  hexagonal, no entanto ambas as fases não são identificadas nos padrões de DRX, onde apenas a fase de Te trigonal é observada. Desta forma, as reações endotérmicas foram atribuídas à fusão do Te trigonal em dois passos. Atribui-se a fusão em menores temperaturas

( $\sim 427^\circ\text{C}$ ) ao caráter nanométrico (camada externa/superficial) dos nanocristalitos, pois quando em dimensões reduzidas possuem ligações químicas pendentes e defeitos em sua estrutura cristalina devido aos efeitos da MS. O segundo passo seria a fusão em temperaturas próximas

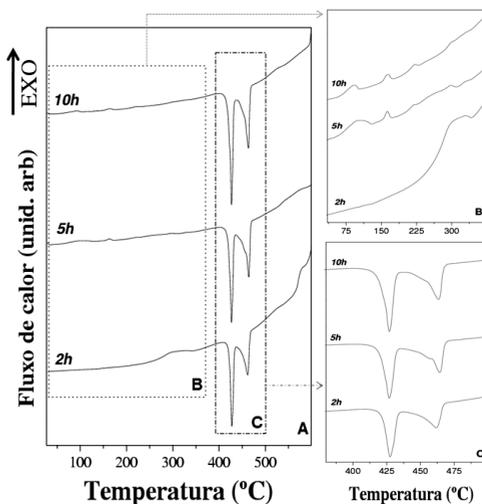


Figura 37: (A) Curvas de DSC da liga  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$  após 2 h, 5 h e 10 h de moagem. (B) e (C) Aumento das regiões selecionadas em (A).

a 460 °C, relativas ao núcleo (estruturas internas) dos cristalitos, onde os defeitos são mínimos, comparando-se a fusão de materiais na forma massiva [126].

É observado, nas três curvas DSC, aumento na linha de base, indicando crescimento de grãos e/ou aumento do calor específico das fases existentes e/ou restantes.

### 3.1.3.4 Análise Raman

A Figura 38 apresenta espectros Raman do precursor *c-Te* e da liga  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$  após 10 h de moagem. Considerações a respeito das análises Raman para o espectro de *c-Te* podem ser encontradas na seção 3.1.2.4.

O espectro obtido para a amostra  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ -10h apresenta linhas Raman relativamente intensas, apenas em baixas frequências, em 130 e 147  $\text{cm}^{-1}$ , que foram associadas, respectivamente, aos modos Raman ativo  $A_1$  e  $E_g$  do Te trigonal (ver Tabela 9).

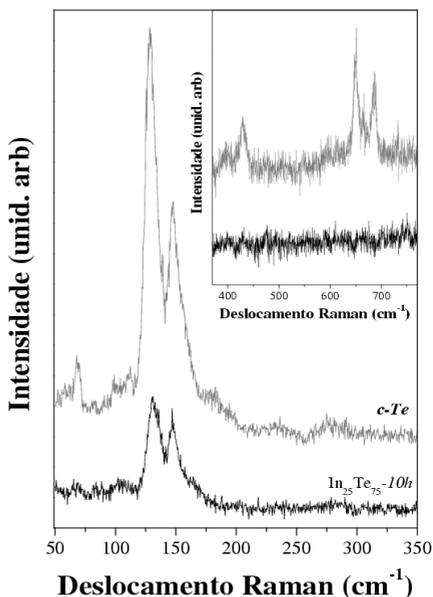
Uma vez que foi identificado Te trigonal não reagido nos padrões de DRX e nas curvas de DSC.

Ainda, é observada uma linha Raman em 106  $\text{cm}^{-1}$  (ver Figura 38), de pouca intensidade que pode ser atribuída ao modo Raman  $E_g$  do Te trigonal.

É importante destacar que os modos Raman da fase  $\alpha$ - $\text{TeO}_2$  não foram observados para a amostra  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ -10h (ver ampliação na Figura 38), fato que corrobora com as análises de DRX.

As linhas mais intensas (130 e 147  $\text{cm}^{-1}$ ) foram ajustadas utilizando funções Lorentzianas, onde foram determinadas as larguras de linha à meia altura, observaram-se valores ~24% maiores para  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ -10h em relação a *c-Te*.

O alargamento das linhas à meia altura pode estar relacionado com desordem na estrutura cristalina, ou seja, devido à redução do tamanho



**Figura 38:** Espectros Raman das amostras *c-Te* e da liga  $\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$ -10h. No detalhe ampliação da região em altas frequências.

de cristalitos de Te (aumento no percentual de átomos na superfície) e, conseqüentemente, ao aumento de defeitos. Estas considerações corroboram com as análises de DRX (redução no tamanho de cristalitos e aumento da microdeformação) e DSC (fusão em dois passos).

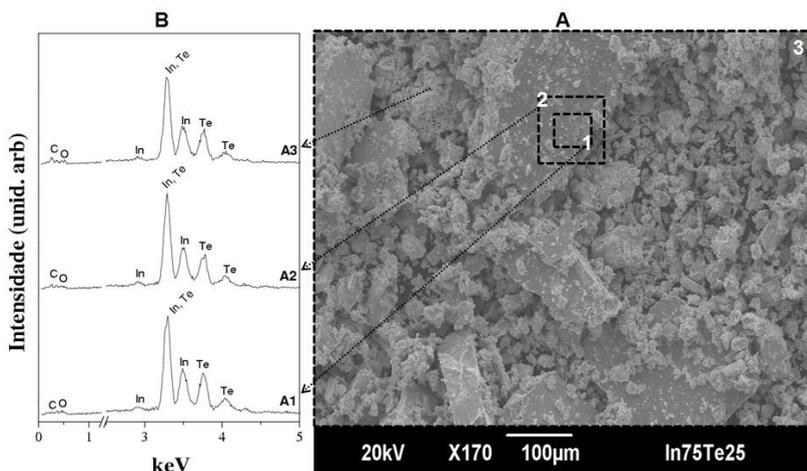
Foi constatado também que as posições das linhas estavam deslocadas em  $\sim 4$  unidades de frequência ( $\text{cm}^{-1}$ ). Este deslocamento sugere que a fase Te trigonal esteja submetida a condições de tensões distensivas ( $d\omega/dP < 0$ ) [127].

### 3.1.4 Liga $In_{75}Te_{25}$

#### 3.1.4.1 Análise MEV e EDX

A Figura 39 apresenta uma imagem de MEV (A) da amostra  $In_{75}Te_{25}$  após 31h de moagem, bem como os espectros de EDX (B) obtidas em três ampliações diferentes (A1, A2 e A3).

Na imagem (39-A) é possível observar grandes partículas e/ou aglomerados de partículas ( $> 100 \mu m$ ), e também encontrar algumas de tamanhos menores ( $\sim 20 \mu m$ ). Logo o produto final da síntese apresenta grande diferença entre os tamanhos das partículas e/ou aglomerado de partículas. É importante destacar que os maiores tamanhos e a maior concentração de aglomerados de partículas foram observados para a liga  $In_{75}Te_{25}$ , em comparação com as outras ligas do sistema In-Te, estudadas neste trabalho. Este efeito pode ser relacionado com uma maior compactação de amostra durante a MS.



**Figura 39:** (A) Imagem de MEV da amostra  $In_{75}Te_{25}$ -31h. (B) Espectros EDX das regiões indicadas (A1, A2 e A3).

O termo “aglomerado de partículas” não está sendo empregado por definição usual, mas por verificação experimental, uma vez que as ampliações (A2 e A1) da imagem (A3) comprovam esta aglomeração (Figura 40).

A Figura 40 apresenta imagens de MEV das ampliações (A2 e A1). Foi escolhido o que inicialmente aparentava ser uma única partícula a fim de analisar a composição existente. No entanto, as

ampliações revelaram que se tratava de um aglomerado de partículas menores. Outras ampliações exploratórias puderam constatar aglomerações semelhantes, logo foi possível inferir que a amostra analisada era formada por partículas de tamanhos reduzidos (<20 μm) e de alguns aglomerados delas.

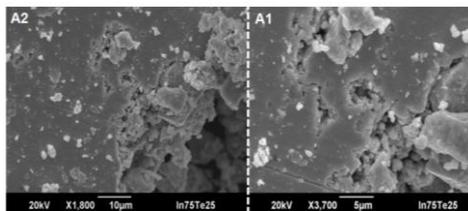


Figura 40: (A2 e A3) Imagens de MEV, aglomerados de partículas da amostra  $In_{75}Te_{25}-3Ih$ .

Foram obtidos três espectros EDX (39-B) sendo um para cada ampliação, permitindo observar apenas emissões características de In, Te, O e C. Para a amostra  $In_{75}Te_{25}$  observa-se maior intensidade na emissão característica do In, quando comparado aos espectros EDX anteriormente estudados/apresentados, fato esperado, uma vez que foi pretendido maior percentual de In desde a mistura inicial.

A Tabela 11 mostra os valores obtidos na quantificação dos espectros EDX. As quantificações químicas A3-a, A1 e A2 foram realizadas considerando apenas os elementos In e Te, e em A3-b foi considerado In, Te e O.

Tabela 11: Análises químicas (EDX) da liga  $In_{75}Te_{25}-3Ih$ , realizadas nas ampliações (A1, A2 e A3)

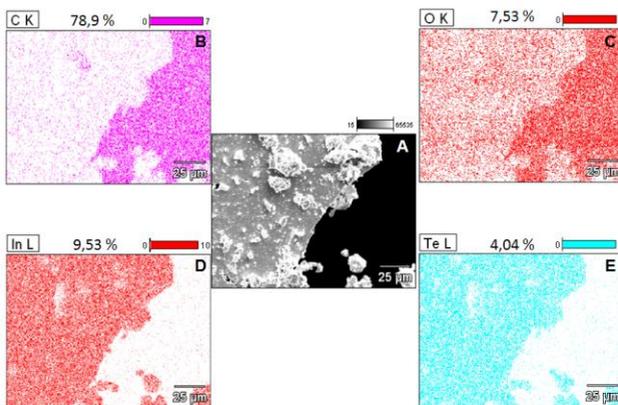
Região	In(%)	Te(%)	O(%)
A3	70,4 (+/- 1,8)	29,5 (+/- 2,8)	-
	56,9 (+/- 1,4)	23,8 (+/- 1,3)	19,2 (+/- 1,7)
A2	71,3 (+/- 1,8)	28,6 (+/- 1,9)	-
A1	72,2 (+/- 1,6)	27,7 (+/- 1,8)	-

O elevado valor obtido para o elemento O pode ser atribuída à contaminação da amostra durante a MS entre 14 h a 31 h, uma vez que é identificada a nucleação da fase óxido  $In_2O_3$  apenas após 31 h (ver Análise DRX). No entanto contribuições de O pela fita carbono não são descartadas. Por este motivo foi realizado um mapa das espécies químicas presentes na amostra, apresentados na Figura 41.

A Figura 41 revela que a fita carbono contribui de maneira expressiva para a quantificação de O, porém também há contribuições do O pela amostra. Mesmo com quantificação superestimada é possível concluir que há O na amostra (corroborando com as análises DRX).

Além disso, observa-se que o aglomerado de partículas é constituído basicamente pelos dois elementos precursores (In e Te), comprovando os efeitos da MS.

Observa-se que as quantificações químicas não são representativas do real percentual



**Figura 41:** Imagem MEV (A) da amostra  $In_{75}Te_{25}-31h$  e respectivos mapas químicos (B, C, D e E), dos elementos C, O, In e Te.

dos elementos existentes na amostra, devido à expressiva contribuição de O pela fita carbono. Ao reescalonar os percentuais excluindo o C foram obtidos 35,68 at% para O, 45,16 at% e 19,14 at% para In e Te, respectivamente. É notório que o percentual de O está 85% maior do obtido na quantificação **A3-b**, onde a amostra recobria praticamente toda a fita carbono. Desta forma, é importante uma boa escolha da região a ser analisada via EDX, evitando locais onde a fita carbono não esteja recoberta pela amostra.

### 3.1.4.2 Análise DRX

A Figura 42 mostra os padrões de DRX obtidos para a liga  $In_{75}Te_{25}$  em função do tempo de moagem (2 h, 5 h, 14 h e 31 h), os padrões dos pós precursores (*c-In* e *c-Te*) e das fases  $In_4Te_3$  e  $In_2O_3$ , extraídos do banco de dados cristalográficos ICSD [34].

Os triângulos (▼) na Figura 42 são referentes à fase  $\alpha-TeO_2$  tetragonal encontrada no precursor *c-Te* e discutida anteriormente (ver Análise DRX da liga  $In_{50}Te_{50}$ ).

O padrão de DRX para 2 h de moagem apresenta picos de difração que foram atribuídos às fases  $In_4Te_3$  ortorrômbica (cartão ICSD nº 41972) e In tetragonal (cartão ICSD nº 64794).

Os padrões de DRX obtidos para 5 h e 14 h de moagem, são praticamente idênticos ao padrão de DRX em 2 h, apresentando apenas sutis variações nas intensidades e larguras dos picos. Sendo descartada nucleação de outras fases.

O padrão de DRX após 31 h de moagem apresenta, além das fases já identificadas ( $\text{In}_4\text{Te}_3$  e In), a nucleação da fase  $\text{In}_2\text{O}_3$  cúbica (cartão ICSD nº 14387). É importante registrar que ao interromper a moagem, totalizando 31 h, foi detectado um problema na vedação do pote, fato que pode ter contribuído diretamente para a oxidação da liga.

A Figura 43 mostra os ajustes de Rietveld obtidos para os padrões de DRX após 14 h e 31 h de moagem (14h e 31h), bem como para o padrão de DRX colhido após 12 meses (31h\_12M) da produção da liga ( $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ ).

Os principais dados obtidos dos ajustes Rietveld são apresentados nas Figuras 44 e 45. Os dados completos são apresentados no Apêndice 2 (Tabela 18).

No padrão de DRX da amostra moída por 14 h há pequenas evidências da fase  $\text{In}_2\text{O}_3$  cúbica, sendo facilmente identificada nos padrões 31h e 31h\_12M (ver linhas tracejadas Figura 43).

Foi observado aumento no percentual da fase de  $\text{In}_4\text{Te}_3$  ortorrômbica em detrimento da fase de In tetragonal não reagido com o aumento do tempo de moagem até 14 h (ver Figura 44).

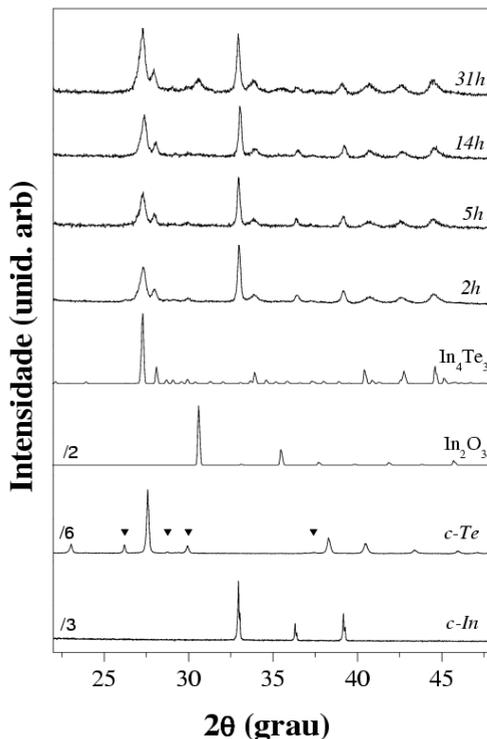
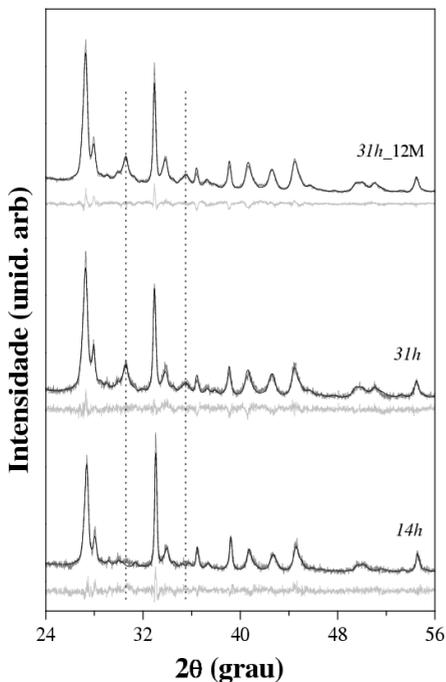
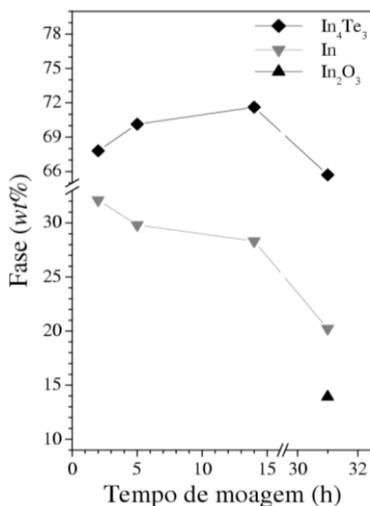


Figura 42: Padrões de DRX da amostra  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  em função do tempo de moagem e dos pós precursores (*c-In* e *c-Te*). Padrões de DRX das fases  $\text{In}_4\text{Te}_3$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  extraídos da Ref. [34].



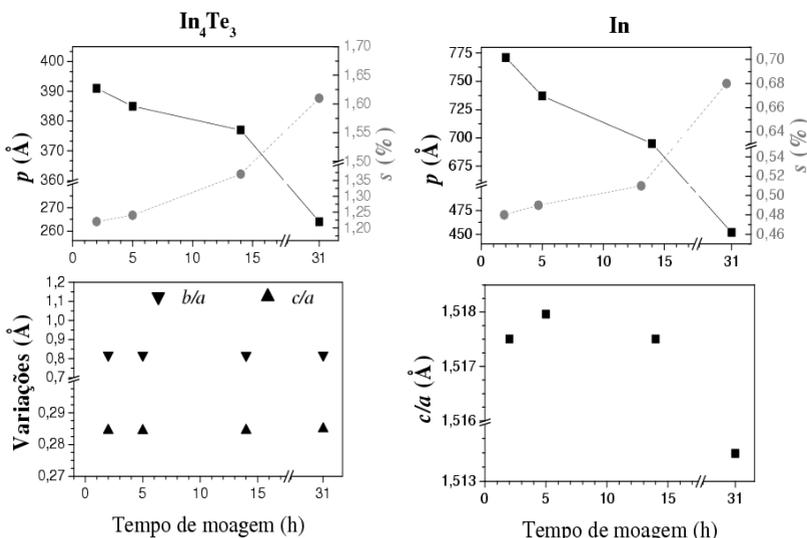
**Figura 43:** Padrões de DRX experimentais da amostra  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  após 14 h e 31 h de moagem (linhas ruidosas cinzas) e calculado (linhas lisas pretas). *31h\_12M* é relativo há 12 meses após a produção da liga ( $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ -31h). A diferença entre experimental e calculado (linhas ruidosas de cor cinza claro) é apresentada abaixo de cada padrão de DRX correspondente.



**Figura 44:** Evolução das frações de fases cristalinas da liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  em função do tempo de moagem. A barra de erros está na ordem de grandeza dos símbolos.

A Figura 45 mostra a redução de ~32% no tamanho médio de cristalitos e aumento de ~30% da microdeformação da fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$  com o aumento do tempo de moagem de 2 h para 31 h.

Os parâmetros de rede obtidos nos ajustes Rietveld para a fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$ , obtida com 31 h horas de moagem, são ~0,43% e ~0,57% maiores para os parâmetros de rede *a* e *b*, e ~0,35% menores para *c* quando comparados aos mesmos parâmetros do cartão ICSD utilizado.



**Figura 45:** Evolução dos parâmetros de rede ( $b/a$  e  $c/a$ ), microdeformação ( $s$ ) e tamanho médio de cristalitas ( $p$ ) das fases majoritárias da liga  $In_{75}Te_{25}$  em função do tempo de moagem. A barra de erros está na ordem de grandeza dos símbolos.

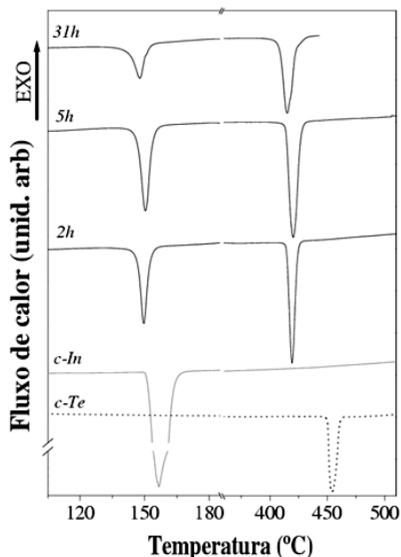
A estabilidade estrutural da amostra moída por 31 h foi averiguada através de ajustes de Rietveld do padrão de DRX coletado após um ano de sua produção. Porém, variações sutis nos percentuais das fases foram anotadas. A fase  $In_4Te_3$  ortorrômbica decresceu em ~1%, as fases  $In_2O_3$  cúbica e  $In$  tetragonal aumentaram em ~0,6%. Ainda, observou-se diminuições de ~8% e ~45% na microdeformação das fases de  $In$  e  $In_2O_3$ , respectivamente, enquanto para a fase  $In_4Te_3$  esse mesmo parâmetro aumentou menos de 1%.

O aumento nos percentuais das fases de  $In_2O_3$  e  $In$  podem ser atribuídos à existência de átomos “disponíveis” (ligações químicas fracas e/ou pendentes) nas componentes interfaciais, do mesmo modo o aumento no tamanho médio de cristalito pode estar relacionada à “absorção” espontânea destes átomos, ou seja, crescimento dos cristalitas. A diminuição da microdeformação pode ser atribuída a eliminações de defeitos e/ou condições de tensões a que as fases estavam inicialmente submetidas.

### 3.1.4.3 Análise DSC

A Figura 46 mostra curvas de DSC dos pós precursores  $c-In$  e  $c-Te$  e da liga  $In_{75}Te_{25}$  em função do tempo de moagem (2 h, 5 h e 31 h).

Para os pós precursores são observadas reações endotérmicas em 160 °C ( $\Delta H = 25,62 \text{ J/g}$ ) e 450 °C ( $\Delta H = 122 \text{ J/g}$ ) atribuídos a fusão das fases de In tetragonal e Te trigonal, respectivamente.



**Figura 46:** Curvas de DSC das amostras de *c-Te*, *c-In* e da liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  após 2 h, 5 h e 31 h de moagem.

As curvas de DSC para a liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  moída por 2 h, 5 h e 31 h apresentam duas reações endotérmicas próximas a 150 °C e 415 °C, que foram atribuídas às fusões das fases de In tetragonal e  $\text{In}_4\text{Te}_3$  ortorrômbica, respectivamente.

As variações de entalpia associadas com a fusão da fase In tetragonal evolui de 8,387 J/g para 4,305 J/g entre 2 h e 31 h de moagem. Para a fusão da fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$  a variação de entalpia foi de 81,33 J/g à 72,53 J/g, no mesmo intervalo de moagem.

A literatura reporta a fusão da fase de In tetragonal a 156 °C e temperaturas entre 418 °C à 462 °C para a fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$  [32].

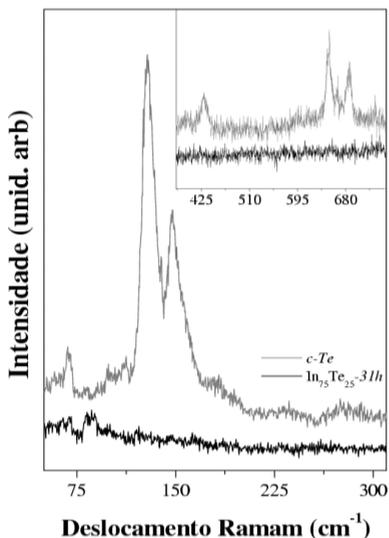
Observa-se diminuição na temperatura de fusão das fases, ocorrendo respectivamente em 141,8 °C e 414,7 °C, para as fases de In e  $\text{In}_4\text{Te}_3$ , após 31 h de moagem.

A diminuição da variação de entalpia e temperaturas de fusão para as fases (In e  $\text{In}_4\text{Te}_3$ ) da liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  pode ser atribuída à redução no tamanho médio de cristalitos e/ou aumento da microdeformação com o aumento no tempo de moagem. Uma vez que é reportada diminuição considerável da temperatura de fusão para materiais formados por partículas/cristalitos de tamanhos nanométricos [28]. Além disso, reações exotérmicas (cristalizações, relaxações estruturais, etc.) não são observadas.

#### 3.1.4.4 Análise Raman

A Figura 47 mostra os espectros Raman para o precursor *c-Te* e para amostra de  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  moída por 31 h. O espectro de *c-Te* apresenta linhas Raman intensas em 129 e 147  $\text{cm}^{-1}$  associadas a *A1* e *Eg* modos

vibracionais do Te trigonal [120, 121], as outras linhas em altas frequências associadas aos modos Raman ativos da fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> cúbica [122].



**Figura 47:** Espectros Raman das amostras *c-Te* e da liga In<sub>75</sub>Te<sub>25</sub> moída por 31 h. No detalhe, ampliação da região em altas frequências.

O espectro Raman da amostra In<sub>75</sub>Te<sub>25</sub> após 31 h de moagem apresenta somente pequenas flutuações na região de baixa frequência (63, 68, 81, e 88 cm<sup>-1</sup>). Além disso, não são mais observadas as linhas Raman de Te trigonal e nem da fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> cúbica corroborando com os resultados de DRX e DSC, uma vez que não é observada a presença de Te trigonal e da fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> nos padrões de DRX e as curvas de DSC não registram reações endotérmicas relativas a fusão do Te.

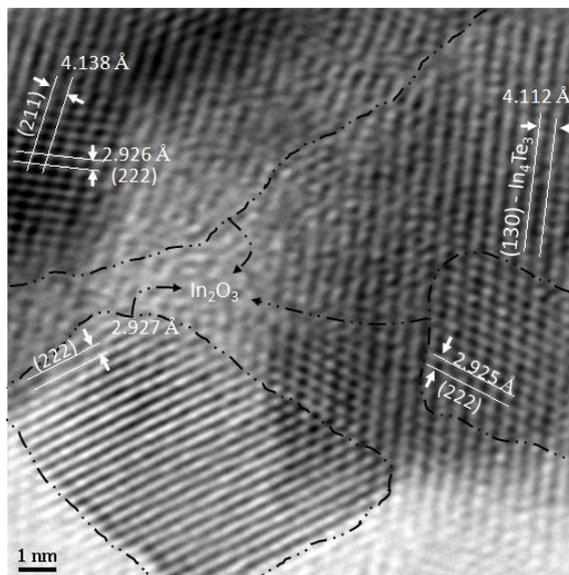
São reportadas linhas Raman para a fase In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 131, 368, 496 e 602 cm<sup>-1</sup> quando coletados espectros em atmosfera de Argônio, porém quando coletados em atmosfera de ar apenas em 602 cm<sup>-1</sup> é observada [128].

### 3.1.4.5 Análise MET

A Figura 48 apresenta uma imagem de METAR da liga In<sub>75</sub>Te<sub>25</sub>-31h onde é possível identificar regiões cristalinas, através de padrões de interferência decorrentes da existência de planos cristalográficos, ou seja, fases cristalinas.

Os resultados dos ajustes de Rietveld foram utilizados para identificar as famílias de planos e, conseqüentemente, as fases cristalinas responsáveis pelas franjas de interferências vistas na imagem. Foram identificados, na região limitada pela linha pontilhada branca, os planos (222) e (211) da fase In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na região circundada (linha pontilhada preta) é possível observar a existência de franjas de interferência causadas pelo plano (222) da fase  $\text{In}_2\text{O}_3$ , o mesmo plano dessa fase é observado em outra direção, fora da região marcada. Desta forma é possível afirmar que a região circundada por pontilhados pretos forma um cristalito que constitui a partícula.



**Figura 48:** Imagem METAR da liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ -31h. Linhas pretas destacam regiões da fase  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Linhas paralelas representam as distâncias interplanares e entre parênteses os índices de Miller (hkl) correspondentes.

Na região mais à direita da Figura 48 foi possível identificar o plano (130) da fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$ . Isso demonstra que a partícula além de ser formada por vários cristalitos é também formada por diferentes fases.

A Figura 49 mostra mais nitidamente a existência da componente interfacial, separando um cristalito da fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$ , ver plano (430) na parte inferior esquerda da imagem, de outra região que apresenta o mesmo plano, porém orientado diferente. Além disso, existe a contribuição de outro plano (111) da mesma fase. A espessura da componente interfacial foi estimada em  $\sim 2$  nm (as linhas pontilhadas são meras indicações aproximadas dos limites entre região cristalina e a componente interfacial). A observação da existência de cristalitos e da componente interfacial afere à liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  o caráter de material nanocristalino e/ou nanomaterial.

A Figura 50 mostra uma região cristalina, onde foi possível identificar os planos (410) e (022) observados na transformada de Fourier (TF) da imagem. O plano (410) é o mais nítido, outros planos, da fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$ , também são observados na TF, porém suas contribuições

são pequenas e estão camufladas na imagem. Assim foi marcado na imagem apenas o plano de maior evidência.

A identificação da fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$  na Figura 50 corrobora com as análises de DRX e DSC, uma vez que a existência da fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$  é reafirmada.

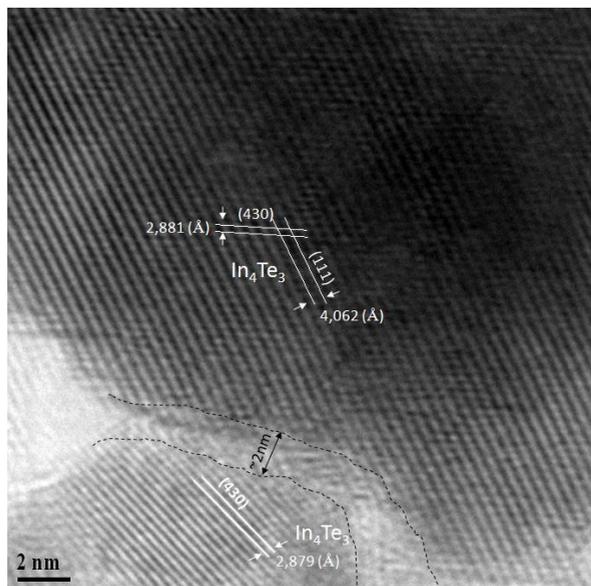


Figura 49: Figura METAR da liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25-31h}$ . Linhas paralelas representam planos da fase  $\text{In}_4\text{Te}_3$ . Entre linhas pretas pontilhadas região de componente interfacial.

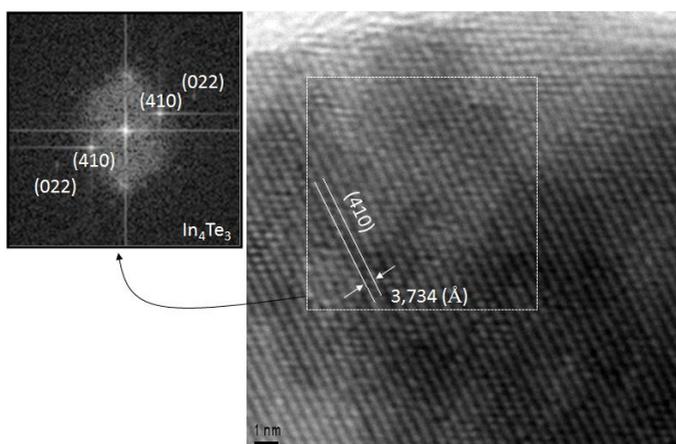


Figura 50: Imagem de METAR da liga  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$  (lado direito), figura da transformada de Fourier da correspondente a imagem na região demarcada pelo quadro pontilhado em cor branca.

## 3.2 Sistema Zn-S

### 3.2.1 Síntese

Uma mistura equiatômica dos pós precursores de Zn (Alfa Aesar – 99.9% puro, com tamanho de partículas < 149  $\mu\text{m}$ ) e S (Alfa Aesar – 99.999% puro, com tamanho de partículas < 44  $\mu\text{m}$ ) foi submetida à Mecano-Síntese. Dados relativos à metodologia da síntese, bem como os dados usados para o cálculo das massas de reagentes estão descritos no Apêndice 1.

Uma vez que a principal variável do processo de MS a ser estudada foi o tempo de moagem foram realizadas quatro interrupções na síntese (0.5 h, 3 h, 5 h, e 10 h) a fim de acompanhar possíveis nucleações de fases e/ou evoluções estruturais através de análises de DRX. O pó de Zn possuía cor acinzentada e o de S cor amarela esverdeada. Com a evolução do processo de síntese a coloração da mistura mudou, ficando cinza claro após 10 h de síntese.

Em 0,5 h de moagem as esferas ficaram bem sujas (bastante pó aderido a elas), para tempos maiores isso não foi mais observado, sendo que para 10 h de moagem as esferas não apresentavam pó aderido em suas superfícies, porém foi observada uma fina camada de material aderido às paredes do pote.

A síntese foi interrompida em definitivo após 10 h de moagem, pois não apresentava variações significativas entre os padrões de DRX. Uma pequena parte do pó após 3 h de moagem bem como todo o produto final foram recolhidos e armazenados para análises (MEV/EDX, TEM, Raman, XAS, etc). Na sequência serão apresentados resultados das análises realizadas para este trabalho.

### 3.2.2 Liga $\text{Zn}_{50}\text{S}_{50}$

#### 3.2.2.1 Análise MEV e EDX

A Figura 51 mostra imagens de MEV (**A** e **B**) da amostra de  $\text{Zn}_{50}\text{S}_{50}$  após 3 h de moagem, juntamente com o espectro de EDX (**C**) obtido nas condições de ampliação e magnificação da imagem (**B**). Das imagens (**A** e **B**) é possível observar aglomerados de partículas com tamanhos superiores a 20  $\mu\text{m}$ , porém nota-se que são formados basicamente por partículas muito pequenas (submicrométricas), de tamanhos não uniformes. A formação destes aglomerados está relacionada ao processo de MS.

O espectro EDX obtido apresentou apenas as emissões de raios X característicos dos elementos C, O, Zn e S (Ver quantificação na Tabela 12)

A Figura 52 apresenta duas imagens de MEV (A e B) da amostra  $Zn_{50}S_{50}$  moída por 10 h, obtidas em diferentes ampliações. Em C apresenta-se o espectro EDX obtido na região (B).

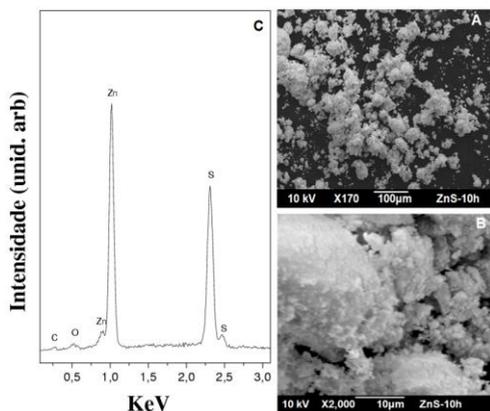


Figura 52: (A e B) Imagens de MEV da amostra  $Zn_{50}S_{50}-10h$ . (C) espectro EDX obtido na região da imagem (B).

desejada inicialmente (ver Tabela 12).

A Tabela 12 mostra a diminuição no percentual de Zn com aumento do tempo de moagem, que pode estar relacionada com

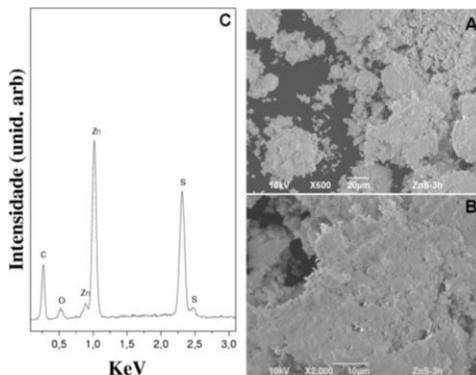


Figura 51: (A e B) Imagens de MEV da amostra  $Zn_{50}S_{50}-3h$ . Aglomerados de partículas submicrométricas formadas durante a MS. (C) espectro EDX obtido na região da imagem (B).

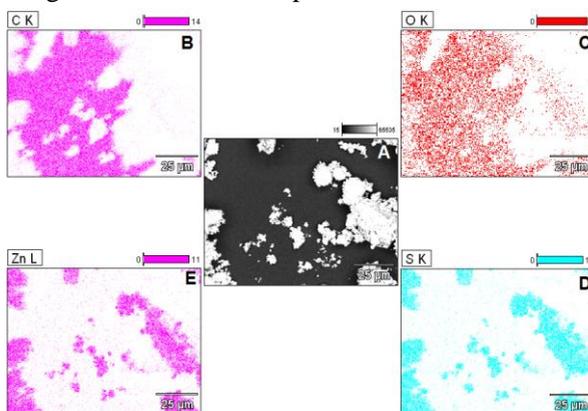
As imagens revelam a formação de aglomerados de partículas com menor dispersão de tamanhos (submicrométricos). Das duas análises químicas, foram realizadas três quantificações, sendo duas ( $Q_1$  e  $Q_2$ ) para a amostra moída por 3 h e outra do produto final (10 h). Os percentuais obtidos para os elementos precursores (Zn e S) apresentaram um desvio na composição

Tabela 12: Resultados das análises químicas (EDX) para a liga  $Zn_{50}S_{50}$  moída por 3 h (51-B) e 10h (52-B).

Região	Zn(%)	S(%)	O(%)	
51-B	$Q_1$	39,3 (+/- 0,4)	60,7 (+/- 0,8)	-
	$Q_2$	37,2 (+/- 0,4)	57,1 (+/- 0,8)	5,5 (+/- 0,8)
52-B	40,7 (+/- 0,3)	59,2 (+/- 0,7)	-	

fixação de parte dos reagentes nas laterais do pote usado na síntese.

A Figura 53 apresenta o mapa químico obtido para a liga  $Zn_{50}S_{50}$ -10h. Observa-se que as contribuições para o elemento O estão basicamente localizadas nas regiões da fita carbono. Por outro lado, os elementos



**Figura 53:** Imagem MEV (A) da amostra  $Zn_{50}S_{50}$ -10h e os respectivos mapas químicos (B, C, D e E).

precursores (Zn e S) estão localizados nas regiões da amostra. Estes fatos corroboram com as análises de DRX, onde fases óxido não são observadas.

### 3.2.2.2 Análise DRX

A Figura 54 mostra os padrões de DRX para a mistura de  $Zn_{50}S_{50}$  antes da moagem (0 h) e após 0,5 h, 3 h, 5 h e 10 h de moagem, bem como os difratogramas teóricos dos precursores (Zn e S) e das fases de ZnS obtidas (ZnS-BZ e ZnS-WZ) após a síntese.

Em 0 h e 0,5 h de moagem os padrões de DRX apresentam apenas os picos das fases dos elementos precursores, Zn hexagonal (ICSD nº 64990) e S ortorrômbico (ICSD nº 27840). Ainda é possível notar que o padrão de DRX para 0,5 h de moagem possui intensidades menores e leve alargamento dos picos quando comparado ao padrão de DRX em 0 h de moagem. Este fato pode ser atribuído aos efeitos da MS (fraturas e diminuição dos cristalitos).

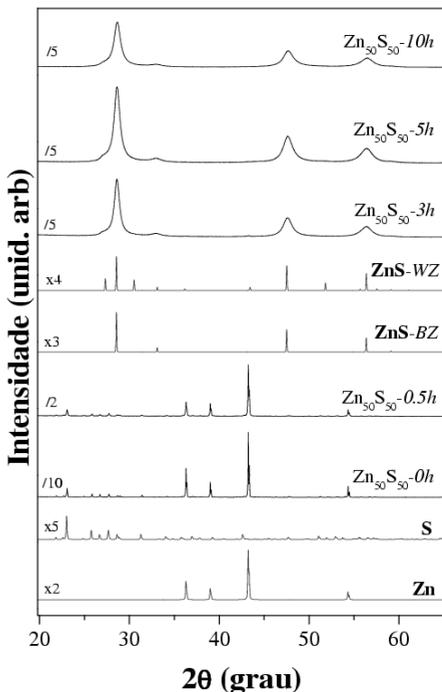
O padrão de DRX após 3 h de moagem revela a formação das fases ZnS cúbica, tipo blenda de zinco (BZ), (ICSD nº 77082) e ZnS hexagonal, tipo wurtzita, (ICSD nº 42798). Nota-se picos alargados, o que sugere má cristalização e/ou tamanhos de cristalitos nanométricos.

Após 5 h e 10 h de moagem os padrões de DRX são muito semelhantes, não indicando a formação de novas fases.

É possível notar um acréscimo na intensidade relativa, na área interna e largura de linha à meia altura (*FWHM*) dos picos de 3 h para 5 h, por outro lado um decréscimo é observado entre 5 h e 10 h de moagem. Esta variação pode ser atribuída à maior formação de fases no primeiro intervalo (3 h a 5 h) e para o segundo intervalo (5 h a 10 h) redução no tamanho médio de cristalitos e aumento de defeitos/deformações estruturais.

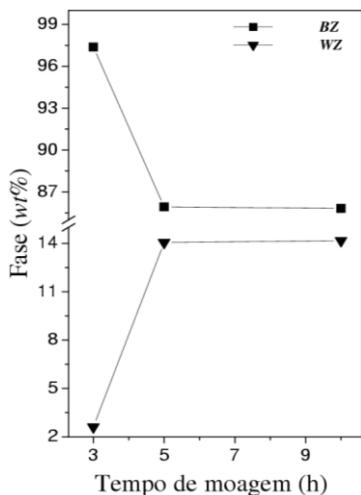
Os picos extremamente alargados dificultam a identificação das fases com exatidão, porém, quando realizados ajustes de Rietveld dos padrões de DRX, utilizando as fases propostas (*ZnS-BZ* e *ZnS-WZ*) foram obtidos aceitáveis acordos entre dados experimentais e simulados teoricamente.

Ajustes de Rietveld para o padrão de DRX em 0 h de moagem revelou menor percentual na fração da fase de S hexagonal (ver Tabela 19 no Apêndice 2), sugerindo uma composição inicial diferente da desejada (% *wt* S < % *wt* Zn) e contrária da observada nas análises EDX. A microdeformação, para a fase de S ortorrômbica, foi calculada e apresentou valores relativamente altos, indicando que o pó precursor possuía microdeformações antes mesmo da síntese, o que reforça a ideia de baixa cristalinidade e/ou fração amorfa do S usado como precursor.

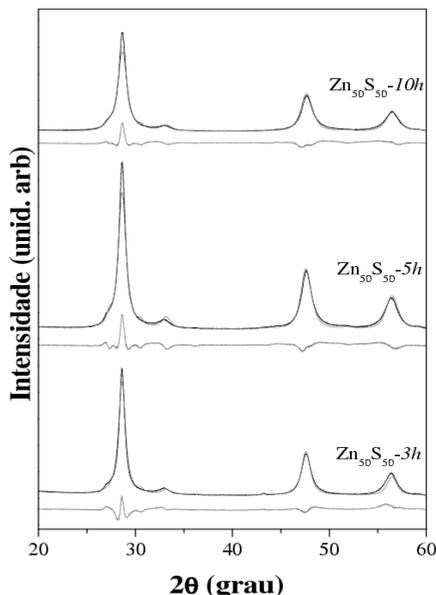


**Figura 54:** Padrões de DRX da amostra Zn<sub>50</sub>S<sub>50</sub> em 0 h, 0,5 h, 3 h, 5 h, e 10 h de moagem. Em cinza padrões de DRX das fases ZnS-BZ, ZnS-WZ, Zn, e S extraídos da Ref. [34].

A Figura 55 mostra os ajustes obtidos para  $Zn_{50}S_{50}$  após 3 h, 5 h e 10 h de moagem usando o modelo isotrópico para tamanho de cristalitas e microdeformação. Os dados obtidos dos ajustes são apresentados nas Figuras 56 e 57. Observou-se que a fase ZnS-BZ cúbica foi majoritária em todos os períodos da MS analisados e que a fase ZnS-WZ hexagonal teve maior aumento em sua fração da fase entre 3 h e 5 h, cerca de 12%, mantendo-se praticamente estável entre 5 h e 10 h de moagem (ver Figura 56).



**Figura 56:** Evolução do percentual das fases, entre 3 h e 10 h de moagem, da liga  $Zn_{50}S_{50}$ . A barra de erros está na ordem de grandeza dos símbolos.

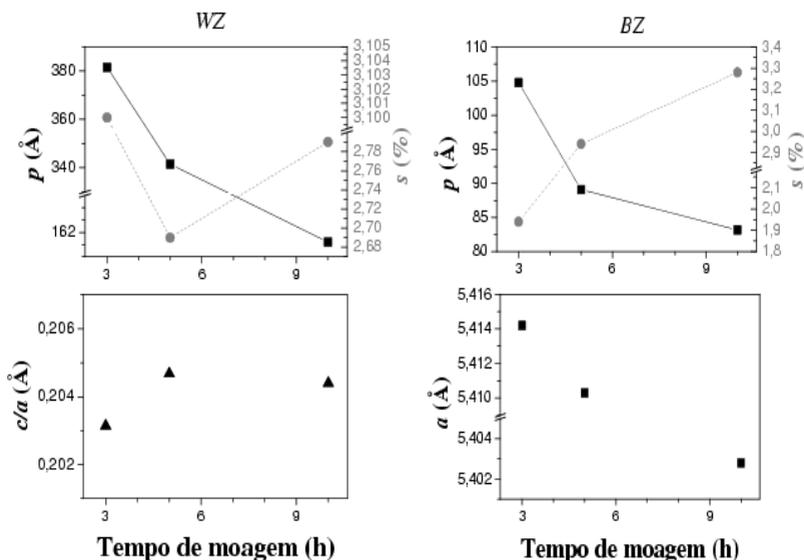


**Figura 55:** Padrões experimentais de DRX (linhas ruidosas em cinza escuro) da amostra  $Zn_{50}S_{50}$ , após 3 h, 5 h e 10 h de moagem. Fases ajustadas (linhas pretas). A linha cinza representa a diferença entre o experimental e o calculado.

A Figura 57 mostra que os tamanhos médios de cristalitas, para ZnS-BZ e ZnS-WZ diminuíram em ~20 % e ~60%, entre 3 h e 10 h, ficando com cerca de 8 nm e 16 nm, respectivamente, ao final da MS. A microdeformação aumentou cerca de 70% para ZnS-BZ, no intervalo de 3 h a 10 h de moagem. Já para a fase ZnS-WZ observa-se um decréscimo de ~13% na microdeformação entre 3 h e 5 h, aumentando em cerca de 4% no intervalo entre 5 h e 10 h.

É importante registrar que os altos valores obtidos de  $\chi^2$  (Tabela 19) e curvas diferença (Figura 55) revelam que o ajuste pode ser melhorado, talvez considerando um

modelo anisotrópico para o tamanho de cristalitos e microdeformação. A tabela completa dos valores obtidos nos ajustes é apresentada no Apêndice 2 (Tabela 19).



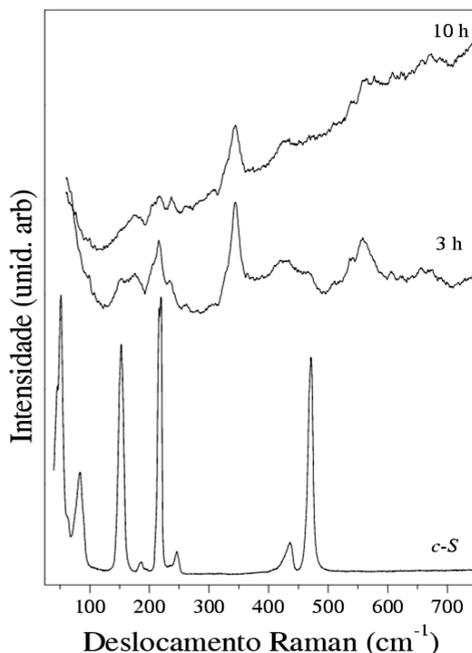
**Figura 57:** Evolução dos parâmetros de rede ( $c/a$  e  $a$ ), tamanho médio de cristalitos ( $p$ ) e microdeformações ( $s$ ) das fases WZ e BZ para a liga  $Zn_{50}S_{50}$  em função do tempo de moagem. A barra de erros está na ordem de grandeza dos símbolos.

### 3.2.2.3 Análise Raman

A Figura 58 mostra os espectros Raman do enxofre usado como reagente  $c$ -S e das amostras de  $Zn_{50}S_{50}$  após 3 h e 10 h de moagem. O espectro do  $c$ -S é totalmente condizente com a literatura (ver Tabela 13).

As medidas Raman da liga  $Zn_{50}S_{50}$  após 3 h de moagem apresentam picos com frequências condizentes com aquelas dos modos  $LO$  (das fases WZ e BZ) e  $TO$  (da fase WZ), os quais parecem ainda estar presentes no espectro de 10 h de moagem, apesar do aumento da linha de base por conta de efeitos de luminescência.

A observação de modos Raman em baixas frequências, entre 100 e 250  $\text{cm}^{-1}$  após 3 h de moagem pode estar relacionada a existência de pouquíssima quantidade de *c-S* não reagido (descartado pelos resultados DRX) ou de estruturas moleculares de S dispersas pela amostra, especialmente na componente interfacial.



**Figura 58:** Espectros Raman do precursor *c-S* e da liga  $\text{Zn}_{50}\text{S}_{50}$  após 3 h e 10 h de moagem.

**Tabela 13:** Frequências dos modos Raman ativos ( $\text{cm}^{-1}$ ) detectados para as amostras *c-S*,  $\text{Zn}_{50}\text{S}_{50}$  (3h e 10h) e dos reportados para as fases ZnS-BZ, ZnS-WZ e S.

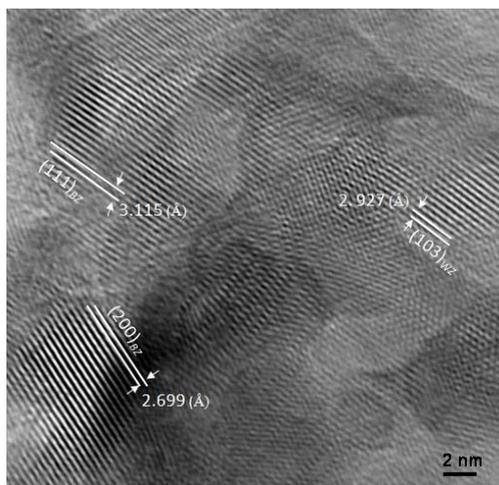
<i>c-S</i>	3h	10h	S [129-131]	ZnS-BZ [132, 133]	ZnS-WZ [134, 135]
-			26; 28 ( $B_{2g}$ , $B_{3g}$ )		
45			42.5; 44 ( $A_g$ )		
51			49; 49.5; 51 ( $A_g$ )		
63			61; 63 ( $B_{2g}$ )		
84			85; 82, 86; 84 ( $E_2$ )		
152	150		152; 147, 151; 157( $E_2$ )		
185	176	175	184; 189, 194; 186( $E_1$ )		
-	213	214	216; 215; 217( $A_1$ )	218 ( $TO-TA$ )	216( $LA$ )
220			219; 221( $E_1$ )		
-	238	241	241( $B_2$ )		
246			243; 247, 251.5; 249( $E_3$ )		

<i>c-S</i>	<i>3h</i>	<i>10h</i>	<b>S</b> [129-131]	<b>ZnS-BZ</b> [132, 133]	<b>ZnS-WZ</b> [134, 135]
	262	265			269( <i>TO</i> )
	-	-		271; 275 ( <i>TO</i> )	
	306	306			282 ( <i>E</i> <sub>2</sub> )
	343	343		348, 350; 352 ( <i>LO</i> )	346.4( <i>LO</i> )
436	424	428	434; 434, 441; 442( <i>E</i> <sub>3</sub> )	422 ( <i>LO</i> + <i>TA</i> )	
471	469		470; 470, 474; 471( <i>A</i> <sub>1</sub> )		
	540	541			
	558	562			
	607	609		607; 612 ( <i>2TO</i> )	615 ( <i>2TO</i> )
	668	667		665; 667 ( <i>2LO</i> )	668 ( <i>2LO</i> )

### 3.2.2.4 Análise MET

A liga Zn<sub>50</sub>S<sub>50</sub>, moída por 10 h, foi submetida a medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) a fim de melhor identificar as fases existentes na amostra. O uso desta técnica veio a complementar a identificação já feita via DRX, que sugeria a coexistência das fases ZnS cúbica (*Blenda de Zinco - BZ*) e ZnS hexagonal (*Wurtzita - WZ*).

A Figura 59 mostra uma imagem de METAR de uma partícula da liga Zn<sub>50</sub>S<sub>50-10h</sub> formada de diversos cristalitos nanométricos. Através de tratamento de imagem via transformada de Fourier, dos planos mais resolvidos na imagem, foi identificada a existência de cristalitos das fases *BZ* e *WZ*, já identificadas nos difratogramas mostrados anteriormente (ver figuras 54 e 55). As



**Figura 59:** Imagem METAR da liga Zn<sub>50</sub>S<sub>50-10h</sub>. Os subscritos (*BZ* e *WZ*) indicam a fase a qual o plano representado pelas linhas paralelas pertence.

distâncias das franjas de interferência detectadas na imagem coincidem com as distâncias interplanares  $d$  obtidas nos ajustes de Rietveld, assim os planos (111) e (200) da fase BZ e (103) da fase WZ foram identificados.

A identificação de todos os planos não foi possível devido à existência de muitas sobreposições de planos, gerando efeitos de interferência (franjas de Moiré).

A Figura 60 mostra uma imagem de um cristalito, da fase WZ onde foram identificados dois planos (006) e (104). É possível observar (linha branca) que o cristalito possui arestas bem definidas, indicando uma forma retangular.

Desta maneira as análises das imagens de METAR corroboram as considerações feitas nas análises de DRX e a existência da fase WZ é reafirmada.

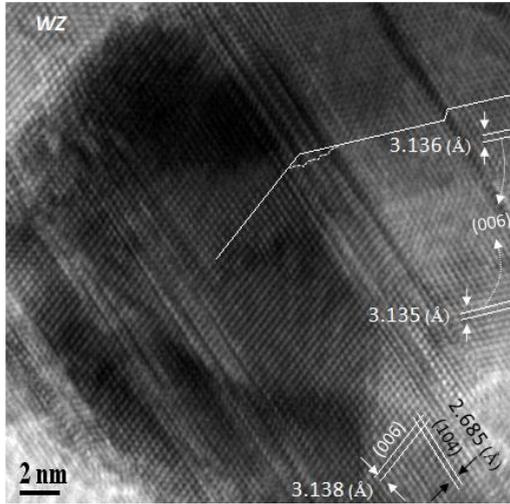


Figura 60: Imagem de METAR da liga Zn<sub>50</sub>S<sub>50</sub>-10h.

## **Capítulo IV**

### **Conclusões**

A pesquisa dessa dissertação de mestrado teve como objetivo a produção de nanomateriais calcogênicos por Mecano-Síntese e o estudo/caracterização de suas propriedades físicas. A aplicação/combinção de diferentes técnicas experimentais complementares teve fundamental importância na efetiva caracterização dos nanomateriais produzidos, proporcionando uma ampla formação teórica/experimental, onde a utilização e interpretação dos resultados obtidos foram priorizadas.

Verificou-se a potencialidade da mecano-síntese na produção de ligas calcogênicas com tempos curtos de moagem (2 h para o sistema In-Te e 3 h para Zn-S), com a reprodutibilidade dos diagramas de fases. Ainda, para a liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ , com apenas 2 h de moagem, foi possível identificar a nucleação da  $\text{InTe(II)}$  cúbica (de alta pressão), indicando que durante o processo de moagem os pós precursores podem estar expostos a pressões não hidrostáticas superiores a 2,8 GPa.

As medidas de MEV acompanhadas de análises EDX comprovaram a estequiometria desejada para as ligas do sistema In-Te, porém para a liga  $\text{Zn}_{50}\text{S}_{50}$  a composição nominal final observada foi de aproximadamente  $\text{Zn}_{40}\text{S}_{60}$ .

O caráter nanométrico foi efetivamente confirmado pelas técnicas de DRX (Método de Rietveld) e METAR. Os tamanhos médios de cristalitos das fases majoritárias, identificadas nas amostras dos produtos finais, abrangeram valores entre 8 e 26 nm. A exposição dos pós ao ar atmosférico contribuiu para contaminação por oxigênio, detectada ainda em alguns dos pós precursores, por outro lado, não houve contaminação dos pós pelas ferramentas de moagem, assegurados pelos baixos tempos de moagem.

A considerável estabilidade estrutural das ligas  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$ , após 12 meses da produção armazenadas em condições ambientes (pressão, temperatura e atmosfera), foram atestadas através de medidas de DRX e ajustes de Rietveld, onde apenas pequenas variações nas frações de fase e microdeformações foram anotadas.

As medidas de DSC foram úteis na comprovação de materiais não reagidos e existência de tensões estruturais e/ou pequenas frações de fases amorfas (baixos  $\Delta H$  em reações exotérmicas). As medidas Raman, para as ligas moídas do sistema In-Te, confirmaram a existência de modos vibracionais de Te e InTe(I) com deslocamento nas frequências Raman, sugerindo fases tensionadas. As medidas Raman, para a liga  $Zn_{50}S_{50}$  após 3 h de moagem, forneceram as frequências dos modos *LO* e *TO* das fases *BZ* e *WZ*, ainda presente após 10 h de moagem apesar do aumento da linha de base por conta de efeitos de fotoluminescência.

As medidas MET em alta resolução propiciaram a observação de nanocristalitos e componente interfacial das amostras estudadas. Os planos cristalinos e as respectivas fases foram identificados, desta forma a presença da fase *WZ*, para a liga  $Zn_{50}S_{50}$ , foi efetivamente comprovada.

#### 4.1 Sugestões de estudos futuros

Do aprendizado adquirido durante essa pesquisa de mestrado sugere-se:

- Sintetizar outras misturas dos sistemas estudados nessa dissertação com estequiometrias diferentes, sendo o mais próximo das fases desejadas caso seja objetivado a reprodutibilidade do diagrama de fases.
- Submeter as amostras a tratamentos térmicos/sinterização para eliminação de defeitos, cristalização de fases amorfas, e estudar possíveis evoluções estruturais.
- Aplicar variações de temperatura e/ou corrente elétrica a fim de estudar o envelhecimento devido a condições de uso.
- Acompanhar o envelhecimento das amostras com o tempo após a produção, quando acondicionadas a condições ambientes.
- Realizar novas medidas sistemáticas de DRX com variação de temperaturas intermediárias para a liga  $In_{50}Te_{50}$  objetivando estudar a migração da fase InTe(II) para a fase InTe(I) e/ou outras nucleações de fases.
- Fazer medidas de DSC para a liga  $Zn_{50}S_{50}$  para verificar possíveis reações estruturais em função da temperatura.
- Estudar as ligas produzidas por mecano-síntese em condições extremas de pressão através das técnicas Raman e XAS (*X-ray absorption spectroscopy*) e, eventualmente DRX para verificar transições de fase.

### **Referências Bibliográficas**

- [1] S. Wojciechowski, J. Mater. Proc. Tech. **106** (2000) 230.
- [2] Institute for Scientific Information (ISI) *Web of Knowledge*<sup>®</sup>. Banco de dados científicos disponível na Internet via WWW. URL: <http://apps.isiknowledge.com>. Acessado em 23 de novembro de 2009. Palavras chave usadas: *Nanomaterials* e *Mechanical Alloying*.
- [3] J. F. Hiltner, J. R. Sites, AIP Conf. Series. **462** (1998)170.
- [4] J. R. Sites, A. D. Compaan, R. W. Birkmire, C. S. Ferekides, A. F. Fahrenbruch, Electrochemical Society Proc. **99** (1999) 241.
- [5] I. L. Eisgruber, J. E. Granata, J. R. Sites, J. Kessler. Solar Energy Materials and Solar Cells. **53** (1998) 367.
- [6] A. M. Fernandez, P. J. Sebastian, A. M. Hermann, R. N. Bhattacharya, R. N. Noufi, M. A. Contreras, World Renewable Energy Congress (WREC), Denver, (1996) p.396.
- [7] D. Albin, D. Levi, S. Asher, S. Asher, A. Balcioglu, R. Dhere, J.F. Hiltner, Proc. IEEE Photovoltaic Specialists Conf. **28** (2000) 583.
- [8] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi, Progress in Photovoltaics: Research and Applications. **16** (2008) 235.
- [9] S. Fujimori, S. Yagi, H. Yamazaki, N. Funakoshi. J. App. Phys. **64** (1988) 1000.
- [10] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, M. Takao, Jap. J. of App. Phys. **26** (1987) 61.
- [11] A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga, Nature Materials. **3** (2004) 703.
- [12] Y. Meada, H. Andoh, I. Ikuta, M. Nagai, Y. Katoh, H. Minemura, N. Tsuboi, Y. Satoh, App. Phys. Letters. **54** (1989) 893.
- [13] Y. Sugiyama, R. Chiba, S. Fujimori, N. Funakoshi. J. Non-Crystalline Solids. **122** (1990) 83.
- [14] R. A. H. El-Mallawany, **Tellurite Glasses Handbook: physical properties and data**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.

- [15] V. Pilla, E. F. Chillce, A. A. R. Neves, E. Munin, T. Catunda, C. L. Cesar, L. C. Barbosa. *J. Mater Sci.* **42** (2007) 2304.
- [16] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T.A. Grandi, K. D. Machado, P. S. Pizani. *Solid State Commun.*, **123** (2002) 179.
- [17] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P. S. Pizani, R. Hinrichs, *Solid State Commun.* **128** (2003) 229.
- [18] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P. S. Pizani, *Phys. B.* **324** (2002) 409.
- [19] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, K. D. Machado, P. S. Pizani, *Vib. Spectrosc.* **116** (2004) 37.
- [20] S. M. Souza a, C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, P.S. Pizani, *Solid State Commun.* **139** (2006) 70.
- [21] K. D. Machado, J. C. de Lima, C. E. M. Campos, T. A. Grandi, P. S. Pizani, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 329.
- [22] C. E. M. Campos, K. Ersching, J. C. de Lima, T. A. Grandi, H. Höhn, P. S. Pizani, *J. Alloys Compd.* **466** (2008) 80.
- [23] C. E. M. Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, H. Höhn, *J Non-Cryst Solids.* **354** (2008) 3503.
- [24] T. Tsuzuki, J. Ding, P. G. McCormick, *Phys. B.* **239** (1997) 378.
- [25] M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **19** (1986) 471.
- [26] C. S. Wolfgang, M. Fujita, M. Yamaguchi, T. Asano *and* S. Noda, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 231101.
- [27] G. Ramon, U. Mizarahi, N. Akopian, S. Braitbart, D. Gershoni, T.L. Reinecke, B. D. Gerardot *and* P. M. Petroff, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 205330.
- [28] S. C. Tjong, H. Chen, *Mat. Sci. Eng. R.* **45** (2004) 1.
- [29] H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **33** (1989) 223.
- [30] J. C. de Lima, V. H. F. dos Santos, T.A. Grandi, P.C.T. D’Ajello, A. Dmitriev, *Phys. Rev. B.* **62** (2000) 8871.
- [31] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001) 1-184.

- [32] TAPP, version 2.2: E.S. Microwave Inc., 1990. Wade Court, Hamilton OH.
- [33] JCPDS - *Powder Diffraction File Search Manual* (International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A., 1981).
- [34] ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database* (Gmchin-Institute für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, Karlsruhe, 2007).
- [35] M. A. Nizametdinava, Phys. Stat. Sol. (b) **97** (1980) K9.
- [36] C. B. Sclar, L. C. Carrison, C. M. Schwartz, Science **143** (1964) 352.
- [37] A. J. Darnell, A. J. Yench, W. F. Libby, Science **141** (1963) 713.
- [38] P. C. Mathur, A. Kumar, P. Kumar, Thin Solid Films **88** (1982) 263.
- [39] M. Emziane, J. C. BerneÁdea, J. Ouerfellia, H. Essaidib, A. Barreau, Mater. Chem. Phys. **61** (1999) 229.
- [40] S. De Purkayastha, J. K. Mukherjee, D. N. Bose, Thin Solid Films **74** (1980) 219.
- [41] M. D. Banus, R. E. Hanneman, M. Strongin, K. Goen, Science **142** (1963) 662.
- [42] T. K. Chattopadhyay, R. P. Santandrea. H. G. von Schnering, Physica B and C **139** (1986) 353.
- [43] T. S. Gertovich, I. M. Rarenko, K. D. Tovstyuk, Inor. Mater. **10** (1974) 792.
- [44] S. Sen and D. N. Bose, Solid State Commun. **50** (1984) 39.
- [45] R. R. Desai, D. Lakshminarayana, P. B. Patel, C. J. Panchal, J. Mater. Sci. **41** (2006) 2019.
- [46] *ScienceDirect*<sup>®</sup> – Scientific database. Banco de dados científicos disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.sciencedirect.com>. Último acesso em 23 de novembro de 2009. Palavras chave usadas: ***Mechanical Alloying*** e ***Indium Telluride*** e/ou ***InTe***.
- [47] *Scopus*<sup>®</sup> – Researches. Banco de dados científicos disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.scopus.com/home.url>. Último

acesso em 23 de novembro de 2009. Palavras chave usadas: ***Mechanical Alloying e Indiun Telluride*** e/ou ***InTe***.

- [48] J. Serrano, A. Cantarero, M. Cardona, N. Garro, R. Lauck, R. E. Tallman, T. M. Ritter, and B. A. Weinstein, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 14301.
- [49] S. Ves, U. Schwarz, N. E. Christensen, K. Syassen, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9113.
- [50] A. Qteish, M. Abu-Jafar, and A. Nazzal, *J. Phys.: Condens. Matter* **10** (1998) 5069.
- [51] M. Catti, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 224115.
- [52] S. Desgreniers, L. Beaulieu and I. Lepage, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 8726.
- [53] R. J. Nelmes and M. I. McMahon, *Semicond. Semimetals* **54** (1998) 145.
- [54] D. Kirin, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 172103.
- [55] T. K. Tran, W. Park, W. Tong, M. M. Kyi, B. K. Wangner, C. J. Summers, *J. Appl. Phys.* **81** (1997) 2803.
- [56] H. C. Ong, R.P. Hchang, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 3612.
- [57] L. V. Zavyalova, A.K. Savin, G.S. Svechnikov, *Displays* **18** (1997) 73.
- [58] X. J. Liu, X. Cai, J. F. Mao, C. Y. Jin, *Appl. Surf. Sci.* **183** (2001) 103.
- [59] H. Fujiwara, H. Hosokawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, *Langmuir* **14** (1998) 5154.
- [60] N. N. Greenwood, A. Earnshaw. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. Oxford: Pergamon, (1988).
- [61] Q. Zhai, J. Li, J. S. Lewis, K. A. Waldrip, K. Jones, P. H. Holloway, M. Davidson, N. Evans, *Thin Solid Films* **414** (2002) 105.
- [62] A. N. Yazici, M. Öztaş, V. E. Kafadar, M. Bedir, Hüseyin Toktamış, *J. Lumin.* **124** (2007) 58.
- [63] J. Sun, E. Hao, Y. Sun, X. Zhang, B. Yang, S. Zou, J. Shen, S. Wang, *Thin Solid Films* **528** (1998) 327.

- [64] R. N. Bhargava, J. Lumin. **70** (1996) 85.
- [65] A. A. Bol, A. Meijerink, J. Lumin. **472** (2002) 87.
- [66] N. Fathy, M. Ichimura, Solar Energy Materials & Solar Cells **87** (2005) 747.
- [67] T. Nakada, M. Mizutani, Y. Hagiwara, A. Kunioka, Solar Energy Materials & Solar Cells **67** (2001) 255.
- [68] F. G. Smith, Amer. Miner. **40** (1955) 658.
- [69] O. C. Kopp and P. F. Kerr, Amer. Miner. **43** (1958) 732.
- [70] J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, M. J. K. Thomas. **Vogel's Quantitative Chemical Analysis**. 6. ed. New York: Prentice Hall, 2000.
- [71] X. M. Meng, J. Liu, Y. Jiang, W. W. Chen, C. S. Lee, I. Bello and S. T. Lee, Chem. Phys. Lett. **382** (2003) 434.
- [72] Y. Jiang, X. Meng, J. Liu, Z. Xie, C. S. Lee and S. T. Lee, Adv. Mater. **15** (2003) 323.
- [73] Q. Li and C. Wang, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 359.
- [74] Y. Jiang, X. M. Meng, W. C. Yiu, J. Liu, J. X. Ding, C. S. Lee and S. T. Lee, J. Phys. Chem. B **108** (2004) 2784.
- [75] A. M. Morales and C. M. Lieber, Science **279** (1998) 208.
- [76] C. X. Wang, P. Liu, H. Cui and G.W. Yang, Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 201913.
- [77] Y. J. Xiong, Y. Xie, Z. Q. Li, X. X. Li and S.M. Gao, Chem. Eur. J. **10** (2004) 654.
- [78] Y. D. Li, H.W. Liao, Y. Ding, Y. T. Qian, L. Yang and G. E. Zhou, Chem. Mater. **10** (1998) 2301.
- [79] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng and Y. D. Li, Nature **437** (2005) 121.
- [80] W. T. Yao, S. H. Yu, L. Pan, J. Li, Q. S. Wu, L. Zhang and H. Jiang, Small **1** (2005) 320.
- [81] P. Baláž, T. Havlík, J. Briančin, R. Kammel, Scripta Metall. Mater. **32** (1995) 1357.
- [82] T. Tsuzuki, J. Ding, P. G. McCormick, Physica B **239** (1997) 378.

- [83] B. A. Cook *and* J. L. Harringa, J. Appl. Phys. **83** (1998) 5858.
- [84] Y. Lin, D. Jiang, F. Lin, W. Shi, X. Ma, J. Alloys Comp. **436** (2007) 30.
- [85] B. Gilbert, F. Huang, Z. Lin, C. Goodell, H. Zhang *and* J. Banfield, Nano Lett. **6** (2006) 605.
- [86] B. Liu *and* H. C. Zeng, J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 18262.
- [87] X. Fangy *and* L. Zhang, J. Mater. Sci. Technol. **22** (2006) 721.
- [88] D. R. Maurice, T. H. Courtney, Metall. Mater. Trans. A, **25A** (1994) 147.
- [89] R. B. Schwarz, Mater. Sci. Forum. **269** (1998) 272.
- [90] J. R. Harris. **Mathematical Modeling of Mechanical Alloying**, Tese de doutorado em Filosofia, 2002.
- [91] J. S. Benjamin. T. E. Volin, Metall. Trans. A, **5** (1974) 1929.
- [92] S. L. Hoyt, AIME Trans. **89** (1930) 9.
- [93] B. S. Murty, *and* S. Ranganathan, Int. Mat. Rev. **43** (1998) 3.
- [94] E. Ivanov, C. Suryanarayana, J. of Mater. Synthesis and Processing, **8** (2000) 235.
- [95] J. S. Benjamin, Mater. Sci. Forum, **1** (1992) 88.
- [96] J. C. de Lima, V. H. F. dos Santos, T. A. Grandi, NanoStructured Materials **11** (1999) 51.
- [97] S. J. Edwards, Phys. Educ. **5** (1970) 82.
- [98] B. D. Cullity. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC. 1978.
- [99] D. L. Bish, R. C. Reynolds. **Modern Powder Diffraction: Mineralogical Society of America**, Washington: D.C., 1989, Cap.4, p.73-97.
- [100] H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **2** (1969) 65.
- [101] A. C. Larson *and* R. B. Von Dreele, GSAS-General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM (1994).

- [102] B. H. Toby, EXPGUI: A graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. **34** (2001) 210.
- [103] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H. J. Flammersheim. **Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners.** Berlin, Springer Verlag, 1996.
- [104] U. Shmueli. **Theories and Techniques of Crystal Structure Determination – IUCr: Texts on Crystallography**, New York, Oxford University Press, v. 9, 2007.
- [105] A. M. Maliska, **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise.** Apostila, Santa Catarina, [200-?].
- [106] INVITATION TO THE SEM WORLD. **JEOL – Japan Electron Optics Laboratory Ltd.** Tutorial. Disponível em: [http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core\\_ViewDetails/Default.aspx?EntryId=257](http://www.jeolusa.com/SERVICESUPPORT/ApplicationsResources/ElectronOptics/DocumentsDownloads/tabid/320/DMXModule/692/Command/Core_ViewDetails/Default.aspx?EntryId=257). Acesso em: 25 fev. 2010.
- [107] G. F. Bastin, H. J. M. Heijligers and F. J. J. van Loo. *Scanning* **8** (1986) 45.
- [108] G. F. Bastin and H. J. M. Heijligers. *Scanning* **13** (1991) 325.
- [109] J. Goldstein, D. E. Newbury. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A text for biologist, Materials Scientist and Geologists.** 2. ed. New York, Plenum Press, 1992.
- [110] W. A. Mannheimer. **Microscopia dos Materiais – Uma Introdução.** Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2002.
- [111] L. Reimer. **Transmission Electron Microscopy.** 4. ed., Berlin, Springer Verlag, 1997.
- [112] JEM-2100 ELECTRON MICROSCOPE. **JEOL Ltd.** Manual, Japão, abr. 2006.
- [113] C. Meyer, D. Hauge and GATAN software team. DigitalMicrograph™ 3.6.1: Gatan Inc. Pleasanton, USA, 1999.
- [114] D. B. Williams and C. B. Carter. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science.** 2 ed. New York: Springer, 2009.
- [115] P. E. J. Flewitt & R. K. Wild. **Microstructural Characterization of Metals and Alloys.** London, The Institute of Metals, 1986.

- [116] A. D. Romig, Jr. **Analytical Transmission Electron Microscopy** - Metals Handbook. Materials Characterization, 9. ed. Ohio, ASM, v. 10, 1986.
- [117] D. Bermejo; **Introduccion a la Espectroscopia Raman**; OEA, Washington, 1988.
- [118] O. Sala et al. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2 ed. São Paulo: UNESP. 1996.
- [119] H. Ibach *and* H. Lüth; **Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science**; 3.ed. Berlin: Springer, 2003.
- [120] B. K. Rai, H. D. Bist, R. S. Katiyar, K. T. Chen, A. Burger, J. Appl. Phys. **80** (1996) 477.
- [121] J. B. Renucci, Tese de Phd, Université Paul Sabatie, Toulouse, France, 1974.
- [122] A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. C. Champarnaud, P. Thomas, B. Frit, J. Phys. Chem. Solids. **61** (2000) 501.
- [123] M. A. Nizametdinava, Phys. Stat. Sol. (b). **97** (1980) K9.
- [124] E. Finkman, J. Tauc, R. Kershaw, A. Wold, Phys. Rev. B **11** (1975) 3785.
- [125] F. Q. Guo, K. Lu, Physical Rev. B. **57** (1998) 10414.
- [126] Y. Izumi, H. Takezawa, N. Kikuta, S. Uemura, *and* A. Tsutsumi, Macromolecules **31** (1998) 430.
- [127] F. Cerdeira, C. J. Buchenauer, Fred H. Pollak *and* M. Cardona, Phys. Rev. B **5** (1972) 580.
- [128] M. Rojas-López, J. Nieto-Navarro, E. Rosendo, H. Navarro-Contrerasu, M.A. Vidal, Thin Solid Films, **379** (2000) 1.
- [129] D. W. Scott, J. P. McCullough *and* F. H. Kruse, J. Mol. Spectry. **13** (1964) 313.
- [130] A. T. Ward, J. Phys. Chem. **72** (1968) 744.
- [131] A. Anderson *and* Y. T. Loh, Canadian Journal of Chemistry **47** (1969) 879.
- [132] J. Serrano, A. Cantarero, M. Cardona, N. Garro, R. Lauck, R. E. Tallman, T. M. Ritter, *and* B. A. Weinstein, Phys. Rev. B **69** (2004) 014301.

[133] W. G Nilsen, Phys. Rev. **182** (1969) 838.

[134] Q. Xiong, J. Wang, O. Reese, L. C. Lew Yan Voon, *and* P. C. Eklund, Nano Letters **4** (2004) 1991.

[135] J. Schneider *and* R. D. Kirby, Phys. Rev. B **6** (1972) 1290.

[136] ERSCHING, Kleber. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA Programa de Pós-Graduação em Física . **Produção de nanomateriais semicondutores e caracterização de suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas:** [dissertação]. Florianópolis, SC, 2009. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-graduação em Física.

[137] Disponível em <http://labcacc.iq.unesp.br/index2/index2.htm>

## Apêndices

### Apêndice 1 – Dados Gerais da Síntese

- *Cálculo da BPR*

A *BPR*, do inglês *Ball to Powder Ratio*, nada mais é do que a razão entre a massa das esferas e a massa dos pós reagentes submetidos a MS. A *BPR* pode ser equacionada da seguinte forma:

$$BPR = \frac{M_{esf}}{M_{pó}}$$

Onde,  $M_{esf}$  é a massa das esferas, e  $M_{pó}$  é a soma ponderada das massas dos pós precursores. Para a síntese de ligas binárias o valor de  $M_{pó}$  não se dá diretamente, pois objetiva-se atingir uma determinada estequiometria atômica, ou seja, uma quantidade relativa de átomos e não simplesmente de massa. Desta forma cada elemento contribuirá diferentemente para a composição da massa total  $M_{pó}$ , respeitando a massa atômica de cada elemento e a estequiometria desejada. Abaixo serão apresentados os cálculos das massas necessárias para preparação das ligas que foram estudadas nessa pesquisa de mestrado.

- *Informações gerais dos elementos utilizados* [60]

**Enxofre (S):** Conhecido desde a antiguidade, sendo citado até em passagens bíblicas, era usado pelos egípcios. Seu nome deriva do latim *sulphurium*. Ocorre naturalmente livre ou em compostos ( $FeS_2$ ,  $PbS$ ,  $ZnS$ , etc.) em regiões vulcânicas. Entre as diversas aplicações do S destacam-se a fabricação de pólvora, fungicidas, vulcanização da borracha, produção de fármacos (sulfatos e antibióticos), na indústria de papel, na constituição de sabão em pó e fertilizantes.

**Zinco (Z):** Utilizado desde a antiguidade em ligas metálicas, como moedas na China (dinastia *Ming* 1368-1644). No entanto, apenas em 1746, Andreas S. Marggraf obtêm o elemento. Seu nome deriva do alemão *Zinke* (espiga ou dente), devido à aparência que se apresenta naturalmente. Na natureza, o zinco ocorre apenas em compostos como

ZnS, ZnCO<sub>3</sub>. As aplicações do Z vão desde ligas metálicas (latão), sendo utilizado para a fabricação de telhas e calhas na construção civil, até a aplicação na produção de pilhas secas e pigmento para tinta na cor branca.

**Índio (In):** Em 1863, na Alemanha, Ferdinand Reich e Teodor Richter isolaram o elemento como sendo uma impureza da blenda (ZnS). Seu nome é referente à cor da linha de seu espectro (azul índigo). O In ocorre principalmente na forma dos compostos indita (FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) e requisita (CuInS<sub>2</sub>). Possuem aplicações em ligas metálicas, fabricação de semicondutores, em transistores e termistores e em reatores nucleares (capturador de nêutrons).

**Telúrio (Te):** descoberto em 1872 por F. J. Müller Von Reichenstein em uma mina de ouro no distrito da Tranzylvânia - Áustria. Em 1789, Klaproth isola o elemento e o nomeia de telúrio, do latim *tellus*, que significa terra. O Telúrio ocorre raramente associado ao ouro e à platina, sua forma mais comum é a telurita TeO<sub>2</sub>. As principais utilizações do Te é como catalisador, semicondutor, para tingir vidros e cerâmicas.

- **Sistema In-Te**

**Dados gerais das esferas:** Foram utilizadas 8 esferas de aço inox de 2 diâmetros distintos, sendo 3 com 11 mm e 5 com 10 mm. Para as ligas do sistema In-Te foram utilizadas sempre as mesmas esferas, e notou-se que não houve agregação considerável de material nas esferas e nem nas bordas do pote, permitindo utilizar sempre o mesmo valor inicial da massa das esferas, sendo:  $M_{esf} = 39,8323 \text{ g}$

**Massa do pó:** Com os valores da BPR desejada ( $BPR = 8$ ) e da massa medida para as esferas, usando a equação acima e isolando a massa do pó, podemos obter o valor da massa do pó de deverá ser inserido no pote para a síntese. Assim:

	65,39	Massa Atômica
Número Atômico 30	<b>Zn</b>	Símbolo Químico
	Zinco	Nome do Elemento

	3A	4A	5A	6A
				32,006
2B				16 <b>S</b> Enxofre
30 65,39	<b>Zn</b> Zinco			
	114,818			127,6
	49 <b>In</b> Índio			52 <b>Te</b> Telúrio

Figura 61: Informações químicas tabeladas dos elementos utilizados (Zn, In, S e Te) [60].

$$M_{pó} = \frac{M_{esf}}{BPR} = \frac{39,8323}{8} = 4,9790375 \text{ g}$$

Como a balança utilizada fornece até a 4ª casa após a vírgula, arredonda-se o valor da massa do pó para:

$$M_{pó} = 4,9790 \text{ g}$$

Como a massa atômica de um elemento é a quantidade de massa em gramas de 1 *mol* daquele elemento, sendo assim pode-se relacionar a massa do pó com o número relativo de átomos necessários para atingir a estequiometria desejada. Iniciamos com **In<sub>75</sub>Te<sub>25</sub>**.

$$\text{In}_{75}\text{Te}_{25} = 1 \text{ mol}$$

$$114,818 \left( \frac{75}{100} \right) + 127,6 \left( \frac{25}{100} \right) = 1 \text{ mol}$$

$$114,818(0,75) + 127,6(0,25) = 1 \text{ mol}$$

$$118,0135 \text{ g} = 1 \text{ mol}$$

Fazendo agora uma regra de 3 obtém-se o percentual em *mols* da liga **In<sub>75</sub>Te<sub>25</sub>** correspondente a **M<sub>pó</sub>** obtida em função da BPR escolhida.

$$118,0135 \text{ g} \rightarrow 1 \text{ mol}$$

$$4,9790 \text{ g} \rightarrow x \text{ mol}$$

$$x = \frac{4,9790}{118,0135} = 0,04219 \text{ mols}$$

Agora é possível retornar a seguinte relação:

$$[(114,818)(0,04219 \times 0,75)] + [(127,6)(0,04219 \times 0,25)] = 4,9790 \text{ g}$$

Onde o 1º e o 2º termo da soma fornece a massa de In (**M<sub>In</sub>**) e Te (**M<sub>Te</sub>**), respectivamente, que devem ser misturadas para síntese da liga **In<sub>75</sub>Te<sub>25</sub>**, logo:

$$\mathbf{M_{In} = 3,6331 \text{ g}} \quad \text{e} \quad \mathbf{M_{Te} = 1,3459 \text{ g}}$$

A Tabela 13 mostra os valores das massas necessárias para obter as ligas **In<sub>50</sub>Te<sub>50</sub>**, **In<sub>25</sub>Te<sub>75</sub>** e **Zn<sub>50</sub>S<sub>50</sub>** seguindo a mesma metodologia apresentada acima.

**Tabela 14:** Dados utilizados no cálculo das massas para as estequiometrias desejadas.

Ligas $A_xB_{1-x}$	$M_{\text{esf}}$ (g)	BPR	$M_{\text{pó}}$ (g) ~ 1mol	$M_{\text{pó}}$ (g)	$M_A$ (g)	$M_B$ (g)
$\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$	39,8323	8:1	121,2090	4,9790	2,3582	2,6208
$N\_In_{50}Te_{50}^*$	41,8640	8:1	//	5,2367	2,4800	2,7567
$\text{In}_{25}\text{Te}_{75}$	//	8:1	124,4045	//	1,1488	3,8302
$\text{In}_{75}\text{Te}_{25}$	//	8:1	118,0135	//	3,6331	1,3459
$\text{Zn}_{50}\text{S}_{50}^{**}$	30,6234	5:1	48,6980	6,1247	4,1120	2,0127

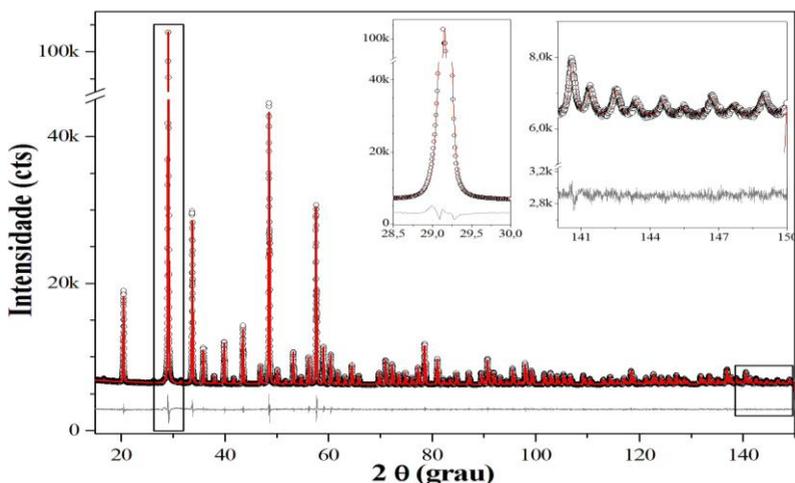
\***Liga  $N\_In_{50}Te_{50}$ :** Utilizou-se conjunto de 8 esferas de aço inox de 3 diâmetros distintos, sendo 3 com 12 mm, 3 com 11,11 mm e 2 com 8 mm ( $M_{\text{esf}} = 41,8640$  g). Pote de aço inox, de fundo plano, possuindo 3,93 cm de diâmetro e 5,5 cm de altura.

\*\***Sistema Zn-S:** Foram utilizadas 6 esferas de aço inox de 2 diâmetros distintos, sendo 4 com 11,11 mm e 2 com 9,40 mm, com  $M_{\text{esf}} = 30,6234$  g. Pote de aço inox, de fundo plano, possuindo 4 cm de diâmetro e 6,2 cm de altura.

## Apêndice 2 – Dados dos Ajustes de Rietveld

Todos os dados apresentados nas tabelas que seguem foram obtidos usando:

- i) Medidas DRX feitas usando PanAnalytical Xpert Pro MPD (*Multi-Purpose Diffractometer*) entre ângulos  $2\theta$  de  $18^\circ$  e  $150^\circ$  (ângulo máximo do difratômetro), tubo de Cu (40 kV e 30 mA), fendas Soller de  $0,04$  rad, fenda divergente fixa de  $\frac{1}{4}^\circ$ , máscara de 10 mm, fenda anti-espalhamento de  $\frac{1}{2}^\circ$ , porta amostras girando a 4 seg/rev, fenda anti-espalhamento de 5mm e detector X Celerator (cobertura angular  $2,122^\circ$  e tecnologia "RTMS -Real Time Multiple Strip", 100 vezes mais rápidas que detectores pontuais).
- ii) Pacote de programas GSAS + EXPGUI, o método de Rietveld, cartões de informações cristalográficas do ICSD, histograma convertido pelo programa **xy2GSASv2** [137], arquivo instrumental PRM, função de *background Shifted Chebyshev* com no máximo 7 termos, função perfil 4 (pV-TCHZ), *peak cutoff* de  $10^{-4}$ , considerando modelo isotrópico.
- iii) O arquivo instrumental PRM gerado a partir do ajuste de Rietveld da medida DRX (com a mesma configuração do equipamento supracitado) de uma amostra de  $Y_2O_3$ . Os resultados desse ajuste podem ser vistos na Figura 62 e Tabela 15.



**Figura 62:** Ajuste de Rietveld do padrão de DRX da amostra de  $Y_2O_3$  a fim de gerar um arquivo instrumental (PRM).

**Tabela 15:** Dados do ajuste de Rietveld da amostra padrão de  $Y_2O_3$  cúbica ( $I a \bar{3}$ ), base para o arquivo PRM.

$[Rp; Rwp]$ (%)	10.18; 13.31	$R$ (%)	7.46	$\chi^2$	1.321
$a(\text{Å})$	10.60577(3)	$V(\text{Å}^3)$	1192.96(1)	$\rho(\text{g/cm}^3)$	5.029
$U_{iso}$ ( $\text{Å}^2$ )	$Y_1$ 0.38(3)	$GU$	3.351(2)	$LX$	3.743(2)
	$Y_2$ 0.31(2)	$GV$	2.666(2)	$S/L$	0.02883
	$O$ 0.48(1)	$GW$	2.001(2)	$H/L$	0.03125

Em todas as tabelas que seguem  $a$ ,  $c$  representam os parâmetros de rede;  $U_{iso}$  a amplitude de vibração atômica isotrópica ao quadrado;  $\rho$  a densidade;  $p$  o tamanho médio de cristalitos;  $s$  a microdeformação; %wt a fração de fase cristalina, (nº) erro/variação. As posições atômicas foram mantidas fixas.

**Tabela 16:** Dados dos ajustes de Rietveld das ligas  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ .

<i>Fases</i>	$[Rp; Rwp]$ (%)	$\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$			$N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}$		
		<i>2h</i>	<i>5h</i>	<i>15h</i>	<i>20h</i>	<i>40h</i>	
	$R_{bragg}$ (%); $\chi^2$	9.90; 12.78	9.78; 12.57	9.65; 12.51	10.14; 13.42	8.7; 12.24	
		10.28; 1.38	10.93; 1.40	11.06; 1.33	15.3; 1.68	13.5; 1.55	
<b>InTe(I)</b> <i>(I 4/mcm)</i> Tetragonal	<i>a</i> (Å)	8.443(1)	8.451(2)	8.447(2)	8.457(1)	8.467(4)	
	<i>c</i> (Å)	7.141(1)	7.147(2)	7.146(2)	7.138(4)	7.135(5)	
	<b>Te</b>	0.019(1)	0.014(1)	0.021(1)	0.034(2)	0.021(1)	
	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> ) <b>In<sub>1</sub></b>	0.021(1)	0.021(2)	0.030(2)	0.067(1)	0.022(2)	
	<b>In<sub>2</sub></b>	0.094(4)	0.076(5)	0.117(4)	0.106(4)	0.051(6)	
	<b>V</b> (Å <sup>3</sup> )	509.1(2)	510.4(2)	509.9(2)	510.6(1)	511.7(1)	
	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6.326	6.309	6.318	6.304	6.295	
	<i>%wt</i>	65.88(2)	55.13(2)	46.26(2)	55.81(2)	41.39(3)	
	<i>p</i> (Å)	260	229	212	419	309	
	<i>s</i> (%)	1.45	1.73	1.52	1.98	2.02	
<b>InTe(II)</b> <i>(F m <math>\bar{3}</math> m)</i> Cúbica	<i>a</i> (Å)	6.139(1)	6.130(1)	6.124(1)	6.125(2)	6.133(1)	
	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> ) <b>In</b>	0.026(2)	0.025(2)	0.026(1)	0.036(3)	0.034(1)	
	<b>Te</b>	0.024(2)	0.024(2)	0.024(1)	0.032(2)	0.032(3)	
	<b>V</b> (Å <sup>3</sup> )	231.4(1)	230.3(1)	229.63(1)	229.8(2)	230.7(2)	
	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6.959	6.990	7.016	7.002	6.978	
	<i>%wt</i>	28.99(2)	39.59(2)	47.56(2)	40.16(1)	52.82(2)	
	<i>p</i> (Å)	230	216	193	343	285	
	<i>s</i> (%)	1.69	2.27	1.83	2.22	1.91	
	<b>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <i>(I a <math>\bar{3}</math>)</i> Cúbica	<i>a</i> (Å)	10.145(5)	10.137(5)	10.104(2)	10.145(5)	10.135(1)
		<b>In<sub>1</sub></b>	0.02(2)	0.01(2)	0.02(1)	0.07(5)	0.04(3)
$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> ) <b>In<sub>2</sub></b>		0.01(1)	0.05(6)	0.05(1)	0.08(4)	0.05(2)	
<b>O</b>		0.05(3)	0.01(5)	0.02(4)	0.01(7)	0.04(2)	
<b>V</b> (Å <sup>3</sup> )		1044(2)	1042(2)	1031.4(1)	1044(2)	1040(2)	
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )		7.064	7.080	7.100	7.062	7.087	
<i>%wt</i>		5.13(3)	5.27(3)	6.17(2)	4.03(3)	5.73(3)	
<i>p</i> (Å)		249	331	299	546	206	
<i>s</i> (%)	1.44	1.54	1.18	0.55	0.73		

\* O termo  $N\text{-In}_{50}\text{Te}_{50}$  é referente à nova liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$  produzida. As medidas DRX desta liga foram feitas usando difratômetro Rigaku miniflex (Cu – K $\alpha$ ), considerando correções de fenda divergente variável (Anexo 1 [136]) e alargamento instrumental definido a partir da medida DRX do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 17: Dados dos ajustes de Rietveld da liga  $\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h em função do envelhecimento.

Fases	$\text{In}_{50}\text{Te}_{50}$ -15h			
		3 Meses	6 Meses	12 Meses
	$[Rp; Rwp]$ (%)	9.32; 11.95	8.09; 10.28	5.31; 6.79
	$R_{bragg}$ (%); $\chi^2$	12.42; 1.61	13.31; 3.08	13.09; 4.77
InTe(I) (I4/mcm) Tetragonal	$a$ (Å)	8.438(2)	8.446(1)	8.443(1)
	$c$ (Å)	7.149(2)	7.143(1)	7.140(1)
	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )			
	Te	0.012(4)	0.016(2)	0.014(1)
	In <sub>1</sub>	0.027(3)	0.018(3)	0.023(1)
	In <sub>2</sub>	0.08(3)	0.029(2)	0.065(2)
	V (Å <sup>3</sup> )	509.1(2)	509.6(1)	509.1(1)
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6.326	6.319	6.326	
%wt	46.79(3)	46.30(1)	46.32(1)	
$p$ (Å)	223	214	252	
$s$ (%)	1.55	1.58	1.60	
InTe(II) (Fm $\bar{3}$ m) Cúbica	$a$ (Å)	6.112(1)	6.112(1)	6.108(1)
	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )			
	In	0.027(2)	0.026(2)	0.026(1)
	Te	0.023(2)	0.024(1)	0.027(3)
	V (Å <sup>3</sup> )	228.4(1)	228.3(1)	227.9(1)
	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	7.050	7.052	7.064
	%wt	47.10(2)	47.55(1)	47.32(1)
$p$ (Å)	194	219	225	
$s$ (%)	1.81	1.73	1.72	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ia $\bar{3}$ ) Cúbica	$a$ (Å)	10.129(4)	10.130(2)	10.129(1)
	$U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )			
	In <sub>1</sub>	0.001(4)	0.005(3)	0.024(6)
	In <sub>2</sub>	0.006(4)	0.005(6)	0.004(2)
	O	0.01(3)	0.006(4)	0.01(2)
	V (Å <sup>3</sup> )	1039(1)	1039.5(5)	1039.4(4)
	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	7.097	7.096	7.096
%wt	6.16(3)	6.17(1)	6.35(1)	
$p$ (Å)	314	346	388	
$s$ (%)	1.25	1.54	1.60	

**Tabela 18:** Dados dos ajustes de Rietveld da liga In<sub>75</sub>Te<sub>25</sub>.

Fases	In <sub>75</sub> Te <sub>25</sub>						
		2h	5h	14h	31h	31h_12M*	
	[Rp; Rwp] (%)	7.27; 9.1	10.94; 13.88	11.69; 14.93	9.84; 12.45	4.60; 5.91	
	R <sub>bragg</sub> (%); χ <sup>2</sup>	16.31; 1.45	19.26; 1.23	17.37; 1.24	10.49; 1.27	6.89; 1.62	
In <sub>4</sub> Te <sub>3</sub> (P n n m) Ortorrômbica	a (Å)	15.613(2)	15.621(5)	15.617(4)	15.621(2)	15.634(1)	
	b (Å)	12.774(1)	12.769(3)	12.762(2)	12.787(2)	12.777(2)	
	c (Å)	4.441(1)	4.442(1)	4.442(1)	4.451(1)	4.445(1)	
	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	In <sub>1</sub>	0.004(2)	0.012(3)	0.007(2)	0.019(2)	0.011(1)
		In <sub>2</sub>	0.011(2)	0.014(4)	0.025(4)	0.021(2)	0.016(1)
		In <sub>3</sub>	0.007(2)	0.011(3)	0.035(4)	0.015(2)	0.014(1)
		In <sub>4</sub>	0.007(2)	0.013(4)	0.025(4)	0.025(3)	0.017(1)
		Te <sub>1</sub>	0.002(1)	0.012(3)	0.011(2)	0.014(2)	0.018(1)
		Te <sub>2</sub>	0.007(2)	0.007(2)	0.003(2)	0.012(2)	0.014(1)
		Te <sub>3</sub>	0.003(1)	0.005(2)	0.16(3)	0.007(1)	0.008(1)
	V (Å <sup>3</sup> )	885.7(2)	886.2(3)	885.5(2)	889.1(2)	888.1(1)	
	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	6.314	6.311	6.316	6.291	6.298	
	%wt	68.85(1)	70.1(2)	71.6(2)	65.7(1)	64.7(1)	
	p (Å)	391	385	377	264	391	
	s (%)	1.22	1.24	1.37	1.61	1.63	
In (I 4/m m m) Tetragonal	a (Å)	3.256(1)	3.257(1)	3.256(1)	3.262(1)	3.260(1)	
	c (Å)	4.941(1)	4.944(1)	4.941(1)	4.937(1)	4.940(1)	
	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	In	0.020(1)	0.024(1)	0.031(1)	0.032(1)	0.039(1)
		V (Å <sup>3</sup> )	52.39(1)	52.45(1)	52.41(1)	52.55(1)	52.51(2)
	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	7.278	7.270	7.276	7.256	7.262	
	%wt	31.14(1)	29.8(2)	28.3(2)	20.2(2)	20.8(1)	
	p (Å)	771	737	695	452	487	
	s (%)	0.48	0.49	0.51	0.68	0.62	
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (I a $\bar{3}$ ) Cúbica	a (Å)	-	-	-	10.135(2)	10.132(1)	
	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	In <sub>1</sub>	-	-	-	0.005(4)	0.004(2)
		In <sub>2</sub>	-	-	-	0.004(1)	0.005(1)
		O	-	-	-	0.01(1)	0.009(8)
	V (Å <sup>3</sup> )	-	-	-	1041.3(5)	1039.8(2)	
	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	-	-	-	7.084	7.094	
	%wt	-	-	-	13.9(2)	14.5(2)	
	p (Å)	-	-	-	188	175	
s (%)	-	-	-	1.14	0.61		

\* O termo 31h\_12M é referente à liga In<sub>75</sub>Te<sub>25</sub>-31h após 12 meses da produção.

Tabela 19: Dados dos ajustes de Rietveld da liga Zn<sub>50</sub>S<sub>50</sub>.

Fases	Zn <sub>50</sub> S <sub>50</sub>				
		0h	0.5h		
	[Rp; Rwp] (%)	11.03; 15.14	13.29; 17.07		
	R <sub>bragg</sub> (%); χ <sup>2</sup>	16.6; 9.57	15.51; 2.38		
S <sub>8</sub> (F d d d) Ortorrômbica	a(Å)	10.464(1)	10.462(1)		
	b(Å)	12.863(1)	12.868(1)		
	c(Å)	24.498(1)	24.493(1)		
	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	S <sub>1</sub>	0.011(2)	0.028(3)	
		S <sub>2</sub>	0.042(3)	0.018(2)	
		S <sub>3</sub>	0.061(4)	0.045(3)	
		S <sub>4</sub>	0.062(3)	0.043(3)	
	V (Å <sup>3</sup> )	3297.2(1)	3297.2(4)		
ρ (g/cm <sup>3</sup> )	2.067	2.067			
%wt	28.08(2)	28.05(2)			
s (%)	0.26	0.64			
Zn (P 63/m m c) Hexagonal	a(Å)	2.66491(1)	2.66488(1)		
	c(Å)	4.94624(2)	4.94613(2)		
	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Zn	0.020(1)	0.024(1)	
		S			
	V (Å <sup>3</sup> )	30.42	30.41		
	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	7.138	7.138		
%wt	71.92(1)	71.95(1)			
Fases	3h				
		5h	10h		
	[Rp; Rwp] (%)	9.78; 12.53	6.53; 9.02	8.25; 10.46	
	R <sub>bragg</sub> (%); χ <sup>2</sup>	16.05; 15.16	12.75; 14.58	7.22; 9.55	
ZnS-BZ (F -4 3 m) Cúbica	a(Å)	5.4142(1)	5.4103(2)	5.4028(3)	
	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Zn	0.089(1)	0.017(1)	0.016(1)
		S	0.006(1)	0.015(1)	0.013(1)
	V (Å <sup>3</sup> )	158.70(2)	158.36(2)	157.71(2)	
	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	4.078	4.087	4.104	
	%wt	97.38(1)	85.93(3)	85.82(3)	
	p (Å)	104.8	89.1	83.2	
	s (%)	1.94	2.94	3.28	
ZnS-WZ (P 63/m c) Hexagonal	a(Å)	3.823(3)	3.839(1)	3.834(1)	
	c(Å)	18.819(3)	18.756(1)	18.757(3)	
	U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Zn <sub>1</sub>	0.02(1)	0.04(1)	0.03(1)
		Zn <sub>2</sub>	0.02(1)	0.04(1)	0.03(1)
		Zn <sub>3</sub>	0.04(2)	0.03(1)	0.02(1)
		S <sub>1</sub>	0.03(5)	0.06(2)	0.06(1)
		S <sub>2</sub>	0.05(4)	0.01(1)	0.014(9)
		S <sub>3</sub>	0.002(3)	0.05(1)	0.02(1)
	V (Å <sup>3</sup> )	238.2(4)	239.3(1)	238.7(2)	
	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	4.071	4.055	4.066	
	%wt	2.61(1)	14.06(2)	14.17(2)	
p (Å)	381.5	341.5	161.2		
s (%)	3.10	2.69	2.79		