

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS E EXATAS
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM INOVAÇÃO TECNOLÓGICA**

JEAN PIERRE DA SILVA ESTEVAM

**ESTUDO DA SÍNTESE DE AMOSTRAS DO SISTEMA $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ POR MOAGEM
DE ALTA ENERGIA**

Uberaba
2016

JEAN PIERRE DA SILVA ESTEVAM

**ESTUDO DA SÍNTESE DE AMOSTRAS DO SISTEMA $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ POR MOAGEM
DE ALTA ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica, área de concentração em Processos Tecnológicos, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz.
Coorientadora: Profa. Dra. Ariana de Campos.

Uberaba
2016

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

A593a Estevam, Jean Pierre da Silva
Estudo da síntese de amostras do sistema $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ por moagem de alta energia / Jean Pierre da Silva Estevam. -- 2016.
50 f. : il., fig., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica)
-- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2016
Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz
Coorientadora: Profa. Dra. Ariana de Campos

1. Síntese mecanoquímica. 2. Ligas de silício. 3. Semicondutores. 4. Materiais de mudança de fase. I. Luz, Mário Sérgio da. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 66.091

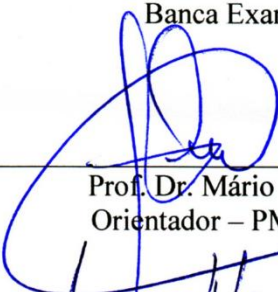
JEAN PIERRE DA SILVA ESTEVAM

ESTUDO DA SÍNTESE DE AMOSTRAS DO SISTEMA SI2 SB2 TE5 POR
MOAGEM DE ALTA ENERGIA

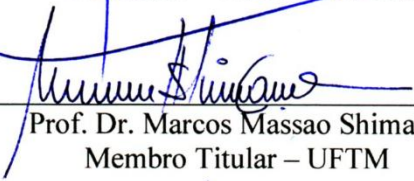
Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro, como requisito
para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 28 de setembro de 2016

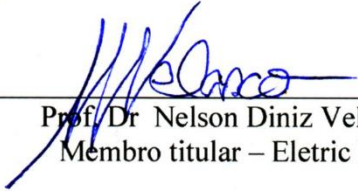
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Mário Sergio da Luz
Orientador – PMPIT - UFTM



Prof. Dr. Marcos Massao Shimano
Membro Titular – UFTM



Prof. Dr. Nelson Diniz Velasco
Membro titular – Eletric Ink

Dedico à minha família,
em especial à minha avozinha (*in memoriam*),
e a todos aqueles que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por tudo, pelo dom da vida, pela saúde, pela paciência, pela disposição, pelos momentos de paz interior, e por jamais deixar me abater frente aos momentos difíceis.

Aos meus pais, Donizete e Nelma, pelo suporte, pelos ensinamentos, pela educação, pelas lições aprendidas, por sempre me apoiarem em minhas decisões, e por me aconselharem nos momentos de dúvidas. Amo muito vocês!

À minha irmã Polliana, por me mostrar o significado daquele ditado: “longe dos olhos, mas perto do coração”. Amo incondicionalmente.

À minha avozinha do coração, D. Maria Aparecida Cabral – “Vó Pitica” (*in memoriam*), matriarca dessa grande família, que nos ensinou a lutar sempre de cabeça erguida e jamais esmorecer frente as dificuldades, a viver com dignidade, honestidade e principalmente, a amar a vida.

Ao Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz, por se disponibilizar em me orientar, pela transferência de conhecimento, pelas dicas, pela paciência, e pela agradável convivência durante o Programa; um exemplo de orientador. Sou muito grato!

À Profa. Dra. Ariana de Campos pelos ensinamentos, pelas aulas de processamento e caracterização de materiais e pela atuação como Coorientadora desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcos Massao Shimano por aceitar participar das bancas de qualificação e defesa; e pelas dicas e correções.

Ao Prof. Dr. Rogério Valentim Gelamo pelas sugestões mencionadas na banca de qualificação que muito contribuíram para este trabalho.

Ao Profs. Drs. Nelson Diniz Velasco e Mauro Luiz Begnini por aceitarem integrar a banca de defesa final na qualidade de membros externos.

À amiga, ex-professora de graduação, colega de profissão, de trabalho diariamente e do PMPIT, Maria Paula Meneghello pelo apoio, pela amizade, pelo incentivo e por todos esses anos de convivência.

Ao Secretário de Planejamento e Gestão Urbana, Arquiteto Marcondes Nunes de Freitas, por viabilizar a conciliação entre o PMPIT e as atividades na PMU.

Aos colegas da Secretaria de Planejamento e Gestão Urbana, pela agradável convivência diária.

À Profa. Dra. Sandra Eleutério Campos Martins por ser uma referência, um exemplo de ser humano, de profissional a ser seguido, fonte de inspiração docente desde a 5ª série do Ensino Fundamental.

À Profa. Dra. Beatriz Gaydeczka pela valiosas dicas de metodologia.

À Profa. Dra. Mônica Hitomi Okura, Subcoordenadora do PMPIT, por ser uma pessoa muito querida, que me acompanha desde a minha primeira graduação cursada na Universidade de Uberaba.

Ao Mestrando Jean Andrade, do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais da UFTM pela parceria e amizade.

Ao aluno Bruno Gama Furini do curso de Engenharia Química da UFTM e de iniciação científica, pelo auxílio com as amostras.

Ao Colegiado do PMPIT pela convivência durante o período que fui representante discente.

Aos colegas do PMPIT.

Ao Técnico-Administrativo, Sr. Enio Umberto Alves dos Santos pelos esclarecimentos quanto as dúvidas, por viabilizar todos os trâmites documentais necessários e por nos lembrar sempre dos prazos a cumprir.

À equipe de técnicos e professores do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia da USP de Lorena, por disponibilizar seus laboratórios e analisar as amostras após a moagem.

Aos amigos queridos que sempre me apoiaram, e nunca economizaram palavras de incentivo para me motivar a seguir em frente em mais essa batalha.

Se me esqueci de alguém, me perdoem, e sintam-se também agradecidos!

A todos o meu MUITO OBRIGADO!!!

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros.
A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes.”

Cora Coralina

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi demonstrar que é possível obter amostras policristalinas do sistema $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ por moagem de alta energia (MAE). A MAE tem chamado atenção pela sua simplicidade, sendo brevemente definida como uma síntese mecanoquímica de misturas entre pós de altíssima pureza de diferentes materiais que são submetidos à moagem para a obtenção de uma liga homogênea. A fase de interesse objeto de estudo desta pesquisa é o $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, que encontra aplicabilidade na indústria de dispositivos eletrônicos em produtos ópticos de armazenamento de dados, em função de suas propriedades peculiares que o tornam um dos materiais de mudança de fase mais cogitados para a próxima geração de dispositivos de armazenamento de dados não-volátil. Neste trabalho foi demonstrado que a MAE pode ser utilizada para sintetizar o $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, pois após um período de 6 horas de moagem dos pós de Silício (Si), Antimônio (Sb) e Telúrio (Te) na estequiometria 2:2:5, respectivamente, estes foram caracterizados por Difração de Raios X, e analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva, que confirmaram a formação da fase desejada. O tamanho médio das partículas após moagem aferido por um *software* específico para este fim, foi de aproximadamente $0,542807\mu\text{m} \pm 0,161021\mu\text{m}$.

Palavras-chave: Síntese mecanoquímica. Semicondutores. Materiais de mudança de fase.

ABSTRACT

The purpose of this research was to demonstrate that it is possible to obtain polycrystalline samples of the $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ system, by means of High-Energy Ball Milling (HEBM). HEBM has attracted attention due to its simplicity, being briefly defined as a mechanochemical synthesis of mixtures among them powders of a very high degree of purity of different materials, which are submitted to milling in order to obtain a homogeneous alloy. The interest phase of the purpose of this study is the $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ that has applicability in the electronic device industry in data storing optic products, due to its peculiar aspects that make it one of the phase change materials most considered for the next generation of non-volatile data storing devices. In this study, it was demonstrated that HEBM can be used to synthesize $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, for after a period of 6 hours of milling of the Silicon (Si), Antimony (Sb) and Tellurium (Te) powders in the 2:2:5 stoichiometry, respectively, the powders were characterized by X Ray Diffraction, and analyzed by means of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy, which confirmed the development of the desired phase. The average size of the particles after milling, assessed by a specific software made for this purpose, was of approximately $0,542807\mu\text{m} \pm 0,161021\mu\text{m}$.

Keywords: Mechanochemical synthesis. Semiconductors. Phase change materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Difratoograma de raios X do SST.....	19
Figura 2 – Relação resistência x temperatura do SST	20
Figura 3 – Colisões entre esfera-pó-esfera	22
Figura 4 – Colisões entre esfera-pó-vial.....	22
Figura 5 – Comportamento no tamanho das partículas de Ni-Ta durante o processo de soldagem-fratura-ressoldagem em função do tempo	23
Figura 6 – Comparação do desempenho entre os moinhos planetário e atritor para o TiB_2	25
Figura 7 – Evolução estrutural da mistura Sn-Sb-Te, na proporção $SnSb_2Te_4$, para tempos de moagem iguais a 0, 0,5, 2, 4 e 6 h.....	30
Figura 8 – Imagem MEV do pó moído por 6 horas em uma magnificação de 2.000x.	31
Figura 9 – Espectro EDS coletado no ponto marcado com o símbolo \otimes , mostrado na Figura 8.....	32
Figura 10 – Fluxograma com as etapas do procedimento experimental.....	34
Figura 11 – (a) Moinho do tipo SPEX e (b) esquema da movimentação do recipiente de moagem nas direções x, y e z.....	35
Figura 12 – Evolução estrutural da mistura Si-Sb-Te, na estequiometria $Si_2Sb_2Te_5$, para tempos de moagem iguais a 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas.	37
Figura 13 – Difratoogramas de raios X para o composto $Si_2Sb_2Te_5$ após 6 horas de moagem e simulado da fase de interesse.	38
Figura 14 – Imagem MEV do pó moído por 6 horas em uma magnificação de 300x.	40
Figura 15 – Imagem MEV do pó moído por 6 horas em uma magnificação de 1.000x.	41
Figura 16 – Espectro EDS coletados no ponto 1, mostrado na Figura 15. O inserto apresenta o resultado quantitativo da análise de EDS.	41
Figura 17 – Tratamento de imagens no ImageJ.....	43
Figura 18 – Distribuição do tamanho das partículas de $Si_2Sb_2Te_5$	44

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Marcos importantes durante o desenvolvimento da MAE	21
Quadro 2 – Tipos de moinhos e suas características.....	26
Quadro 3 – Variáveis do processo de MAE.....	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros da estrutura cristalina para o $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ o qual cristaliza em uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P-32/m1$ (164), com parâmetros de rede iguais a $a = 4,2247 \text{ \AA}$ e $c = 17,24 \text{ \AA}$	39
Tabela 2 – Parâmetros da estrutura cristalina para o $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ o qual cristaliza em uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P-32/m1$ (164), com parâmetros de rede iguais a $a = 4,2674 \text{ \AA}$ e $c = 18,20 \text{ \AA}$	39
Tabela 3 – Resultados da análise química por EDS coletados das partículas 2, 3 e 4.	42

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a.u.	<i>Arbitrary unit</i> (Unidade arbitrária)
arb. unit	<i>Arbitrary unit</i> (Unidade arbitrária)
CD	<i>Compact Disc</i>
cm ³	Centímetro cúbico
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DICOM	<i>Digital Imaging and Communications in Medicine</i> (formato de imagem)
DVD	<i>Digital Video Disc</i>
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
eV	Elétron-volt
FITS	<i>Flexible Image Transport System</i> (formato de imagem)
g	Gramas
Ge-Sb-Te	Germânio-Antimônio-Telúrio
GIF	<i>Graphics Interchange Format</i> (formato de imagem)
GST	Germânio, Antimônio, Telúrio
h / hr	Horas / <i>Hours</i>
HD DVD	<i>High Definition Digital Video Disc</i>
HEBM	<i>High-Energy Ball Milling</i>
INCO	<i>International Nickel Company</i>
JPEG	<i>Joint Photographic Experts Group</i> (formato de imagem)
KeV	Quilo Elétron-volt
MAE	Moagem de Alta Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Núm. x	Número de vezes
ODS	<i>Oxide Dispersion Strengthened</i>
PCM	<i>Phase Change Material</i>
PCRAM	<i>Phase Change Random Access Memory</i>
PNG	<i>Portable Network Graphics</i> (formato de imagem)
Si-Sb-Te	Silício-Antimônio-Telúrio
SST	Silício, Antimônio, Telúrio
TIFF	<i>Tagged Image File Format</i> (formato de imagem)
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

Bi	Bismuto
Cu	Cobre
Ga	Gálio
Ge	Germânio
Ni-Ta	Níquel-Tântalo
Ohm	Unidade de medida da resistência elétrica
Pb	Chumbo
Sb	Antimônio
Si	Silício
Te	Telúrio
TiB ₂	Diboreto de Titânio
WC	Carbeto de Tungstênio
Yb	Itérbio
Å	Angstrom
Θ	Ângulo teta
°C	Grau Celsius
μm	Micrômetro
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	GERAL.....	17
2.2	ESPECÍFICOS	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	Si ₂ Sb ₂ Te ₅	18
3.2	MOAGEM DE ALTA ENERGIA	20
3.2.1	Mecanismos de formação de ligas	22
3.2.2	Tipos de sistemas	24
3.2.3	Tipos de moinhos.....	25
3.2.4	Variáveis do processo	27
3.3	SÍNTESE DE MATERIAIS A BASE DE TELÚRIO POR MAE	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	EQUIPAMENTOS	33
4.2	REAGENTES	33
4.3	SOFTWARES	33
4.4	METODOLOGIA	34
5	RESULTADOS, ANÁLISES E DISCUSSÃO	37
6	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais se encarrega do estudo do processamento, da estrutura, das propriedades e do desempenho dos materiais cerâmicos, metálicos, poliméricos e compósitos [1-2].

Quanto aos processos de síntese destes diferentes tipos de materiais, diversas metodologias estão disponíveis na indústria e na comunidade científica, cada uma com sua particularidade, a fim de conceber materiais que atendam às necessidades solicitadas, com eficiência e baixo custo de produção. Nesse contexto, uma dessas técnicas de obtenção que tem chamado a atenção é a Moagem de Alta Energia (MAE); um método inovador empregado na aquisição de diferentes tipos de materiais tais como: os materiais nanoestruturados [3-7], as ligas metálicas [8-12], os supercondutores [13-15], entre outros.

Em muitas das vezes, a utilização da MAE pela metalurgia do pó, é justificada como uma alternativa na fabricação de peças metálicas, ou ainda, a única alternativa, como no caso do compósito metal duro – Carbetto de Tungstênio (WC) –, sendo este, um material com elevada dureza e elevada tenacidade à fratura; e conseqüentemente alta resistência ao desgaste [16].

A MAE também tem sido utilizada para processar diversos tipos de materiais semicondutores [17]. Esses materiais exibem condutividades intermediárias entre isolantes e condutores [18], cujas propriedades elétricas são muito sensíveis à presença de impurezas, sendo estes especialmente úteis [1-2] na indústria de componentes eletrônicos. Em razão de seu dinamismo tecnológico, a fabricação de semicondutores tem se mostrado como elemento de importância estratégica na dinâmica de inovação em se tratando de equipamentos de informática [19]. Dentre os componentes mais estudados, estão os que contém o elemento Antimônio (Sb), em sua composição, devido as suas excelentes propriedades termoelétricas [20].

Ultimamente as ligas do sistema Ge–Sb–Te (GST) – material de mudança de fase – eram consideradas como as principais candidatas para composição dos semicondutores da próxima geração [21]. Porém para aplicações práticas do $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, estudos revelaram a necessidade de redução do seu consumo de energia e o aumento da velocidade de mudança de fase [22].

Então, notou-se a necessidade de buscar novos materiais ou ajustar as propriedades do GST [22-23]. Surgiram então, estudos entorno das ligas do sistema Si–Sb–Te (SST), mais especificamente o $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ que tem exibido melhor armazenamento de dados em comparação com $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [22-24].

O $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ encontra aplicabilidade na indústria de dispositivos eletrônicos, em produtos ópticos de armazenamento de dados, são eles: os Discos Compactos (CDs), os Discos Digitais Versáteis (DVDs) e os *Blu-rays* (BDs); e os Discos Digitais Versáteis de Alta Definição (HD DVD) [25] considerados ultrapassados pelos *Blu-rays* [26]. Esse composto é atualmente cotado como um dos materiais mais promissores para o emprego em dispositivos de armazenamento de dados da próxima geração. Inclusive, seu uso já é uma realidade no armazenamento de dados ópticos regraváveis por oferecer um grande potencial como memória eletrônica não-volátil [25].

Trabalhos recentemente publicados provaram que a MAE é uma técnica extremamente eficaz para a produção de pós policristalinos de composição SnSb_2Te_4 , conforme estudos apresentados por Da Luz et al. [17]. Diante disso, este projeto propõe a utilização da MAE para a produção de materiais semicondutores que exibem a característica reversível de mudança de fase (amorfa e cristalina), em particular, para a obtenção de pós de $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, que poderão posteriormente serem utilizados na fabricação de filmes finos.

A metodologia adotada envolve além da execução de um procedimento experimental, em que pós de altíssima pureza dos elementos Silício, Antimônio e Telúrio serão submetidos a moagem, também compreenderá a análise desses pós moídos, por Difractometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), determinação do tamanho médio aproximado de partículas por *software* específico, e comparação dos resultados com a literatura.

Vale ressaltar que o uso desta técnica é inédita no que diz respeito a obtenção de pós das fases de interesse, cumprindo o caráter inovador do ponto de vista tecnológico, escopo do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Obter e caracterizar amostras policristalinas, monofásicas, do sistema $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pelo método de Moagem de Alta Energia.

2.2 ESPECÍFICOS

- 1) Consolidar a MAE como um método para obtenção de compostos que apresentam mudança de fase;
- 2) Estudar a influência do processo de MAE na formação de fases do sistema $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Um dos grandes desafios na obtenção destes compostos por métodos como fusão total e reação no estado sólido é a total solubilização dos elementos químicos no sistema. A técnica de moagem de alta energia pode ser uma alternativa viável na aquisição de amostras monofásicas deste sistema. Assim, pretende-se estudar a influência do tempo de moagem, a influência do formato de vial (jarro de moagem), a influência da relação massa de reagente/massa das esferas de moagem;
- 3) Examinar e caracterizar os difratogramas de raios X de amostras do sistema $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ submetidos à MAE;
- 4) Analisar as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, das mesmas amostras do sistema $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (item 3);
- 5) Determinar o tamanho médio aproximado das partículas dos pós moídos, por *software (ImageJ)*.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Os Materiais de Mudança de Fase, também denominados como *Phase Change Materials*, ou simplesmente *PCMs*, são materiais considerados especiais pois possuem a propriedade de mudança de fase (amorfo para cristalino e vice-versa), sendo esta, uma característica encontrada em poucos materiais.

Quanto ao seu mecanismo de mudança de fase, o material no estado amorfo é submetido a ação de um campo elétrico, que o aquece acima da temperatura de cristalização provocando neste material o rearranjo dos átomos para o estado policristalino. O inverso é possível através do aquecimento do material policristalino quando submetido a ação de outro campo elétrico, que o aquecerá acima da temperatura de fusão, tornando-o amorfo novamente [24].

Em resumo, o armazenamento de dados envolve a mudança reversível de fase do material entre um estado de alta resistência elétrica (amorfo) para outro de baixa resistência (cristalino) transcritos respectivamente pelo binário “0” e “1”, em dispositivos de Memória de Acesso Aleatório de Mudança de Fase (*PCRAM*) [26].

Até pouco tempo atrás, as ligas do sistema Ge–Sb–Te (GST) – material de mudança de fase (*PCM*) – eram consideradas como as principais candidatas para composição dos semicondutores da próxima geração [21], em função de seu desempenho elétrico e estabilidade térmica [27].

Entretanto, para aplicações práticas do $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, estudos revelaram a necessidade de redução de seu consumo de energia e o aumento da velocidade de mudança de fase [22], uma vez que as características de um *PCRAM* desejado, englobam, um baixo consumo de energia, um armazenamento de dados satisfatório e alta densidade [27].

Sendo assim, viu-se a necessidade de buscar novos materiais ou então ajustar as propriedades do GST [23] que poderia não ser tão vantajoso quanto a descoberta de um novo material. Surgiram então, estudos entorno das ligas do sistema Si–Sb–Te (SST), mais especificamente, o $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ que tem exibido uma melhor retenção de dados em comparação com $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [24].

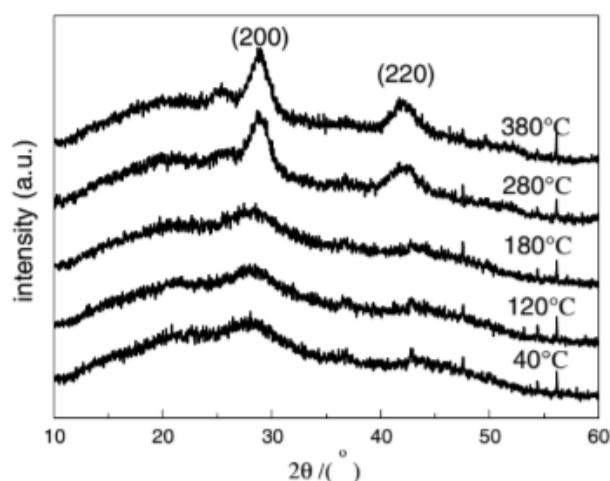
No princípio, não havia uma compreensão clara na comunidade científica acerca das propriedades básicas, nem da estrutura cristalina e nem da estrutura

eletrônica do $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [28]. Supôs-se então que o $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristalizava na estrutura semelhante ao $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pois o Silício e o Germânio estão na mesma coluna da tabela periódica [21,28]. Mesmo que o Si apresente várias propriedades semelhantes ao Ge, os sistemas SST e GST são diferentes em alguns aspectos [24] a começar pelos raios atômicos de 1,46 Å para o Silício e 1,52 Å para o Germânio [27,29]. Além disso, estudos realizados por Zhang et al. [24] demonstraram que o arranjo cristalino apresentado pelo GST após tratamento térmico é o cúbico de face centrada (CCC), enquanto que o SST quando submetido ao mesmo processo, apresentou uma estrutura hexagonal compacta (HC) [24].

O Silício tem-se mostrado como o elemento semiconductor mais amplamente utilizado, compondo o sistema SST que é diferente do GST também na retenção de dados, no qual, o SST apresentou velocidade de leitura e capacidade de retenção de dados – como fora citado anteriormente – superior ao GST [24].

Para determinar a temperatura de mudança de fase do sistema SST, filmes finos desse material foram submetidos a temperaturas que variaram desde a temperatura ambiente até 400°C. Com o auxílio da técnica de difratometria de raios X, inferiu-se que em temperatura ambiente, os filmes SST apresentavam-se no estado amorfo [30,31]. O aumento gradativo de temperatura propiciou o surgimento de embriões de SST para a formação de grãos de cristais no intervalo de temperatura entre 180°C e 280°C, segundo o difratograma apresentado abaixo (FIG. 1) [30,31].

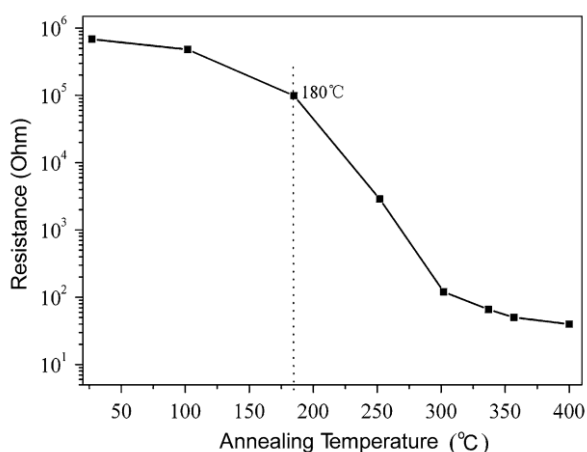
Figura 1 – Difratograma de raios X do SST



Fonte: LIU, Y. et al (2009) [30].

Também foi monitorada a resistência elétrica do SST que diminuiu com o aumento da temperatura, declinando abruptamente quando submetidos a temperaturas superiores a 180°C, indicando o início da cristalização de um estado amorfo de alta resistência para a um estado cristalino de baixa resistência, ou seja, a cristalização do filme SST deu origem a uma queda na resistência do filme [30-31]. Segue abaixo, representação gráfica da relação entre a resistência e a temperatura (FIG. 2).

Figura 2 – Relação resistência x temperatura do SST



Fonte: LIU, Y. et al (2009) [30].

Foi possível estimar inclusive que a resistência do SST em temperatura ambiente, no estado amorfo, foi de cerca de quatro ordens de grandeza superior ao mesmo SST, quando submetido a temperaturas superiores a 350°C [27,29-31].

Infere-se então que as propriedades peculiares da liga ternária $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ a tornam um dos materiais de mudança de fase mais aclamados para a próxima geração de dispositivos de armazenamento não-volátil de dados, em função de seu excepcional desempenho e atendimento aos critérios ora impostos pela comunidade científica e pela indústria de dispositivos eletrônicos. Assim, estabelecer novas rotas e técnicas de obtenção deste composto é de extrema importância.

3.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

A síntese de compostos por processos de moagem foi primeiramente reportada para a produção de ligas a base de níquel, desenvolvida pela primeira vez

no ano de 1966, por John Benjamim e colaboradores, nos laboratórios da *INCO*, resultado de uma necessidade industrial em produzir ligas para aplicações na indústria aeroespacial [8;33-34]. Uma breve perspectiva histórica do desenvolvimento e aperfeiçoamento desta técnica é mostrada no Quadro 1. Posteriormente, esta técnica tornou-se mundialmente conhecida como Moagem de Alta Energia.

Quadro 1 – Marcos importantes durante o desenvolvimento da MAE

1966	Desenvolvimento de ligas <i>ODS</i> a base de níquel
1981	Amorfização de intermetálicos
1982	Desordenamento de compostos ordenados
1983	Amorfização de misturas de pós
1987/88	Síntese de fases nanocristalinas
1989	Ocorrência de reações de deslocamento
1989	Síntese de fases quase cristalinas

Fonte: Adaptado. SURYANARAYANA, C. (2001) [8].

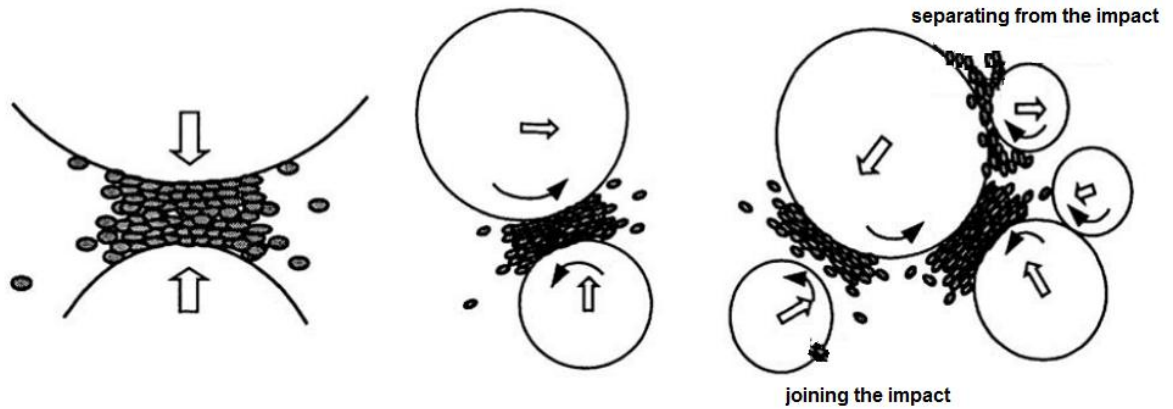
A MAE é descrita por diversos autores como uma síntese mecanoquímica que consiste na mistura entre pós de diferentes materiais que são submetidos à moagem para a obtenção de uma liga homogênea. Durante este processo, as partículas de pó são continuamente fraturadas, soldadas a frio, deformadas e ressoldadas [8,16;35-41]. A técnica compreende o processamento de materiais na forma de pós, que introduzidos em recipientes próprios juntamente com esferas do mesmo material desses recipientes, [8,16] são submetidos à agitação, ou rotação, ou ainda a ação de agitadores internos, dependendo do tipo de moinho (ver seção 3.2.3, sobre os tipos de moinho).

Durante a MAE ocorrem reações no estado sólido ocasionadas por repetidas deformações mecânicas causadas pelos impactos entre esfera-material-esfera e esfera-material-recipiente [40] promovendo a redução na granulometria dos pós.

O sucesso da técnica consiste na obtenção de materiais com propriedades físicas, químicas e mecânicas únicas, que são dificilmente ou até mesmo, impossíveis de serem obtidas por técnicas convencionais [40,42-43], motivo este que despertou o interesse na comunidade científica devido ao grau de uniformidade do material

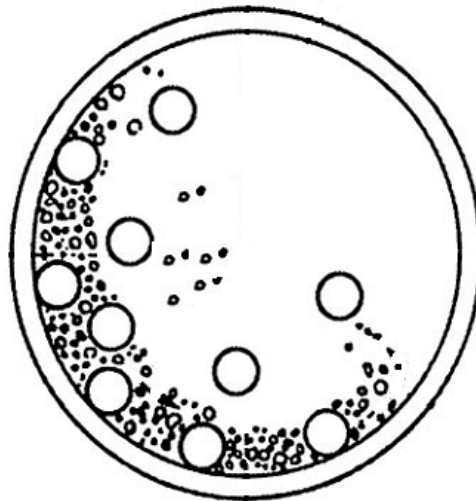
alcançado ao fim do processo de moagem [42]. A Figura 3 ilustra o impacto entre esfera-material-esfera, e a Figura 4 mostra os impactos entre esfera-material-recipiente que ocorrem durante o processo de moagem do material.

Figura 3 – Colisões entre esfera-pó-esfera



Fonte: ZHANG, D. L. (2004) [44].

Figura 4 – Colisões entre esfera-pó-vial



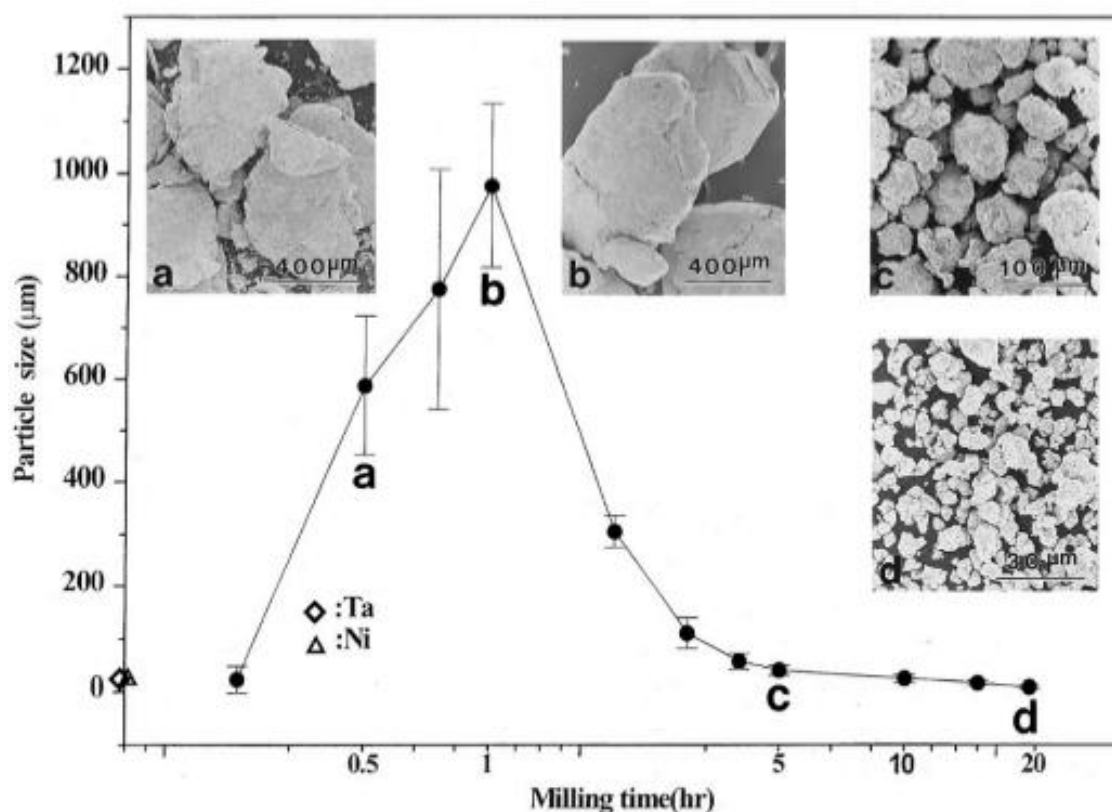
Fonte: Adaptado. SURYANARAYANA, C. (2001) [8].

3.2.1 Mecanismos de formação de ligas

Durante a MAE as partículas de pó são repetidamente achatadas, soldadas, fraturadas e ressoldadas, o que promove o aumento em função da soldagem e a redução devido a fratura, no tamanho dessas partículas. O processo só termina

quando é alcançado o equilíbrio entre a taxa de fratura e a taxa de soldagem das partículas. No término do processo, as partículas contém consequentemente todos os elementos dos componentes do início do processo [8]. A Figura 5 exibe o comportamento das partículas, nesse processo de fratura e soldagem em função do tempo.

Figura 5 – Comportamento no tamanho das partículas de Ni-Ta durante o processo de soldagem-fratura-ressoldagem em função do tempo



Fonte: SURYANARAYANA, C. (2001) [8].

A Figura 5 mostra claramente que na primeira hora as partículas fraturadas e posteriormente soldadas, aumentam consideravelmente em tamanho, porém estabilizam-se algumas horas depois, sendo alcançado o equilíbrio da taxa de fraturamento-soldagem. O tempo necessário para que se alcance a estabilização requerida, pode variar de acordo com o tipo de material a ser moído, tipo de moinho, entre outras variáveis que serão discutidas na seção 3.2.4. São três os sistemas que possuem combinações entre materiais que apresentam resistências mecânicas distintas, são eles: componentes dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil [8]; descritos na seção 3.2.2 a seguir.

3.2.2 Tipos de sistemas

Os sistemas da MAE podem ser classificados de acordo com a resistência mecânica das partículas de seus componentes [45]. Segue abaixo, alguns apontamentos acerca desses três sistemas:

a) **Dois componentes dúcteis**: esta é considerada a combinação ideal para a obtenção de liga, pois neste sistema a soldagem a frio é predominante, em razão da ductilidade dos componentes, sendo necessária a introdução de agentes controladores de processo a fim de alcançar um equilíbrio entre soldagem e fratura e evitar o excesso de soldagem das partículas, o que acarreta no aumento do tamanho da partícula final [8,33-34]. Ocorre primeiramente o achatamento das partículas por um processo de microforjamento, seguido da formação de uma composição lamelar com o aumento do tamanho das partículas [33-34,46]. Em seguida, ocorre o enrijecimento por deformação e as partículas são então fragmentadas resultando em partículas arredondadas. É a redução do espaçamento interlamelar concomitante com a ligação entre os átomos que origina a nova liga [8,33-34].

b) **Um componente dúctil e outro frágil**: Neste sistema inicialmente é identificado o achatamento das partículas do material dúctil pelas colisões esfera-material-esfera enquanto que o material frágil sofre o fraturamento de sua estrutura e conseqüentemente redução no tamanho da partícula [8,33-34]. Posteriormente o material dúctil que enrijeceu, também sofre fraturamento das partículas, seguido da soldagem entre os dois tipos de componentes, dando origem a liga pretendida. As ligas *ODS* constituídas de componentes dúcteis e frágeis é um exemplo deste sistema [8,46].

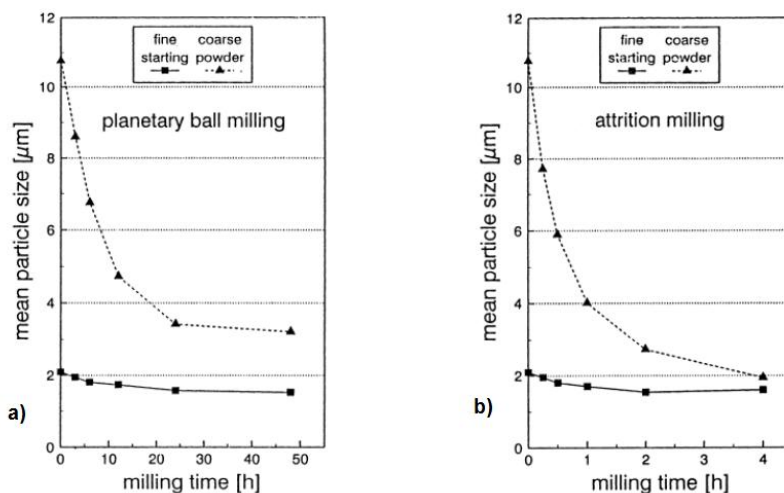
c) **Dois componentes frágeis**: Neste sistema foi verificado que durante a moagem desses componentes, o mais frágil é incorporado ao componente menos frágil, contrariando a suposição de Benjamin [33-34], que sugeriu que a MAE só era possível se houvesse pelo menos 15% de um componente dúctil para que a ligação fosse atingida, pois alegava que a soldagem a frio não ocorreria na ausência de partículas dúcteis. As partículas desse sistema quando assumem dimensões muito pequenas, se comportam de forma dúctil [8,33-34,46].

O $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ pode ser incluído no grupo das ligas dúctil-frágil, porém comportando-se como frágil-frágil, em função dos elementos que compõem esta fase.

3.2.3 Tipos de moinhos

Existem vários tipos de moinhos disponíveis, cada um com suas características específicas. Em Suryanarayana [8] é disponibilizado um comparativo entre os tipos de moinho de esferas, modelo planetário (FIG. 6a) e modelo atritor (FIG. 6b), quanto a eficiência do processo na redução do tamanho das partículas em função do tempo de moagem para o Diboreto de Titânio (TiB_2). Baseado nesta figura, infere-se que o moinho do tipo atritor é mais eficiente, pois exige menor tempo para obter o mesmo resultado que o planetário, neste caso.


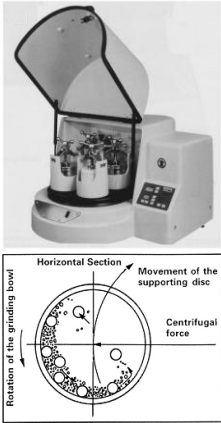
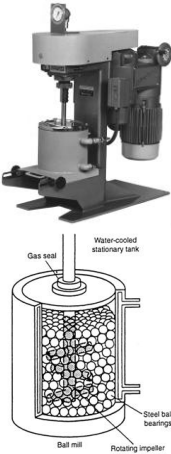
Figura 6 – Comparação do desempenho entre os moinhos planetário e atritor para o TiB_2 .



Fonte: SURYANARAYANA (2001) [8].

Entretanto, vale ressaltar, que a escolha do moinho deve ser feita com base nas características desejadas do material a ser obtido no final do processo de moagem, pois estes equipamentos se diferem em diversos aspectos que influenciam no resultado final do produto. Portanto, é incorreto afirmar que um moinho é mais eficiente que outro, sem considerar as particularidades dos materiais que serão moídos. No mesmo trabalho [8] são descritos os tipos mais comuns de moinhos, conforme Quadro 2.

Quadro 2 – Tipos de moinhos e suas características.

Tipos de moinho	Características	Maquinários / equipamentos / componentes
SPEX com agitadores	<p>Habitualmente utilizado em laboratórios de pesquisa científica. O meio de moagem é um frasco preso por braçadeiras, que ao ser agitado em movimentos de vai-e-vem – milhares de vezes por minuto, combinados com movimento em forma do símbolo de infinito ou 8, promovem o atrito entre o material, as esferas e as paredes do frasco. Possui excelente vedação, impedindo que o conteúdo extravase, sendo geralmente de carbeto de tungstênio, de zircônia, de aço inoxidável, de nitreto de silício, de ágata, ou ainda, de plástico.</p>	
Planetário	<p>Também comumente utilizado em laboratórios para obtenção de resultados em pesquisas científicas, o moinho de esferas, modelo planetário possui frascos, dispostos em um disco de suporte, sendo que enquanto os frascos giram em um sentido, – horário por exemplo – o disco gira no sentido contrário – anti-horário. Essa agitação em diferentes sentidos provém o atrito entre as esferas, as paredes do frasco e conteúdo a ser moído. São geralmente de ágata, de nitreto de silício, de zircônia, de aço cromo, de carbeto de tungstênio ou de plástico. Mesmo que a velocidade seja maior que nos moinhos SPEX, apresentam frequência de impactos menor em função de sua movimentação limitada.</p>	
Atritador	<p>Composto por um tambor contendo uma considerável quantidade de esferas, quando comparado aos demais. Possuem ainda uma haste com braços que promovem o agito das esferas, fazendo com que seja exercido sobre o material ambas as forças de impacto e cisalhamento. Um grande inconveniente deste tipo de moinho, ocorre quando a força centrífuga que atua sobre as esferas excede a gravidade, acarretando na fixação das esferas às paredes do tambor. A velocidade de moagem é muito mais baixa que a dos moinhos anteriores. Estão disponíveis em aço inoxidável, carbeto de silício, nitreto de silício, dióxido de zircônio, borracha, e ainda, poliuretano.</p>	

Fonte: Adaptado. SURYANARAYANA, C. (2001) [8].

Além dos diversos tipos de moinhos, existem algumas variáveis que interferem no resultado final do material moído. Essas variáveis serão apresentadas na seção seguinte (3.2.4).

3.2.4 Variáveis do processo

A MAE possui muitas variáveis que influenciam a qualidade do material final, mesmo aparentando ser uma técnica simples [16]. Na moagem vários parâmetros como o tempo, a velocidade, a temperatura, o diâmetro e o número de esferas, o volume do recipiente, a massa de amostra a ser moído e; a razão entre a massa das esferas / massa da amostra [8;37;41], estão intrinsicamente ligados ao resultado final do processo. Em Suryanarayana [8], são descritos cada um desses parâmetros e apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 – Variáveis do processo de MAE

Variáveis	Influências no processo
Tipo de moinho	Os moinhos se diferem em sua capacidade de moagem de material, velocidade de operação, capacidade para minimizar a contaminação do pó, entre outros. O tipo de moinho deve ser escolhido em função do material, a quantidade de pó, e a composição final requerida. Geralmente os moinhos dos tipos planetário e atritores são utilizados para produzir grandes quantidades de pó.
Frasco de moagem	O material do frasco de moagem deve ser o mesmo das esferas, caso contrário o impacto das esferas nas paredes do interior do recipiente podem causar microfissuras devido ao atrito, ocasionando o desprendimento de material e conseqüentemente contaminando a amostra. O formato geralmente cilíndrico, tem atendido as condições ideais de moagem.
Velocidade de moagem	O aumento da velocidade está ligado ao aumento da temperatura, o que pode ser interessante em alguns casos, mas nem tanto em outros, dependendo do material a ser submetido a moagem. Isto porque, temperaturas muito altas podem desencadear a decomposição de soluções indesejadas, e conseqüentemente, obtendo um resultado diferente do esperado. Além disso, em moinhos cuja velocidade de rotação é superior à gravidade, a moagem é interrompida em função da fixação das esferas às paredes internas dos recipientes.

Fonte: Adaptado. SURYANARAYANA, C. (2001) [8].

(continua)

Variáveis	Influências no processo
Tempo de moagem	O tempo de moagem é a variável mais importante, sendo geralmente escolhido um estado de equilíbrio entre fratura e soldagem de acordo com o material a ser moído. Os tempos de moagem dependem de vários fatores como por exemplo a temperatura de moagem, o tipo de moinho, a velocidade de moagem, a quantidade de material no interior do frasco, entre outros.
Esferas de moagem	O material das esferas de moagem deve possuir densidade elevada de modo que elas criem força de impacto suficiente sobre o pó. O ideal como fora mencionado, é que o recipiente de moagem e as esferas sejam do mesmo material a fim de evitar contaminação da amostra. A mistura final varia em função do tamanho das esferas, sendo que estas interferem na eficiência do processo. O uso de esferas de diferentes tamanhos é recomendado para embaralhar a trajetória dessas esferas, o que propicia o atrito entre elas, a amostra e as paredes internas do recipiente de moagem.
Razão: quantidade de esferas / material a ser moído	Habitualmente a proporção de 10:1 é a mais utilizada em moinhos do tipo SPEX, por exemplo. Entretanto, para moagens em moinhos de grande capacidade, como o atritor, a razão pode variar entre 50:1 ou até mesmo 100:1. Essa razão tem importante efeito sobre o tempo necessário para alcançar uma fase em particular. Uma razão maior, requer um tempo de moagem menor, uma vez que por conta do aumento no número de esferas, mais energia é transferida para as partículas.
Nível de preenchimento do frasco	O grau de enchimento do recipiente é um fator importante, pois um frasco cheio de esferas e/ou material a ser moído, dificulta o impacto entre os componentes do processo (esferas-material-paredes internas). Recomenda-se que seja deixado livre cerca de 50% do espaço do frasco, para permitir a livre movimentação das esferas e do material no interior do recipiente.
Atmosfera de moagem	A contaminação do material está diretamente ligada a atmosfera de moagem. O gás Argônio altamente puro é o ambiente mais comum para evitar oxidação do material. A oxidação também pode ser evitada ou minimizada, em um ambiente com a presença de Nitrogênio, sendo este elemento utilizado inclusive na forma líquida na intenção de impedir o aumento excessivo da temperatura durante o processo de moagem. Alguns pesquisadores tem conduzido a MAE em atmosfera controlada, com moinhos introduzidos dentro de <i>glove boxes</i> , cheias de Argônio. Em alguns casos, dependendo do material a ser moído, o tipo de atmosfera também afeta a natureza da fase final da amostra.
Agentes de controle de processo	A função dos agentes de controle de processo é impedir a aglomeração excessiva proveniente da soldagem das partículas durante o processo de moagem. O agente é adicionado ao pó no início do processo, sendo que a escolha do agente varia de acordo com o material a ser moído, para evitar contaminação da amostra.

Fonte: Adaptado. SURYANARAYANA, C. (2001) [8].

(continua)

Variáveis	Influências no processo
Temperatura de moagem	A temperatura de moagem também é um fator importante que varia em função da velocidade e tempo de moagem. Como mencionado, a temperatura pode ser controlada dependendo do material a ser moído, com a adição, por exemplo, de Nitrogênio líquido junto ao pó, evitando assim, o aumento excessivo da temperatura. Outro método, é a aplicação de impulso elétrico no frasco de moagem, provocando um aumento da temperatura no interior do recipiente.

Fonte: Adaptado. SURYANARAYANA, C. (2001) [8].

Como pode-se perceber, as variáveis do processo não são inteiramente autônomas, ou seja, muitas delas são dependentes umas das outras. Por exemplo, a velocidade com que a composição esfera-material-recipiente colide depende do tipo de moinho, do tamanho do recipiente de moagem, da razão entre massa das esferas por massa de material, do nível de enchimento do recipiente, etc. Essas variáveis quando não analisadas previamente, podem acarretar na contaminação do pó, prejudicando o resultado esperado. É possível minimizar e até mesmo evitar a contaminação dos pós durante a MAE pelo controle das variáveis anteriormente descritas no Quadro 3.

3.3 SÍNTESE DE MATERIAIS A BASE DE TELÚRIO POR MAE

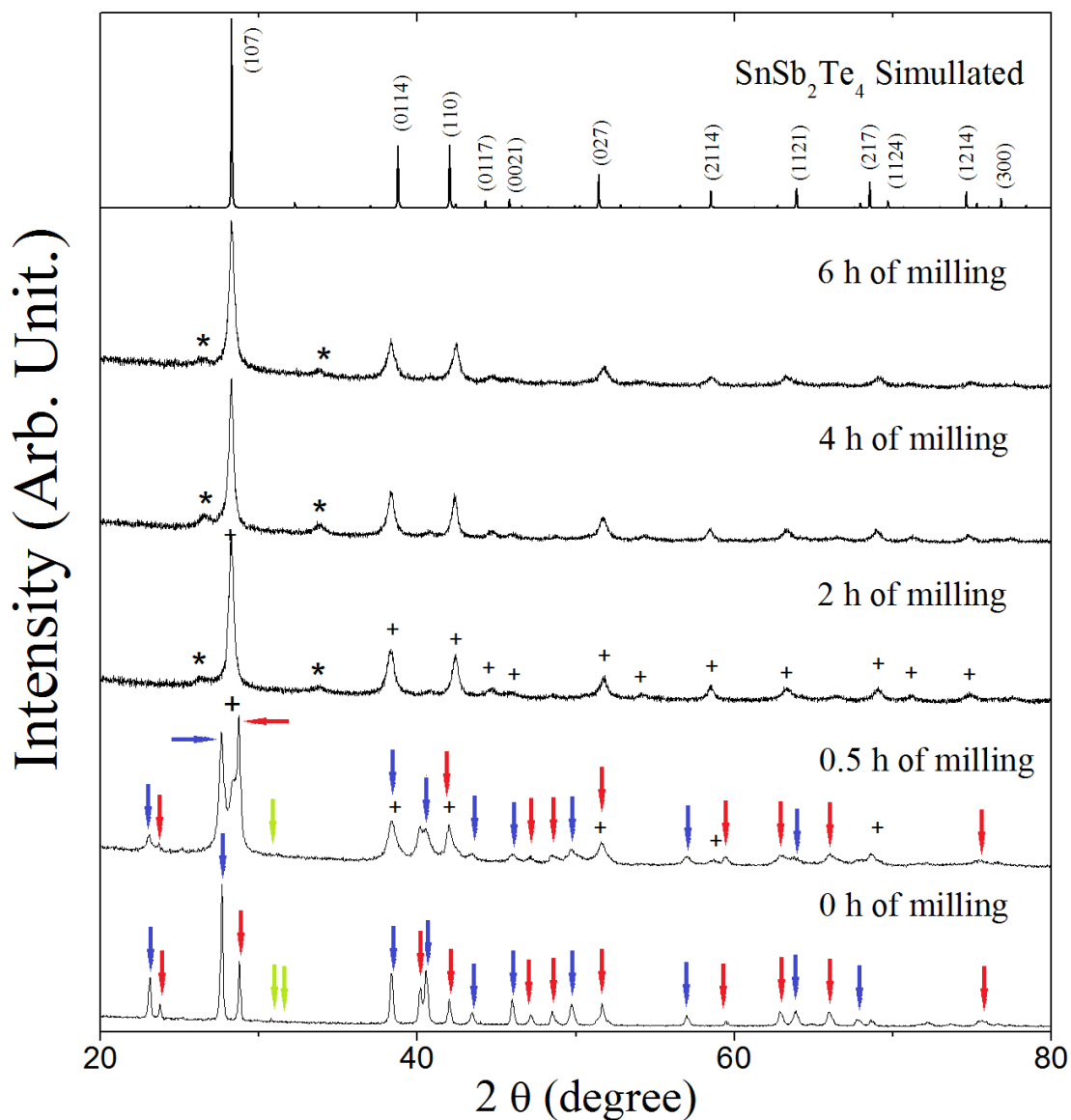
A moagem de alta energia tem sido utilizada recentemente para a produção de compostos ternários a base de telúrio tais como: $Pb_{0,65}Sn_{0,35}Te$ [47], $(Bi,Sb)_2Te_3$ [48], $YbSb_4Te_4$ [49], $CuGaTe_2$ [50] e $SnSb_2Te_4$ [17]. Em particular, nosso grupo demonstrou que a MAE é uma técnica extremamente versátil para a produção de pós policristalinos de composição $SnSb_2Te_4$, conforme estudo apresentado em [17].

A Figura 7 apresenta uma compilação de difratogramas de raios X para diferentes tempos de moagem do composto supramencionado. Nota-se que com apenas 2 horas de moagem o sistema começa a se formar, sendo completada a fase desejada com apenas 6 horas de processamento. Esta conclusão é baseada no fato que o difratograma de raios X após 6 horas de moagem é coincidente com o difratograma simulado para a referida fase. Este tempo de reação é bem inferior ao apresentado por reações no estado sólido, o que destaca a moagem de alta energia como uma técnica promissora para a produção destes compostos contendo elementos do grupo VIA.

Ainda na Figura 7 o difratograma simulado da fase de interesse, apresentado no topo, foi obtido pelos softwares *Pearson's Crystal Data* e *PowderCell*. Os asteriscos representam a presença da fase secundária SnO_2 . Sn, Sb e Te puros são indicados pelas setas verde, vermelha e azul, respectivamente [17].

Figura 7 – Evolução estrutural da mistura Sn-Sb-Te, na proporção SnSb_2Te_4 , para tempos de moagem iguais a 0, 0,5, 2, 4 e 6 h.

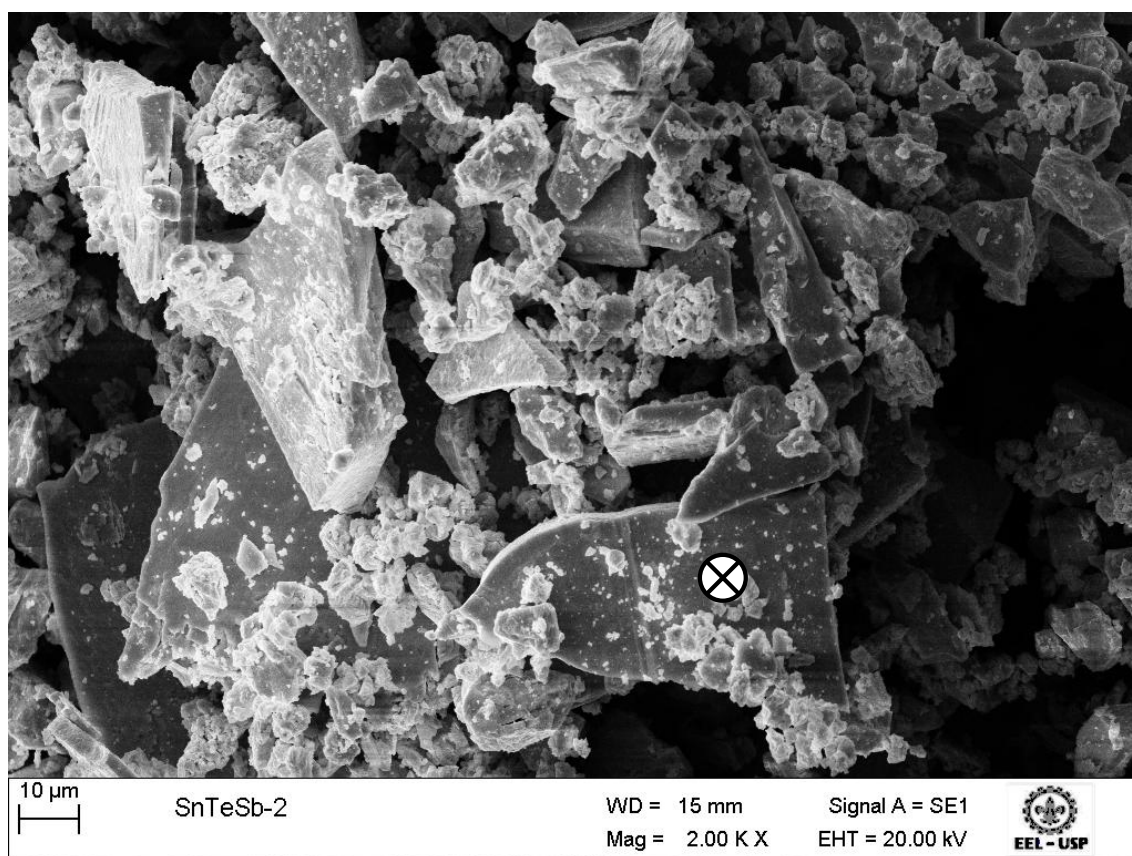
Setas: verde (Sn), vermelha (Sb), azul (Te). Asterisco: fase secundária SnO_2 .



Fonte: DA LUZ, M. S. et al (2015) [17].

Na Figura 8 é apresentada uma micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura com uma magnitude de 2.000 vezes. Nesta, observa-se a formação de microplaquetas. A composição estequiométrica desejada (1:2:4) destas microplaquetas, após 6 horas de moagem, foi confirmada por análise química de EDS (apresentada na Figura 9), realizada em diversas plaquetas como a indicada pelo símbolo ⊗. Os resultados confirmam que os pós após 6 horas de moagem possuíam composição igual a SnSb_2Te_4 (ver o inserto na Figura 9) [17]. Assim os autores concluíram que a moagem de alta energia é uma técnica eficiente na produção de amostras de composição SnSb_2Te_4 [17].

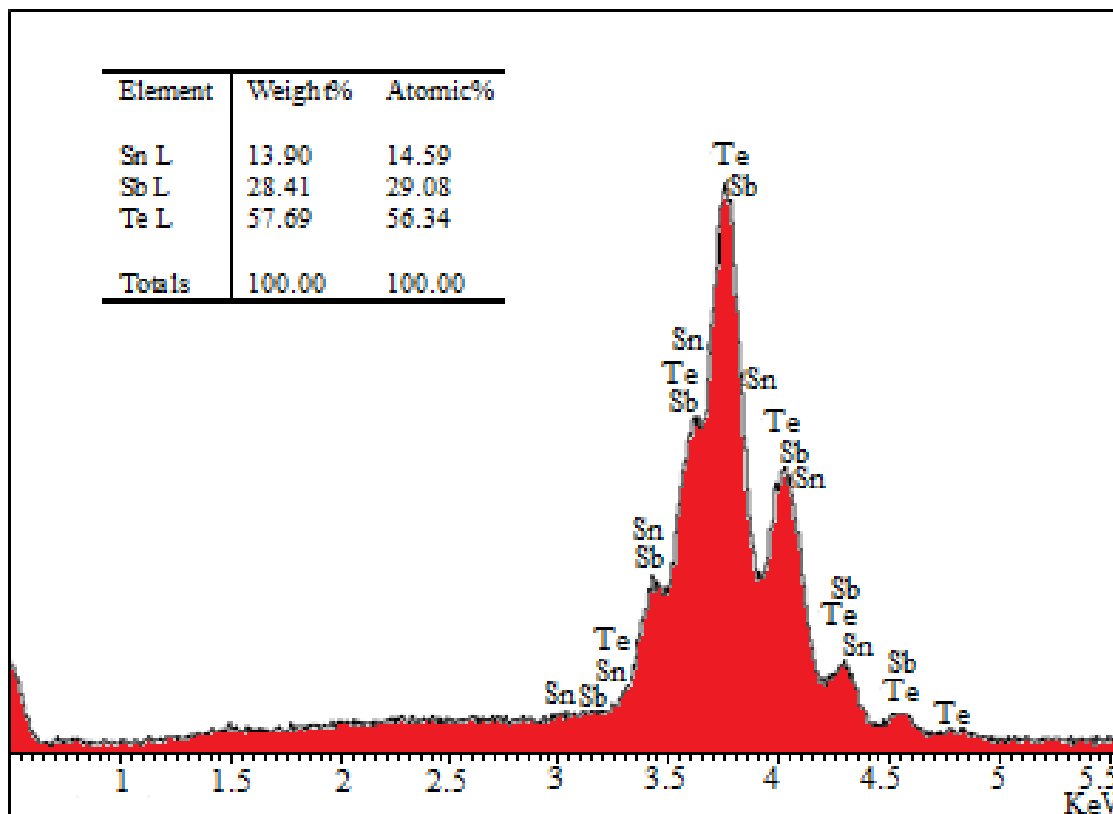
Figura 8 – Imagem MEV do pó moído por 6 horas em uma magnificação de 2.000x.



Fonte: DA LUZ, M. S. et al (2015) [17].

Figura 9 – Espectro EDS coletado no ponto marcado com o símbolo ⊗, mostrado na Figura 8.

O inserto apresenta o resultado quantitativo da análise de EDS [17].



Fonte: DA LUZ, M. S. et al (2015) [17].

Diante do exposto acima, surgiu a ideia de se utilizar a moagem de alta energia para a obtenção de fases semelhantes tais como o $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, o $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ e o $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, sendo esta última, objeto de estudo deste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados neste trabalho estão descritos a seguir:

- Balança eletrônica analítica da marca Shimadzu (AW-320);
- Moinho SPEX 8.000M – com frasco e esferas de carbeto de tungstênio;
 - Jarros de moagem – formato cilíndrico com capacidade de volume aproximado de 50cm³;
 - Esferas de moagem de 6mm de diâmetro.
- Difratômetro de raios X da marca Shimadzu (XRD 6.000). Escola de Engenharia de Lorena – USP;
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca LEO 1.450VP com um espectrômetro de energia dispersiva de Oxford (EDS). Escola de Engenharia de Lorena – USP.

4.2 REAGENTES

A seguir, estão listados os materiais de consumo utilizados na obtenção de amostras policristalinas de composição $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$:

- Pós de silício (Si), antimônio (Sb), e telúrio (Te) de altíssima pureza (~99,999%).

4.3 SOFTWARES

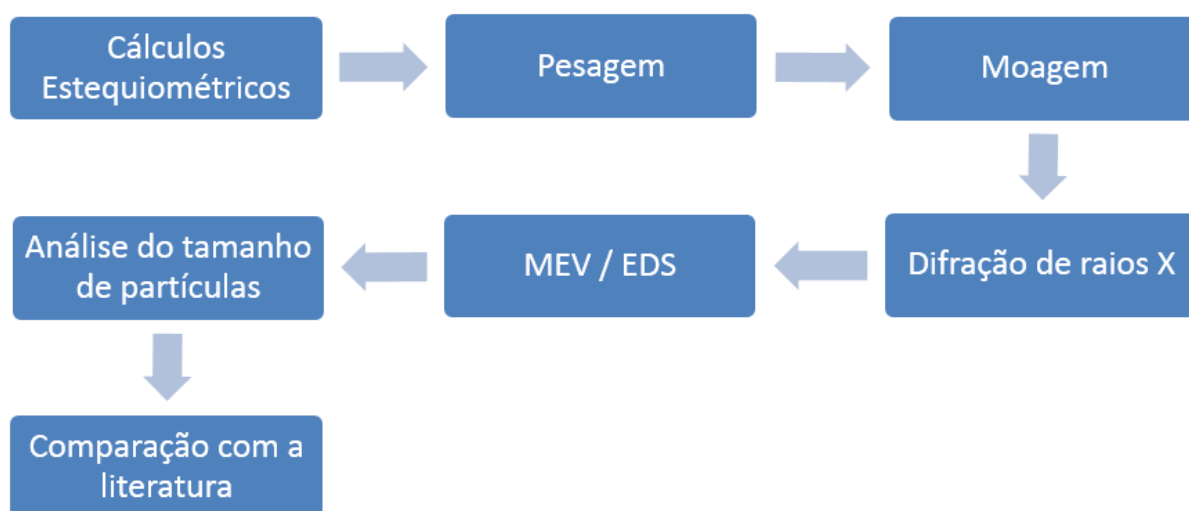
Os softwares utilizados para interpretação dos dados foram os seguintes:

- *Pearson's Crystal Data*;
- *PowderCell*;
- *OriginPro 8*;
- *ImageJ*.

4.4 METODOLOGIA

O fluxograma mostrado na Figura 10 apresenta resumidamente a metodologia adotada no procedimento experimental deste trabalho. Os difratogramas de raios X, as imagens obtidas pelo MEV e as análises químicas por EDS foram fornecidas pelo Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia da USP de Lorena das amostras moídas no Laboratório de Ciência dos Materiais do Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas (ICTE) da UFTM.

Figura 10 – Fluxograma com as etapas do procedimento experimental.



Fonte: Do autor (2016).

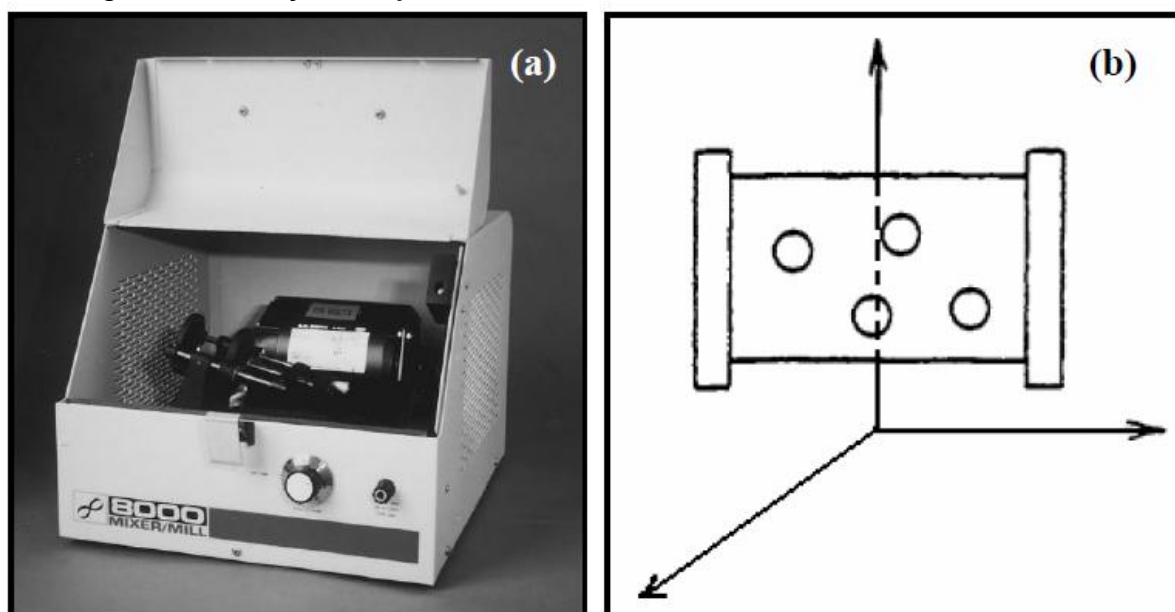
As matérias primas utilizadas para a obtenção das amostras foram os elementos em pó de Si, Sb e Te de alto grau de pureza (~99,999%). Primeiramente, foram realizados cálculos estequiométricos na razão 2:2:5 do Si, Sb e Te, respectivamente, sendo obtidos os seguintes valores: 0,0593g de Si, 0,2602g de Sb e 0,6803g de Te, para 1g de reagentes.

Para a pesagem, foi utilizada uma balança eletrônica analítica. O material pesado na estequiometria desejada foi introduzido no frasco de moagem (em WC) juntamente com as esferas do mesmo material do jarro. O material do jarro de moagem em carbetto de tungstênio foi escolhido, pois libera pouco ou quase nenhum material no meio de moagem, minimizando impurezas ao material a ser moído, evitando inclusive a contaminação do meio.

Para a moagem, foi utilizado o moinho modelo 8.000M da marca SPEX como o mostrado na Figura 11. Esses moinhos se movem nas três direções (x , y e z) com alta frequência, envolvendo principalmente choques de impacto frontal. A cada agitação as esferas colidem com a amostra e as paredes internas do recipiente, misturando, moendo a amostra e fornecendo energia necessária para que ocorra a reação de formação das fases de interesse.

Todo o processo foi realizado em atmosfera ambiente. Para evitar um aquecimento excessivo do frasco, e conseqüentemente do material em seu interior, os experimentos foram submetidos a períodos de 60 minutos de moagem seguidos de 5 minutos em repouso.

Figura 11 – (a) Moinho do tipo SPEX e (b) esquema da movimentação do recipiente de moagem nas direções x , y e z .



Fonte: Adaptado. SURYANARAYANA, C. (2001) [8].

No processo de moagem, foram determinados valores para as seguintes variáveis:

1. Razão esfera/pó: 5/1;
2. Tempos de moagem: 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas;
3. Formato do jarro de moagem: cilíndrico com capacidade de volume aproximado de 50cm^3 ;

4. Atmosfera de moagem: ambiente.

A evolução estrutural das fases foi estudada através da difração de raios X, MEV e EDS.

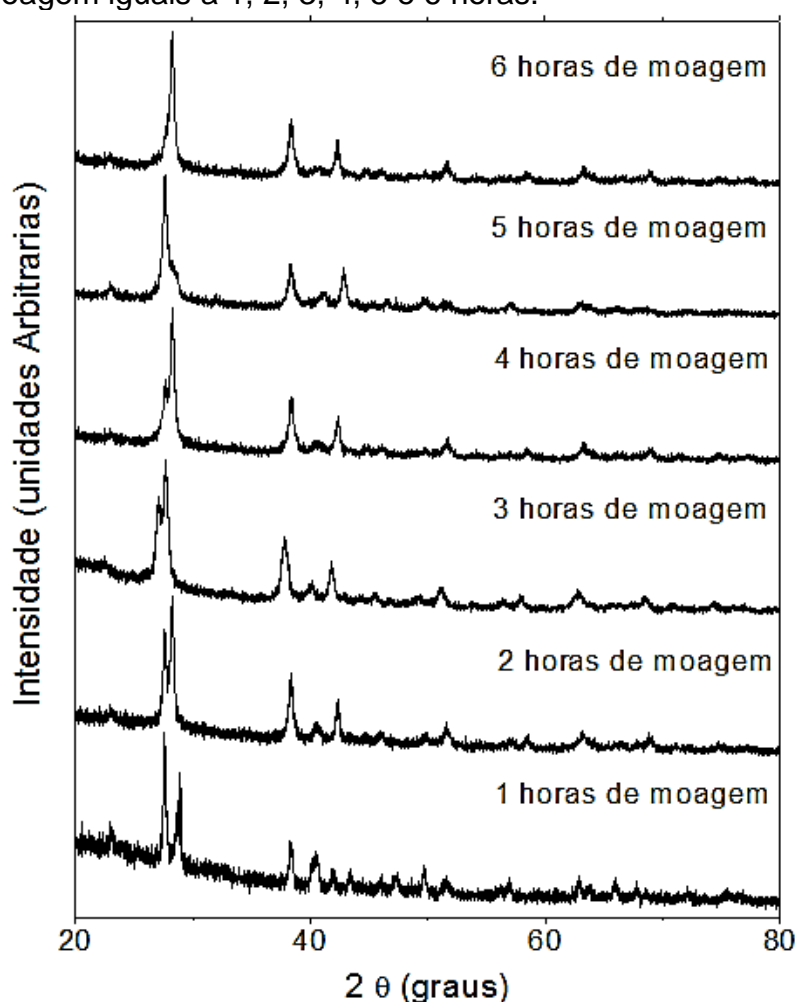
Finalmente, para a interpretação dos dados obtidos pelo procedimento experimental, foram utilizados os seguintes softwares, e com os seguintes objetivos:

- *Pearson's Crystal Data*: possui um banco de dados sobre cristalografia, o que inclui parâmetros de rede e difratogramas simulados;
- *PowderCell*: possibilita a manipulação dos parâmetros da rede cristalina e fornece difratogramas simulados dos parâmetros informados;
- *OriginPro 8*: *software* para a construção de gráficos;
- *ImageJ*: utilizado para aferir o tamanho das partículas, a partir das imagens do microscópio eletrônico de varredura.

5 RESULTADOS, ANÁLISES E DISCUSSÃO

A Figura 12 apresenta uma coletânea de difratogramas de raios X para a composição Si-Sb-Te em diversos tempos de moagem (variando de 1 hora até 6 horas). Observa-se que a formação da fase $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ com estrutura hexagonal $P-32/m1$ se inicia com apenas 2 horas de moagem, alcançando a fase de interesse desejada com o tempo de processamento igual a 6 horas de moagem.

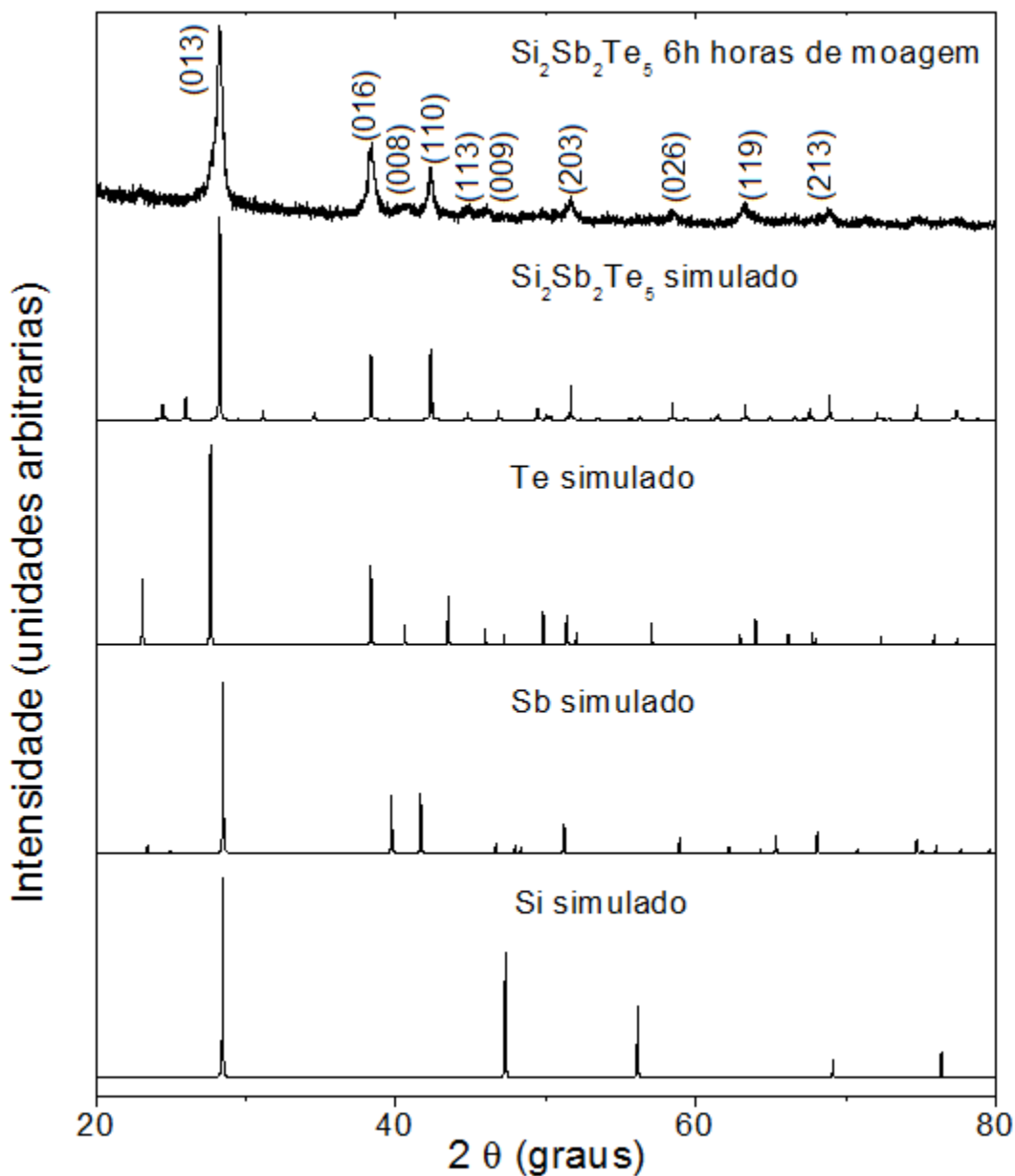
Figura 12 – Evolução estrutural da mistura Si-Sb-Te, na estequiometria $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, para tempos de moagem iguais a 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas.



Fonte: Do autor (2016).

Corroborando com a afirmação acima, a Figura 13 mostra o difratograma da amostra moída por 6 horas e também um difratograma simulado (com o auxílio dos softwares *Pearson's Crystal Data* e *PowderCell*) para a fase de interesse.

Figura 13 – Difratogramas de raios X para o composto $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ após 6 horas de moagem e simulado da fase de interesse.



Fonte: Do autor (2016).

A simulação dos difratogramas de raios X para o composto $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ foi realizada seguindo os parâmetros estruturais apresentados na Tabela 2, utilizando-se o software *PowderCell* [51].

Utilizando os parâmetros do composto $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, conforme apresentados na Tabela 1, os parâmetros estruturais que constam na Tabela 2 [52], foram determinados, substituindo o Ge por Si, considerando a solubilidade completa do Si

no sítio do Ge, uma vez que o Silício e o Germânio estão na mesma coluna da tabela periódica [22,28].

Tabela 1 – Parâmetros da estrutura cristalina para o $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ o qual cristaliza em uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P-32/m1$ (164), com parâmetros de rede iguais a $a = 4,2247 \text{ \AA}$ e $c = 17,24 \text{ \AA}$.

Átomo	Posições Wyckoff (ocupação)	Parâmetros de rede		
		X	Y	Z
Te (1)	1a (1)	0,00	0,00	0,00
Ge (1)	2d (0,54)	0,3333	0,6667	0,8942
Sb (1)	2d (0,46)	0,3333	0,6667	0,8942
Te (2)	2d (1)	0,3333	0,6667	0,2067
Ge (2)	2c (0,54)	0,00	0,00	0,6722
Sb (2)	2c (0,46)	0,00	0,00	0,6722
Te (3)	2d (1)	0,3333	0,6667	0,5824

Fonte: Do autor (2016).

Tabela 2 – Parâmetros da estrutura cristalina para o $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ o qual cristaliza em uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P-32/m1$ (164), com parâmetros de rede iguais a $a = 4,2674 \text{ \AA}$ e $c = 18,20 \text{ \AA}$.

Átomo	Posições Wyckoff (ocupação)	Parâmetros de rede		
		X	Y	Z
Te (1)	1a (1)	0,00	0,00	0,00
Si (1)	2d (0,55)	0,3333	0,6667	0,8938
Sb (1)	2d (0,45)	0,3333	0,6667	0,8938
Te (2)	2d (1)	0,3333	0,6667	0,2068
Si (2)	2c (0,55)	0,00	0,00	0,6727
Sb (2)	2c (0,45)	0,00	0,00	0,6727
Te (3)	2d (1)	0,3333	0,6667	0,5829

Fonte: Do autor (2016).

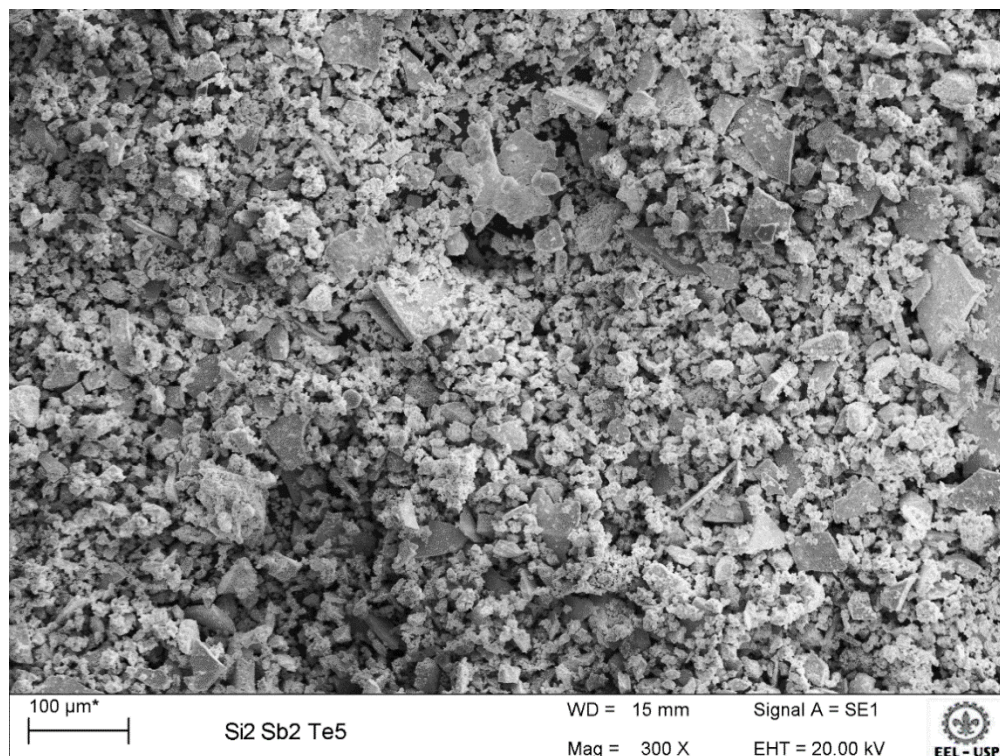
Analisando a Figura 13, percebe-se que há uma estreita relação entre os difratogramas de raios X simulado e experimental, o que sinaliza para a formação da fase de interesse. A Figura 13 também apresenta difratogramas de raios X simulados para os reagentes Si, Sb e Te puros, simulados pelo mesmo *software*.

Somente pela análise dos difratogramas de raios X, não é possível afirmar que houve a formação da fase de interesse. Então, para confirmar se o objetivo inicial deste trabalho que era obter amostras policristalinas do sistema $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ foi alcançado, as amostras foram submetidas a análise por MEV, conforme Figuras 14 e 15, e EDS, conforme Figura 16 e Tabela 3 para o pó moído por 6 horas.

A Figura 14 apresenta uma micrografia realizada em microscópio eletrônico de varredura com um aumento de 300 vezes, mostrando um panorama geral do pó, após 6 horas de moagem. Pode-se observar uma ampla distribuição de tamanhos de partículas e também a formação de microplaquetas, como o observado para o composto SnSb_2Te_4 [17]. Maiores detalhes são apresentados na Figura 15, para um aumento de 1.000 vezes.

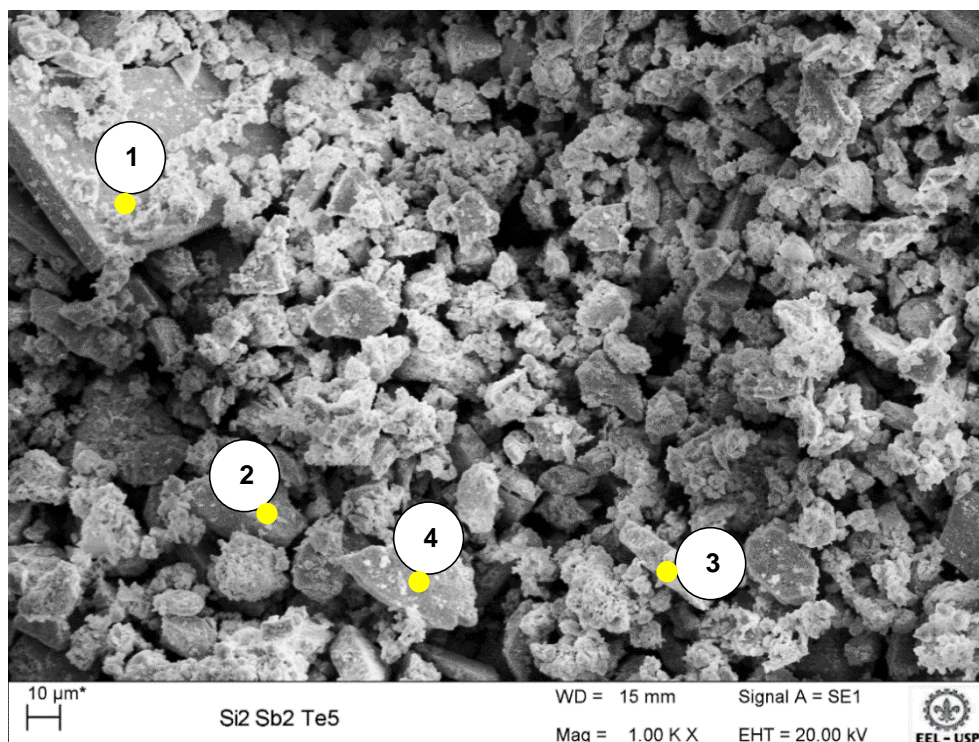
O resultado destas análises por EDS estão apresentados na Figura 16 e na Tabela 3, que mostram os espectros de EDS e também a análise quantitativa realizada dessas partículas. Os resultados apontam que as partículas analisadas possuem a composição desejada, ou seja, o $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Diante disso, infere-se que o processo de moagem de alta energia é uma técnica promissora e inovadora para a produção de pós de composição $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Figura 14 – Imagem MEV do pó moído por 6 horas em uma magnificação de 300x.



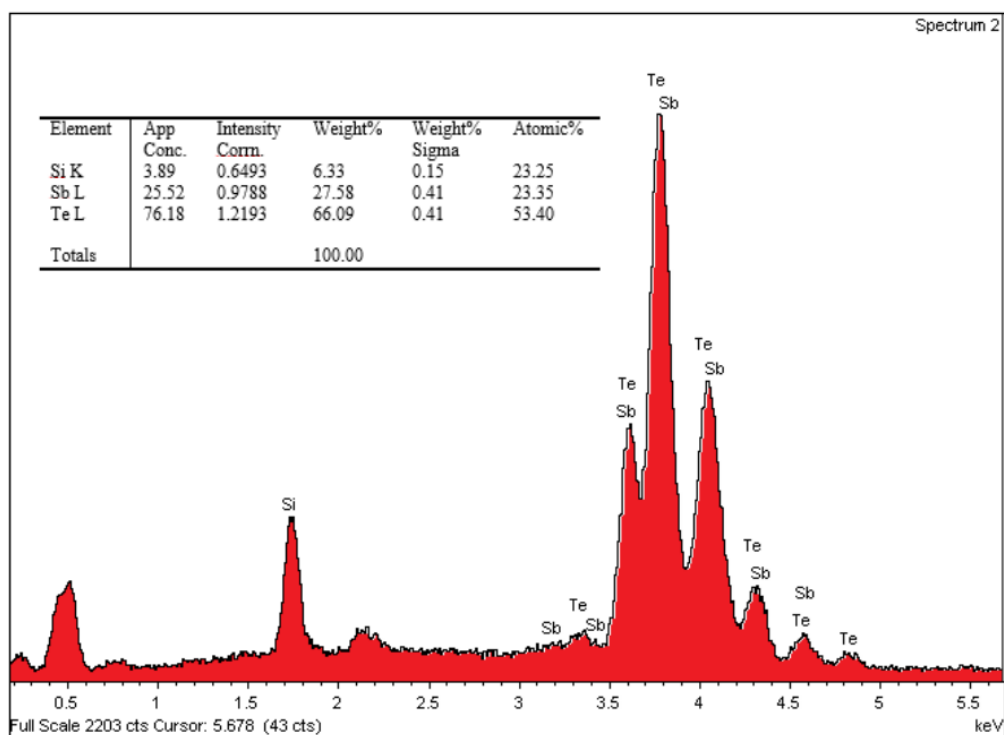
Fonte: Do autor (2016).

Figura 15 – Imagem MEV do pó moído por 6 horas em uma magnificação de 1.000x.



Fonte: Do autor (2016).

Figura 16 – Espectro EDS coletados no ponto 1, mostrado na Figura 15. O inserto apresenta o resultado quantitativo da análise de EDS.



Fonte: Do autor (2016).

Tabela 3 – Resultados da análise química por EDS coletados das partículas 2, 3 e 4.

Elemento	% atômica		
	Partícula 2	Partícula 3	Partícula 4
Si	24,90	23,35	23,83
Sb	22,16	22,60	22,76
Te	52,95	54,05	53,40

Fonte: Do autor (2016).

Em função dos resultados apresentados pelo EDS, que comprovaram a formação da fase desejada das amostras moídas em atmosfera ambiente, tornou-se desnecessária a moagem de outras amostras do mesmo material em atmosfera controlada, uma vez que não houve oxidação do material (nem a contaminação da amostra) e nem tão pouco a necessidade do uso de agentes de controle de processo.

Uma estimativa do tamanho médio das partículas de $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ após a moagem, foi determinada pelo *software ImageJ*. Neste programa os arquivos aceitos em formatos TIFF, GIF, JPEG, PNG, BMP, DICOM e FITS, são submetidas a um tratamento na imagem, normalmente admitindo uma configuração binária de cores (o que se pretende analisar em preto com um fundo branco). [53-54].

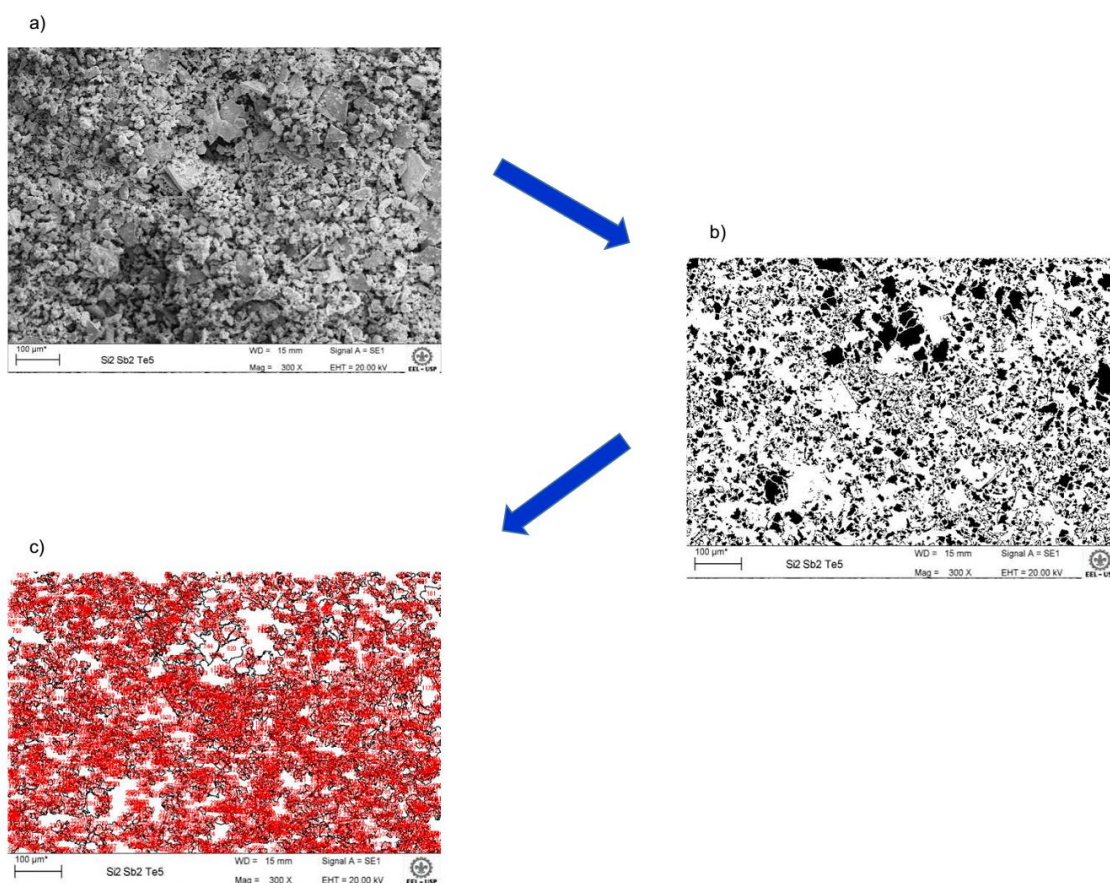
Neste trabalho foram utilizadas as imagens em formatos TIFF e JPEG. O *ImageJ* disponibiliza algumas funções como a manipulação do contraste e da nitidez da imagem, a aferição de distâncias entre objetos, o cálculo de áreas e perímetros, entre outros atributos, de seleções previamente definidas pelo usuário. [54-56].

A Figura 17 mostra a evolução de tal processamento: em (a) a imagem obtida em Microscópio Eletrônico de Varredura das partículas de $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, moídas por um período de 6 horas, em (b) observa-se a mesma imagem, desta vez em preto e branco (configuração binária, previamente citada), e em (c) a aferição do tamanho das partículas (em preto).

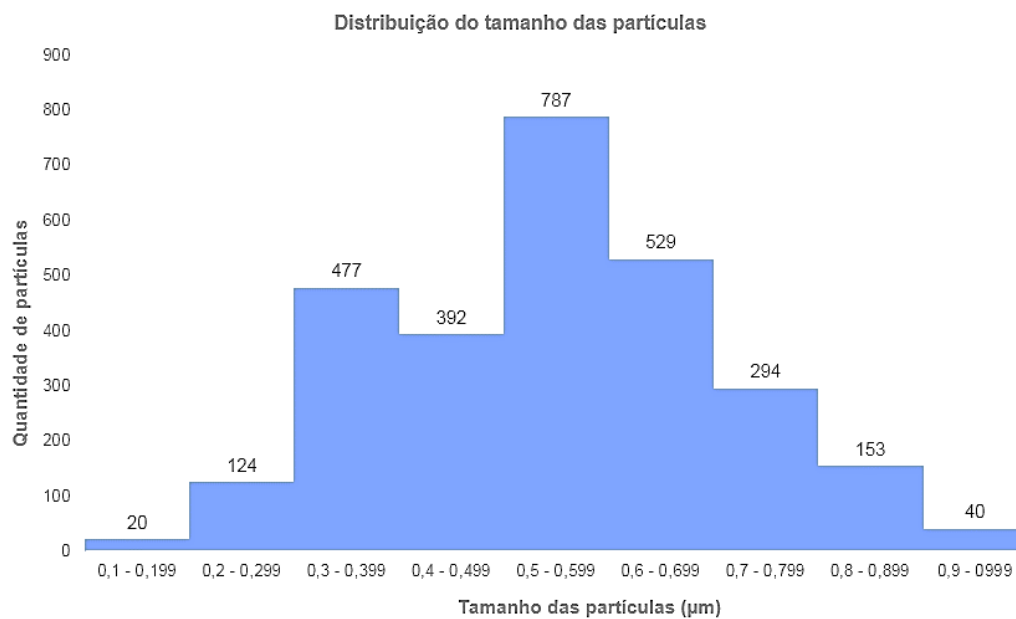
Após o processamento da imagem, o *software* gera uma planilha em formato *.xls (Microsoft Excel)*, com uma série de informações obtidas a partir da “análise de partículas”; sendo este último, um comando do próprio programa que deve ser acionado seguido ao término do tratamento da imagem. Entre as informações geradas pelo *ImageJ*, destacam-se: o número de partículas analisadas, a média do tamanho das partículas e o desvio padrão.

O tamanho médio das partículas de $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, aferido pelo *ImageJ* foi de aproximadamente $0,542807\mu\text{m} \pm 0,161021\mu\text{m}$ (desvio padrão). Foram analisadas 2.816 (duas mil, oitocentos e dezesseis) partículas, da amostra moída por 6 horas. A Figura 18 mostrado, apresenta a distribuição do tamanho x quantidade das partículas analisadas.

Figura 17 – Tratamento de imagens no ImageJ.



Fonte: Do autor (2016).

Figura 18 – Distribuição do tamanho das partículas de $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Fonte: Do autor (2016).

6 CONCLUSÃO

1. A substituição do elemento Germânio pelo elemento Silício no *software PowderCell* deu origem a um Difratoograma de Raios X muito similar ao comparado com o difratograma da amostra moída por apenas 6 horas em moinho do tipo SPEX com agitadores.
2. As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram uma variedade no tamanho das partículas dos pós de $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ moídos, incluindo a presença de microplaquetas.
3. O tamanho médio das partículas da fase de interesse, determinado por *software* específico, das imagens obtidas por MEV, foi de aproximadamente $0,542807\mu\text{m} \pm 0,161021\mu\text{m}$ (desvio padrão). Foram analisadas 2.816 (duas mil, oitocentos e dezesseis) partículas.
4. As análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva mostraram que a estequiometria da liga SST na razão 2:2:5 respectivamente foi alcançada após 6 horas de moagem.
5. Em função dos resultados apresentados pelos EDS, que comprovaram a formação da fase desejada das amostras moídas em atmosfera ambiente, tornou-se desnecessária a moagem de outras amostras do mesmo material em atmosfera controlada.
6. A técnica de moagem de alta energia pode ser utilizada para a obtenção de amostras policristalinas do sistema $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, a partir de pós de Si, Sb e Te.

REFERÊNCIAS

- [1] CALLISTER JÚNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 8ª ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2010.
- [2] _____. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- [3] AYOMAN, E.; HOSSEINI, S. G. Synthesis of CuO nanopowders by high-energy ball milling method and investigation of their catalytic activity on thermal decomposition of ammonium perchlorate particles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, p. 1213-1224, out. 2015.
- [4] CHEBLI, A. et al. Synthesis and characterization of high-energy ball-milled nanostructured Fe₂₅Se₇₅. **Journal of the Minerals, Metals and Materials Society**, v. 68, p. 351-361, jan. 2016.
- [5] BEZ, R. et al. Comparative study of nanoparticles Fe_{100-x}Co_x alloy synthesized by high-energy ball milling and by polyol process. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, p. 3439-3445, out. 2015.
- [6] KAYA, M. Effects of size reduction on the magnetic and magnetocaloric properties of NdMn₂Ge₂ nanoparticles prepared by high-energy ball milling. **Physica Status Solidi (B)**, v. 252, p. 192-197, jan. 2015.
- [7] MANZATO, L. et al. Synthesis of nanostructured SnO and SnO₂ by high-energy milling of Sn powder with stearic acid. **Journal of Materials Research**, v. 29, p. 84-89, jan. 2014.
- [8] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, jan. 2001.
- [9] BESSON, R. et al. Mechanisms of formation of Al₄Cu₉ during mechanical alloying: an experimental study. **Acta Materialia**, v. 87, p. 216-224, abr. 2015.
- [10] AL-AQEELI, N.; HUSSEIN, M. A.; SURYANARAYANA, C. Phase evolution during high-energy ball milling of immiscible Nb-Zr alloys. **Advanced Powder Technology**, v. 26, p. 385-391, mar. 2015.
- [11] SHAO, H. et al. High density of shear band and enhanced free volume induced in Zr₇₀Cu₂₀Ni₁₀ metallic glass by high-energy ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 548, p. 77-81, jan. 2013.
- [12] TAN, Z. et al. Alloying evolution and stability of Al₆₅Cu₂₀Ti₁₅ during process of amorphisation by high-energy ball milling. **Powder Metallurgy**, vol 55, p. 361-367, dez. 2012.
- [13] DA LUZ, M. S. et al. Synthesis of HgPb₂ assisted by high-energy ball milling. **Materials Research Innovations**, v. 19, p. 129-132, fev. 2015.

- [14] DARSONO, N. et. al. Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting oxide by high-energy milling. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, p. 2259-2266, out. 2015.
- [15] CHEN, Y. et. al. Preparation of Nb_3Al by high-energy ball milling and superconductivity. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 507, jan. 2014.
- [16] TORRES, C.S; SHAEFFER, L. Efeito da moagem de alta energia na morfologia e compressibilidade do composto WC-Ni. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1, p. 88-95, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1517-70762010000100011&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 20, Set. 2015.
- [17] DA LUZ, M. S. et. al. Synthesis of SnSb_2Te_4 microplatelets by high-energy ball milling. **Materials Research**, v. 18, p. 953-956, set-out. 2015.
- [18] SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6ª ed. São Paulo: Pearson, 2008.
- [19] DIEGUES, A. C.; ROSELINO; J. E. Dinâmica concorrencial e inovação em atividades de alta tecnologia: uma análise das indústrias de equipamentos de informática e semicondutores. **Gestão & Produção**, São Carlos, v. 19, n. 3, p. 481-492, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-530X2012000300004&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 22, Set. 2015.
- [20] MARTINOTTO, A. L. **Efeitos da aplicação de altas pressões sobre materiais termoelétricos com estrutura de escuterudita**. 2012. 103 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [21] KIM, K. S.; LEE, J.; CHO, I. H. Highly scalable vertical channel phase change random access memory. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, p. 14-22, maio. 2011.
- [22] SA, B. et al. Phase stability and electronic structure of $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change material. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, p. 1165-1167, set. 2010.
- [23] XUELAI, L. et al. Local atomic structure in molten $\text{Si}_3\text{Sb}_2\text{Te}_3$ phase change material. **Solid State Communications**, v. 152, p. 100-103, abr. 2012.
- [24] ZHANG, T. et al. Comparison of the crystallization of Ge-Sb-Te and Si-Sb-Te in a constant-temperature annealing process. **Scripta Materialia**, v. 58, p. 977–980, jun. 2008.
- [25] WUTTIG, M.; YAMADA, N. Phase-change materials for rewriteable data storage. **Nature Material**, v. 6, p. 824-832, dez. 2007.

- [26] FANG, L. W. et al. Dependence of the properties of phase change random access memory on nitrogen doping concentration in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. **Journal of Applied Physics**, v. 107, p. 1-5, jun. 2010.
- [27] ZHANG, T. et al. Investigation of phase change $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ material and its application in chalcogenide random access memory. **Solid-State Electronics**, v. 51, p. 950-954, out. 2007.
- [28] ZHIMEI, S.; ZHOU, J.; AHUJA, R. Structure of phase change materials for data storage. **Physical Review Letters**, v. 46, p. 50-55, fev. 2006.
- [29] ZHANG, T. et al. Investigation of electron beam induced phase change in $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ material. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 90, p. 451-455, mar. 2008.
- [30] LIU, Y. et al. Fabrication, constructions and electrical property of $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ electrical probe storage system. **Microsystem Technologies**, v. 15, p. 1389-1393, jul. 2009.
- [31] LIU, Y. et al. The construction of $\text{Si}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ electrical probe storage based on UV nanoimprint lithography. **Nanotechnology**, v. 20, p. 1-5, out. 2009.
- [32] RAO, F. et al. Si–Sb–Te materials for phase change memory applications. **Nanotechnology**, v. 22, p. 1-5, dez. 2011.
- [33] BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. **Scientific American**, v. 234, n. 5, p. 40–48, fev. 1976.
- [34] BENJAMIN, J. S. New materials by mechanical alloying techniques. In: ARZT, E.; SCHULTZ, L. **Crystal Research and Technology**. Alemanha: Oberursel, 1989. v. 25 p. 3-18.
- [35] IKHWAN, M. K. et. al. Yttrium Aluminum Monoclinic (YAM) synthesized by high-energy ball milling. **International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences**, v. 2, p. 85–90, jan. 2014.
- [36] ITURBE-GARCÍA, J. L.; GARCÍA-NÚÑEZ, M. R.; LÓPEZ-MUÑOZ, B. E. Synthesis of the Mg_2Ni alloy prepared by mechanical alloying using a high-energy ball mill. **Journal of the Mexican Chemical Society**, México, v. 121, p. 46-50, mar. 2010.
- [37] LEONEL, E. C. et al. Effect of high-energy ball milling in the structural and textural properties of kaolinite. **Cerâmica**, São Paulo, v. 60, n. 354, p. 267-272, Junho 2014. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132014000200016&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 20, Set. 2015.

- [38] MILHEIRO, F. A. C. **Produção e caracterização de pós compósitos nanoestruturados do metal duro WC-10Co por moagem de alta energia**. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2006.
- [39] RAMEZANI, M.; NEITZERT, T. Mechanical milling of aluminum powder using planetary ball milling process. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 55, p. 790–798, dez. 2012.
- [40] SHARBATI, M.; KASHANI-BOZORG, S. F. Evolution of nanocrystalline structures using high-energy ball milling of quaternary $Mg_{1.75}Nb_{0.125}Co_{0.125}Ni$ and binary Mg_2Ni . **Acta Physica Polonica A**, v. 121, p. 211–213, jan. 2012.
- [41] SURYANARAYANA, C; IVANOV, E.; BOLDYREV, V. V. The science and technology of mechanical alloying. **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, p. 151-158, maio 2001.
- [42] ĆOSOVIĆ, V. et al. Microstructure refinement and physical properties of Ag-SnO₂ based contact materials prepared by high-energy ball milling. **Science of Sintering**, v. 45, p. 173-180, maio-ago. 2013.
- [43] GOVENDER, G. et al. Evaluation of HEBM mechanical alloying of Al₂O₃–356/7075 powder mixture. **Open Journal of Composite Materials**, v. 2, p. 48-53, abr. 2012.
- [44] ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Material Science**, v. 49, p. 537-560, jul. 2004.
- [45] KOCH, C. C. Materials synthesis by mechanical alloying. **Annual Review of Materials Research**, v. 19, p. 121–143, ago. 1989.
- [46] YADAV, T. P.; YADAV, R. M.; SINGH, D. P. Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 3, p. 22-48, jun. 2012.
- [47] BOUAD, N. et al. Mechanical alloying of a thermoelectric alloy: $Pb_{0.65}Sn_{0.35}Te$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 221-226, jan. 2004.
- [48] SON, J. H. et al. Effect of ball milling time on the thermoelectric properties of p-type (Bi,Sb)₂Te₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 566, p. 168-174, jul. 2013.
- [49] GULOY, A. S. Synthesis and thermoelectric properties of $YbSb_2Te_4$. **Physica Status Solidi (RRL)**, v. 1, p. 265-267, nov. 2007.
- [50] KUMAGAI, M. et al. Effect of ball-milling conditions on thermoelectric properties of polycrystalline $CuGaTe_2$. **Materials Transactions**, v. 55, p. 1215-1218, jul. 2014.

- [51] POWDER CELL – A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting x-ray powder patterns. Por: Kraus, W.; Nolze, G. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, p. 301-303, parte 3, jun. 1996.
- [52] MATSUNAGA, T.; YAMADA, N.; KUBOTA, Y. Structures of stable and metastable $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, an intermetallic compound in GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary systems. **Acta Crystallographica B**, v. 60, p. 685-691, dez. 2004.
- [53] KUMARA, G. H. A. J. J.; HAYANO, K.; OGIWARA, K. Image analysis techniques on evaluation of particle size distribution of gravel. **International Journal of GEOMATE**, v. 3, p. 290-297, set. 2012.
- [54] FERREIRA, T.; RASBAND, W. **ImageJ user guide**. Canadá. Outubro, 2012. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>>. Acesso em 22, Abr. 2016.
- [55] HANNICKEL, A. et al. Image J como ferramenta para medida da área de partículas de magnetita em três escalas nanométricas. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 4, p. 16-26, dez. 2002.
- [56] MARCOMINI, R. F.; SOUZA, D. M. P. F. Microstructural characterization of ceramic materials using the image digital processing software Image J. **Cerâmica**, v. 57, n. 341, p. 100-105, mar. 2011.